



Masterarbeit

**Charakterisierung und Einfluss der rheologischen  
Eigenschaften auf die Schaummorphologie physikalisch  
geschäumter Polyethylenmaterialformulierungen**

verfasst von

Anna Uray



Vorstand: Univ.-Prof. Dr. Clemens Holzer

Leoben, September 2014

## Eidesstattliche Erklärung

---

### Eidesstattliche Erklärung

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

---

Datum

---

Unterschrift

### Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Clemens Holzer und Mag. Martin Payer, die mir die Möglichkeit geboten haben, meine Masterarbeit am Polymer Competence Center Leoben in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung durchzuführen.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Clemens Holzer für die Begutachtung, Korrektur und Durchsicht meiner Masterarbeit.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dipl.-Ing. Dr.mont. Bernd Geißler für die Betreuung und Unterstützung während meiner Masterarbeit.

Mein Dank gilt auch meiner Familie und meinen Freunden, die mich während dieser Zeit begleitet haben. Allen voran meinen Eltern, die mir dieses Studium erst ermöglicht haben.

### Kurzfassung

Durch das Schäumen von Kunststoffen können neben einer Gewichts- und Kostenreduktion auch einzigartige Produkteigenschaften realisiert werden. Um diese Eigenschaften zu erreichen, ist es wichtig den Nukleierungsmechanismus bestmöglich zu verstehen und dadurch die Nukleierungsrate gezielt beeinflussen zu können. Neue Erkenntnisse im Bereich der Nukleierungstheorie haben gezeigt, dass eingebrachte Deformationen, wie Scherung und Dehnung der Polymerschmelze, zu einer Erhöhung der Nukleierungsrate führen. Wesentlich ist dabei, dass diese Deformationen je nach Materialeigenschaften mehr oder weniger schnell relaxieren. Die Geschwindigkeit, mit der die Deformationen relaxieren, wird dabei durch die viskoelastischen Eigenschaften der Polymerschmelze bestimmt. Basierend darauf, war es das Ziel dieser Arbeit herauszufinden, inwieweit sich das Relaxationsverhalten bzw. die Relaxationszeit der Polymerschmelze auf die Schaummorphologie (mittlerer Zelldurchmesser, mittlere Zelldichte und Dichte) auswirkt. Um die rheologischen Eigenschaften über einen weiten Bereich zu variieren, wurden Materialformulierungen mit unterschiedlichen Anteilen von zwei Polymeren (ein verzweigtes und ein lineares Polyethylen) verwendet. Anhand einer Literaturrecherche wurden verschiedene Methoden gefunden, welche es ermöglichen das viskoelastische Verhalten der Schmelze zu bestimmen. Die rheologischen Untersuchungen haben gezeigt, dass sich der Kriech- und Entspannungstest am besten für die Bestimmung der Relaxationszeit eignet. Im nächsten Schritt wurden die Materialformulierungen mit drei verschiedenen Runddüsen geschäumt. Schon bei den Schäumversuchen hat sich gezeigt, dass das viskoelastische Verhalten der Polymerschmelze einen erheblichen Einfluss besitzt. Bei zwei Düsen kam es aufgrund der Geometrien und der damit verbundenen Strömungsbedingungen mit steigendem elastischem Anteil zu Fließinstabilitäten. Im letzten Schritt wurden die ermittelten Materialparameter mit den tatsächlichen Schaummorphologien verglichen. Die Untersuchungen ergaben, dass das viskoelastische Verhalten einen deutlichen Einfluss auf die Schaummorphologie besitzt. Es konnte dabei gezeigt werden, dass die Erhöhung der Relaxationszeit zu einem weitestgehend linearen Anstieg der Zelldichte führt. Begrenzt wird dies jedoch nach oben hin durch das Auftreten von Fließinstabilitäten in Folge der nicht ausreichend relaxierten Deformationen. Somit müssen diese Erfahrungen auch in der Auslegung von Düsen für das physikalische Schäumen berücksichtigt werden.

### Abstract

In addition to weight and cost reduction, by foaming of plastics products with unique properties can be realized. It is important to understand the mechanism of nucleation at the best and influence the nucleation rate directly, to achieve these properties. New knowledge in the field of the theory of nucleation have shown, that introduced deformations, such as shear and elongation of the polymer melt, leading to an increase in the nucleation rate. It is essential that these deformations relax more or less quickly, which depends on the material properties. The relaxation speed of the deformations is determined by the viscoelastic properties of the polymer melt. Based on this, this study was carried out to analyse the influence of the relaxation behaviour, respectively the relaxation time of the polymer melt, on the foam morphology (mean cell diameter, mean cell density and density). To vary the rheological properties over a wide range, material formulations with different content of two polymers were used (branched and linear polyethylene). By the use of a literature research, various methods have been found which enable the determination of the viscoelastic behaviour of the melt. As the rheological studies have shown, the best method to determine the relaxation time, is the creep and recovery test. In the next step the material formulations were foamed with three different round nozzles. The foaming has shown that the viscoelastic behaviour of the polymer melt has a significant impact. There were flow instabilities with two nozzles, caused by the geometry and the flow conditions. In the last step, the determined material parameters were compared with the foam morphologies. As the investigations have revealed, the viscoelastic behaviour has a significant influence on the foam morphology. The study has shown that the increase in relaxation time results in a linear increase in the cell density. However, this is limited by the occurrence of flow instabilities due to the insufficient relaxed deformation. Therefore, these experiences must be taken into account in the design of nozzles for physical foaming.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>STAND DER TECHNIK.....</b>	<b>2</b>
2.1	GRUNDLAGEN DER SCHAUMEXTRUSION.....	3
2.2	METHODEN ZUR CHARAKTERISIERUNG DER RHEOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN VON POLYMERSCHMELZEN .....	10
2.2.1	<i>Oszillationsversuche am Kegel/Platte Rheometer .....</i>	<i>10</i>
2.2.2	<i>Rheotensversuche .....</i>	<i>14</i>
2.2.3	<i>Kriech- und Entspannungsexperimente .....</i>	<i>15</i>
2.2.4	<i>Relaxationsversuch.....</i>	<i>19</i>
2.3	LAOS .....	21
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>22</b>
3.1	MATERIALIEN .....	23
3.2	VERWENDETES EQUIPMENT UND METHODIK .....	24
3.2.1	<i>Kegel/Platte Rheometer .....</i>	<i>25</i>
3.2.2	<i>Rheotens .....</i>	<i>26</i>
3.2.3	<i>Extrusionsanlage .....</i>	<i>27</i>
3.2.4	<i>Charakterisierung der Schaummorphologie .....</i>	<i>30</i>
3.2.5	<i>Dichte Messapparatur .....</i>	<i>31</i>
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE DER RHEOLOGISCHEN UNTERSUCHUNGEN .....</b>	<b>32</b>
4.1	RHEOTENS.....	32
4.2	OSZILLATIONSVERSUCHE .....	33
4.3	RELAXATIONSVERSUCHE .....	36
4.4	KRIECH- UND ENTSPANNUNGSEXPERIMENTE .....	37
4.5	GEGENÜBERSTELLUNG DER ERGEBNISSE DER SCHÄUMVERSUCHE UND DER ERMITTELTEN RHEOLOGISCHEN PARAMETER.....	44
4.5.1	<i>Gegenüberstellung der mittleren Zellgröße mit den zuvor bestimmten rheologischen Parametergrößen.....</i>	<i>46</i>
4.5.2	<i>Gegenüberstellung der Zelldichte mit den zuvor bestimmten rheologischen Parametergrößen .....</i>	<i>58</i>
4.5.3	<i>Gegenüberstellung der erzielten Dichte mit den Materialformulierungen .....</i>	<i>62</i>
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>67</b>
<b>6</b>	<b>ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE .....</b>	<b>69</b>
<b>7</b>	<b>LITERATURANGABE .....</b>	<b>71</b>
<b>8</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>73</b>
<b>9</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>75</b>
<b>10</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>77</b>

## 1 Einleitung und Zielsetzung

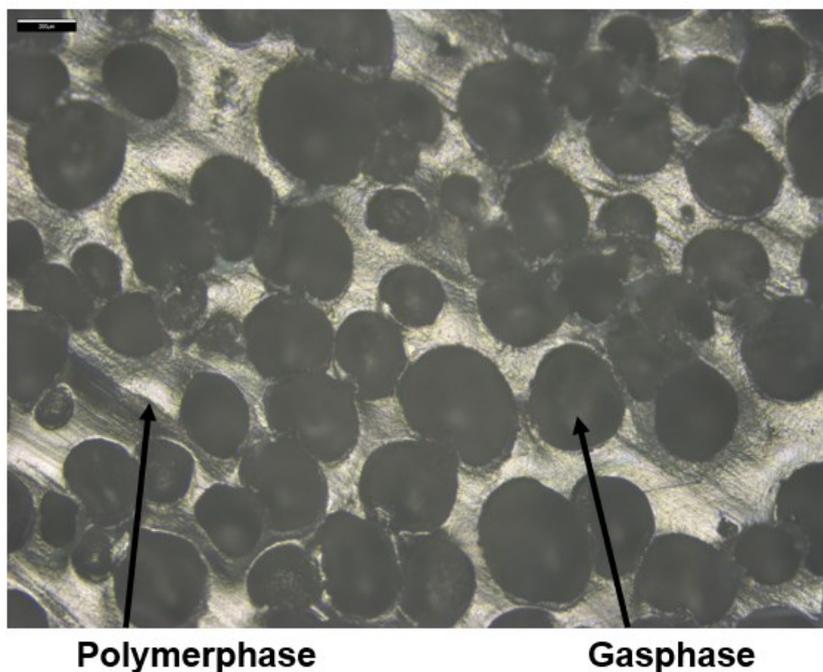
Die Qualität von geschäumten Produkten und Halbzeugen aus thermoplastischen Materialien ist von vielen Faktoren abhängig. Angefangen von der Art des verwendeten Treibmittels, von den eingesetzten Additiven, den Eigenschaften der Materialformulierung bis hin zur Prozessführung. Diese Vielzahl an Einflussgrößen ermöglichen es dem Verarbeiter die Schaummorphologie gezielt zu beeinflussen. Die viskoelastischen Eigenschaften der Polymerschmelze spielen aber meist bei der Auswahl der Materialien eine untergeordnete Rolle. In der Regel werden Rheotens oder Sentmanat Extension Rheometer- Messungen (SER-Messungen) eingesetzt, um die Materialformulierung für das physikalische Schäumen zu charakterisieren. Mit beiden Methoden erhält man Informationen über die Dehnbarkeit der Schmelze, aber keine Aussage über die viskoelastischen Eigenschaften der Polymerschmelze.

Jedoch haben neuere Erkenntnisse im Bereich der Nukleierungstheorie [30, 31] gezeigt, dass Deformationen (Scherung und Dehnung) einen wesentlichen Einfluss auf die Anzahl der nukleierten Zellen haben. Dehn- und Scherdeformationen sind zeitabhängig. Das heißt die eingebrachten Deformationen, welche durch die Strömungsbedingungen in Kombination mit den Materialeigenschaften bestimmt werden, relaxieren mehr oder weniger schnell in der Düse. Ziel dieser Masterarbeit war es herauszufinden, inwieweit sich das viskoelastische Verhalten der Polymerschmelze auf die Schaummorphologie auswirkt. Die Variation der viskoelastischen Eigenschaften erfolgt durch die Blendrezeptur. Zu diesem Zweck wurden unterschiedliche Blendrezepturen mit einem langkettenverzweigten Polyethylen (LDPE) und einem linearen Polyethylen (HDPE) hergestellt. Diese Blends sollten in weiterer Folge mit unterschiedlichen rheologischen Messmethoden untersucht werden. Der Fokus bei der Auswahl der Methoden lag einerseits auf der Komplexität der Messmethode, und andererseits auf der Aussage über die Viskoelastizität der Polymerschmelze. In weiterer Folge sollten die ermittelten rheologischen Materialparameter mit den tatsächlich erzielten Schaummorphologien verglichen werden. Das Ziel war es, anhand der durchgeführten Messungen und Versuche eine Aussage darüber treffen zu können, welche Eigenschaften eine Materialformulierung besitzen muss, um eine gute Schaumqualität erreichen zu können. Die Ergebnisse sollen dabei helfen für bestehende Düsen eine Materialoptimierung durchzuführen, um eine bessere Schaummorphologie (höhere Zelldichte und kleinere Zellen) zu erzielen. Zusätzlich sollen die Erkenntnisse dazu dienen, Empfehlungen zur Modifizierung der Düsengeometrie zu geben.

## 2 Stand der Technik

Geschäumte Kunststoffe kann man heutzutage in allen Bereichen des Alltags wiederfinden. Angefangen von Verpackungen, Autoindustrie bis hin zu Sport- und Freizeitartikeln. Durch das Schäumen von Kunststoffen können Produkte mit einzigartigen Eigenschaften erzeugt werden. Neben Gewichts- und Kostenreduktion können zum Beispiel Eigenschaften wie eine geringe Dielektrizitätskonstante, niedrige Wärmeleitfähigkeit und hohe Schalldämmung erzielt werden. Um diese Eigenschaften zu erreichen, spielen vor allem die Nukleierungsrate und das Blasenwachstum eine zentrale Rolle. Diese bestimmen Zellgröße, Zellgrößenverteilung, Zellstruktur und Dichte, welche in Kombination mit den Materialeigenschaften zu den speziellen Produkteigenschaften führen [30]. Aus diesem Grund ist es von entscheidender Bedeutung den Schaumprozess, vor allem den Nukleierungsmechanismus, bestmöglich zu verstehen.

Geschäumte Polymere können als Zweiphasensystem bezeichnet werden. Sie bestehen aus einer Polymer- und einer Gasphase (siehe Abbildung 1). Die Entstehung dieses zweiphasigen Systems wird im nächsten Kapitel genauer erklärt.



*Abbildung 1: Beispiel einer Schaummorphologie*

## 2.1 Grundlagen der Schaumextrusion

Grundvoraussetzung für die Herstellung von geschäumten Kunststoffen ist die Verwendung von Treibmitteln. Diese können in zwei Klassen eingeteilt werden: Chemische und physikalische Treibmittel. Erstere werden in fester Form (Pulver oder Granulat) beigemischt und spalten, durch eine thermische und durch Scherung induzierte chemische Zersetzung, gasförmige und feste Reaktionsprodukte ab [17, 22]. Diese können wiederum in endotherme und exotherme Treibmittel unterteilt werden. Endotherme Treibmittel sind solche, die bei der Zerfallsreaktion zusätzlich Wärme benötigen, während exotherme Treibmittel zusätzliche Energie in Form von Wärme freisetzen. Typisches Spaltprodukt für endotherme Treibmittel ist Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) und für exotherme Treibmittel Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) [32]. Im Gegensatz dazu werden physikalische Treibmittel gasförmig oder flüssig in den Extruder eingebracht und durchlaufen keine chemische Reaktion. Üblicherweise werden unterschiedliche Kohlenwasserstoffe wie Pentan und Butan sowie die Inertgase  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  als physikalische Treibmittel in der Kunststoffverarbeitung eingesetzt.

Aber unabhängig vom verwendeten Treibmittel müssen für die Entstehung eines geschäumten Produktes vier Schritte durchlaufen werden (siehe Abbildung 2) [25].

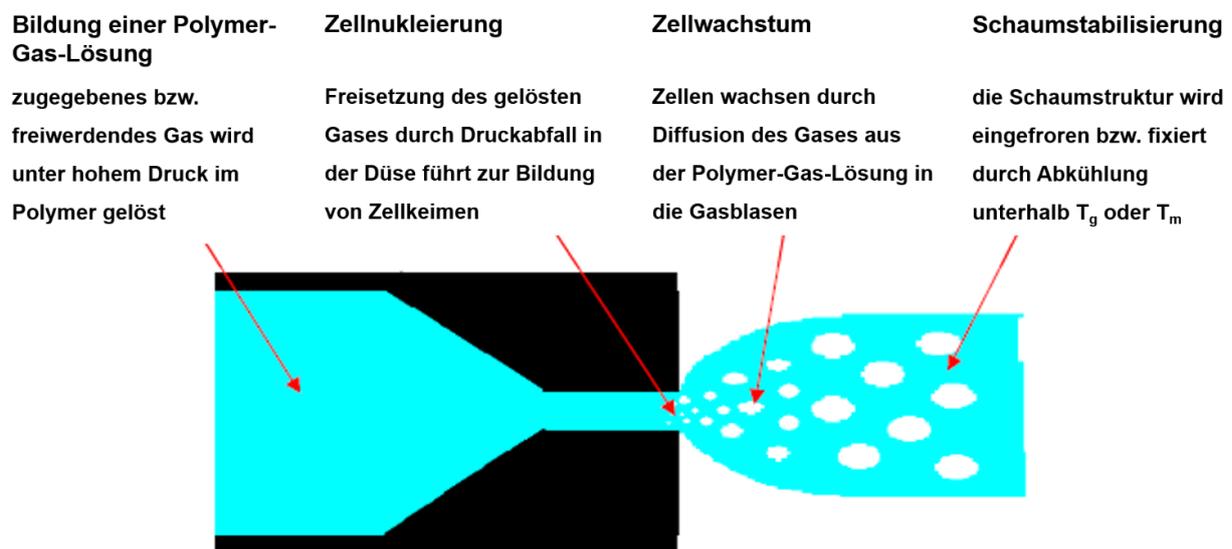


Abbildung 2: Schaumbildungsprozess [25]

Der erste Schritt besteht darin, eine einphasige Lösung zwischen dem Polymer und dem Treibmittel zu bilden. Nachdem das Polymer aufgeschmolzen bzw. plastifiziert wurde, wird das freigewordene oder zugegebene Gas unter hohem Druck in der Polymerschmelze in Lösung gebracht. Die durch Rotation der Schnecke erzeugten Scher- und Dehnströmungen führen dazu, dass das Treibmittel gleichmäßig in der Polymerschmelze verteilt wird.

Parallel dazu wandern die Treibmittelmoleküle in das freie Volumen zwischen die einzelnen Moleküle des Polymers. Dieser Vorgang wird durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Treibmittels im Polymer bestimmt. Die maximal lösliche Menge an Treibmittel wird durch die Art des Treibmittels, Temperatur und Druck bestimmt [25].

Der zweite Schritt der Schaumbildung ist die Zellnukleierung. Für die Nukleierung der Schaumzellen muss eine ausreichend hohe thermodynamische Instabilität erzeugt werden. Dies kann entweder durch eine spontane Temperaturerhöhung oder durch einen Druckabfall erzielt werden [27]. Die Erhöhung der Temperatur eignet sich dabei nur für das Batch-Schäumverfahren, da Kunststoffe in der Regel sehr schlechte Wärmeleiter sind. In der Extrusion wird die thermodynamische Instabilität immer über einen spontanen Druckabfall in der Düse eingebracht. Dabei wird die Löslichkeit des Gases reduziert, wodurch es zu einem Ungleichgewicht (thermodynamische Instabilität) kommt. Dieses Ungleichgewicht ist der treibende Faktor in der Bildung von wachstumsfähigen Zellkeimen. Dabei unterscheidet man zwischen der heterogenen und der homogenen Nukleierung. Die Einteilung in heterogene und homogene Nukleierung erfolgt in Anlehnung an die klassische Nukleierungstheorie [2, 4]. Diese besagt, dass die homogene Nukleierung ohne Störstellen und Inhomogenitäten aus sich selbst heraus erfolgt. Im Gegensatz dazu, kommt es bei der heterogenen Nukleierung durch Störstellen (Nukleierungsmittel, Schmutz, usw.) zu einer Phasentrennung an den Grenzflächen zwischen dem Polymer und den Störstellen. Für beide Mechanismen gilt aber, dass Gasblasen erst zu wachsen beginnen, wenn ihr Radius größer als der kritische Radius ist [3]. In Abbildung 3 ist die Änderung der freien Energie der homogenen ( $\Delta G_{\text{hom}}$ ) und der heterogenen Keimbildung ( $\Delta G_{\text{het}}$ ) über dem Radius der Gasblase aufgetragen. Bei kleinem Blasenradius dominiert die Oberflächenspannung, und die Änderung der freien Energie steigt mit dem Radius zunächst an. In diesem Bereich ist ein Schrumpfen für die Blase energetisch günstiger, da die Oberflächenspannung sehr hoch ist. Daher fallen diese Blasen wieder in sich zusammen. Wird jedoch der kritische Radius ( $r^*$ ) überschritten, so sinkt die freie Energie und die Blase kann stabil wachsen [25].

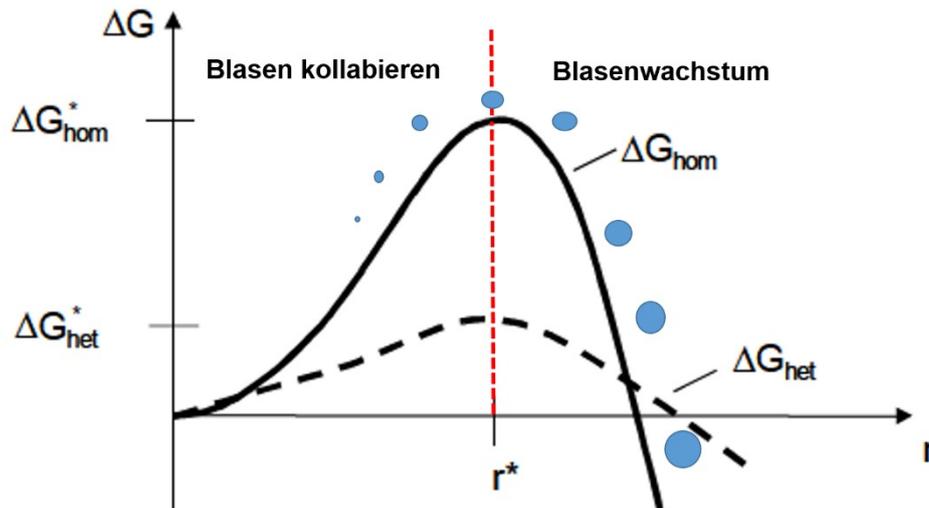


Abbildung 3: Die freie Energie der homogenen und der heterogenen Nukleierung [25]

In Abbildung 3 ist ebenfalls zu erkennen, dass die benötigte Aktivierungsenergie der heterogenen Nukleierung niedriger bzw. maximal gleich groß ist wie die der homogenen.

Die Änderung der freien Energie der homogenen Nukleierung kann durch Gleichung 1 [25] beschrieben werden.

$$\Delta G_{hom} = -V (p_{bub} - p_{sys}) + A_0 \gamma_s \quad (1)$$

mit

$\Delta G_{hom}$  = freie Energie der homogenen Nukleierung in J

V = Volumen der gebildeten Gasblase in m<sup>3</sup>

$p_{bub}$  = Druck in der Blase in Pa

$p_{sys}$  = Systemdruck in Pa

$A_0$  = Oberfläche der Blase m<sup>2</sup>

$\gamma_s$  = Grenzflächenspannung der Grenzfläche zwischen Gasblase und Lösung in N/m

Näherungsweise können die gebildeten Gasblasen als Kugel betrachtet werden, wodurch Gleichung 1 folgendermaßen umformuliert werden kann [25]:

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

mit

$r$  = Radius der Gasblase in m

Der kritische Radius folgt durch Extremwertanalyse von Gleichung 2. Daraus folgt für den kritischen Radius folgende Beziehung [25]:

$$r^* = \frac{2\gamma_s}{(p_{bub,cr} - p_{sys})} \quad (3)$$

mit

$p_{bub,cr}$  = Druck in einer kritischen Gasblase in Pa

Durch einsetzen von Gleichung 3 in Gleichung 2 ergibt sich die Aktivierungsenergie  $\Delta G^*_{hom}$  der homogenen Nukleierung [25]:

$$\Delta G^*_{hom} = \frac{16\pi\gamma_s^3}{3(p_{bub,cr} - p_{sys})^2} \quad (4)$$

Aus Gleichung 4 geht hervor, dass eine niedrige Grenzflächenspannung und ein hoher Druckunterschied (Grad der Übersättigung) zu einer Verringerung der Aktivierungsenergie führen.

Betrachtet man die heterogene Nukleierung, muss das Vorhandensein von feinverteilten Partikeln mitberücksichtigt werden. Dies erfolgt durch den Energiereduktionsfaktor [25]:

$$\Delta G^*_{het} = \frac{16\pi\gamma_s^3}{3(p_{bub,cr} - p_{sys})^2} g(\theta) \quad (5)$$

mit

$g(\theta)$  = Energiereduktionsfaktor der heterogenen Nukleierung in Folge der Störstellen

Für den Energiereduktionsfaktor der heterogenen Nukleierung wurden verschiedene Modelle erarbeitet. Nachfolgend wird das einfachste Modell kurz erklärt, die weiteren, wesentlich komplexeren Modelle können in [11] nachgelesen werden.

Der Energiereduktionsfaktor nach Turnbull [29]  $g(\theta)$  der heterogenen Nukleierung ist eine Funktion des Kontaktwinkel bzw. der Oberflächenspannung des Gases an der Oberfläche der festen Phase  $\theta$  und kann über Gleichung 6 folgendermaßen berechnet werden:

$$g(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \quad (6)$$

Vergleicht man Gleichung 4 und 5 sieht man, dass das Vorhandensein von festen Partikeln zu einer Verringerung der Aktivierungsenergie führt. Aus diesem Grund ist die Aktivierungsenergie der heterogenen Nukleierung niedriger bzw. maximal gleich groß wie die der homogenen [25].

Aus Gleichungen 4 und 5 geht hervor, dass der Druckabfall der entscheidende Faktor in der Bildung der neuen Phase ist. Jedoch konnte gezeigt werden, dass die klassische Nukleierungstheorie nicht geeignet ist, die Nukleierung in der Schaumextrusion sinnvoll zu beschreiben [20]. C. B. Park [20] stellte daher die Theorie der Druckabfallsrate auf. Diese Theorie besagt, dass je schneller (zeitlich gesehen) der Druckabfall erfolgt, desto höhere Zelldichten können erzielt werden. Diese Theorie kann als ein gutes Hilfsmittel gesehen werden, jedoch ist es nach wie vor nicht möglich, die Nukleierung in der Schaumextrusion sinnvoll zu beschreiben. Daher wurden die Arbeiten auf diesem Gebiet fortgesetzt, und die Arbeitsgruppe von Prof. Park publizierte in den letzten Jahren eine neue Theorie [30, 31].

Die von Wong et al. [30, 31] veröffentlichte Theorie besagt, dass Scherung und Dehnung der Kunststoffschmelze einen wesentlichen Einfluss auf die Anzahl der nukleierten Zellen haben. Bei den von dieser Arbeitsgruppe durchgeführten Batch-Schäumversuchen führten eingebrachte Zugspannungen bzw. Zugdeformationen zu einer erheblichen Zunahme der Nukleierungsrate. Diese Beobachtungen machten es notwendig, eine neue Nukleierungstheorie aufzustellen.

Wong et al. [30] untersuchten des Weiteren den Einfluss der Scherung und Scherrate auf das physikalische Schäumen. Dabei wurde eine Batch-Schäumapparatur verwendet, welche es ermöglicht, neben der zeitlichen Druckabfallsrate, zusätzlich die Scherrate einzustellen. Mit Hilfe dieser Versuche konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Scherrate eine Steigerung der Nukleierungsrate und somit eine Erhöhung der Zelldichte zur Folge hat. Die Verbesserung der Schaummorphologie durch die Scherung erklären Wong et al. [30] anhand der Veränderung des lokalen Systemdrucks. Eingebrachte Scherdeformationen führen örtlich zu einer Senkung, aber auch an anderen Stellen zu einer Erhöhung des lokalen Systemdruckes. Die Reduktion des lokalen Systemdruckes bewirkt eine Erhöhung des Übersättigungsgrades (Druckdifferenz zwischen dem Druck innerhalb der Blase bei kritischer Blasengröße und dem lokalen Systemdruck), die Zunahme des lokalen Systemdruckes jedoch zu einer Reduktion des Übersättigungsgrades.

In Anlehnung an die klassische Nukleierungstheorie [2, 7] führt eine Steigerung des Übersättigungsgrades zu einer Senkung des kritischen Radius und somit zu einer Abnahme der Aktivierungsenergie (siehe Gleichungen 3, 4 und 5).

Wong et al. [31] untersuchten auch den Einfluss der Dehnung und der Dehnrates, mit einer speziell dafür angefertigten Batch-Schäumapparatur, auf die Zelldichte von Polystyrol-Talk Mischungen. Auch hier konnte eine Zunahme der Zelldichte beobachtet werden. Die Erhöhung der Dehnung oder Dehnrates führt zu einer Zunahme der Zugspannung in der Polymermatrix, wodurch im Nahfeld der Talkumpartikel unterschiedliche Druckzustände geschaffen werden, welche wiederum eine Erhöhung der Nukleierungsrate bewirken.

Anhand dieser Erkenntnisse wird ersichtlich, dass eingebrachte Deformationen einen wesentlichen Einfluss auf die Nukleierungsrate haben. Die Deformationen führen zu einer Änderung des lokalen Systemdruckes, was wiederum eine erhebliche Auswirkung auf die Aktivierungsenergie der heterogenen Nukleierung hat (siehe Gleichung 7) [12].

$$\Delta G^*_{het} = \frac{16\pi\gamma_s^3}{3(p_{bub,cr} - (p_{sys} + \Delta p_{lokal}))^2} g(\theta) \quad (7)$$

mit

$\Delta p_{lokal}$  = Änderung des lokalen Systemdruckes in Pa

In Extrusionswerkzeugen erfahren Polymerschmelzen üblicherweise sowohl Dehnung als auch Scherung. Das Rückstellverhalten der Polymerschmelze ist dabei eine zeitabhängige Größe und wird durch das viskoelastische Verhalten der Polymerschmelze bestimmt. In Abbildung 4 ist eine schematische Darstellung des Ortes der Phasentrennung dargestellt.

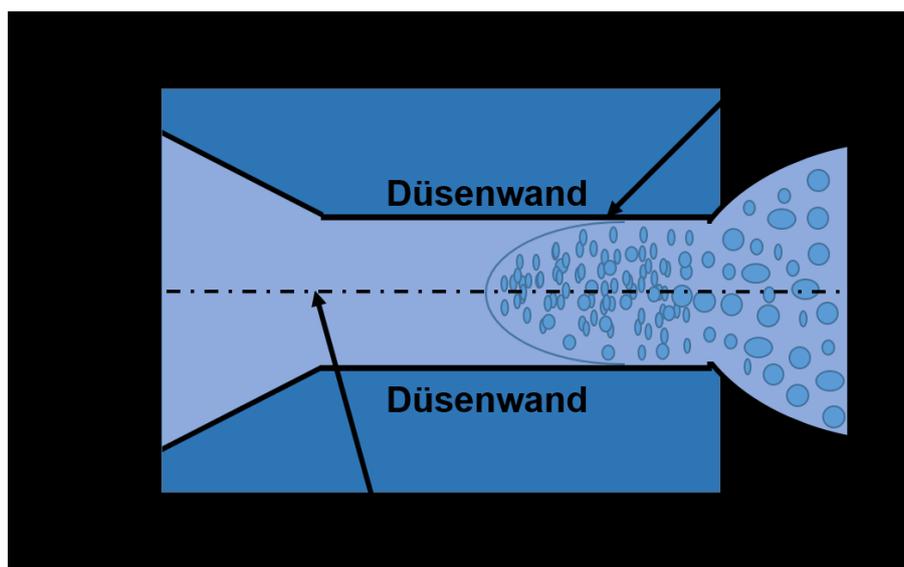


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Ortes der Phasentrennung in einem Runddüsenwerkzeug

Beim Übergang in die Kapillare/Bügelzone (Düseneinlauf) bzw. bei jeder Querschnittsänderung werden die Polymermoleküle gedehnt und in Abzugsrichtung orientiert. Die Änderung der Geschwindigkeit und somit auch der Dehnrate sind in der Fließkanalmitte bei symmetrischen Querschnittsänderungen am höchsten. Durch die Orientierung der Moleküle wird das freie Volumen zwischen den Molekülen reduziert, und somit die Löslichkeit des Treibmittels herabgesetzt. Dies hat zur Folge, dass die erste Phasentrennung in der Fließkanalmitte erfolgt. An der Düsenwand wird die Nukleierung durch die Scherung bestimmt. Je höher dabei die Scherung ist, desto einheitlicher wird der Ort der ersten Phasentrennung über den Querschnitt gesehen [8]. Das heißt, eine Erhöhung der Scherrate verschiebt den Ort der Phasentrennung zu früheren Positionen in der Düse. Überlagert wird das Ganze noch durch das zeitabhängige Relaxationsverhalten der Polymerschmelze aufgrund des viskoelastischen Materialverhaltens. In der Literatur gibt es hierzu noch kaum sinnvolle Arbeiten. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit mit einer Literaturrecherche verschiedene Charakterisierungsmethoden ermittelt, welche es ermöglichen das viskoelastische Verhalten von Polymerschmelzen zu beschreiben. Die ermittelten Methoden wurden dann in weiterer Folge dazu eingesetzt, unterschiedliche Materialformulierungen hinsichtlich des viskoelastischen Verhaltens der Schmelze zu charakterisieren, und diese ermittelten Parameter mit den erhaltenen Schaummorphologien gegenüberzustellen, mit dem Ziel neue Werkzeuge für die Auslegung von Materialformulierungen für das physikalische Schäumen zu erarbeiten.

Im dritten Schritt der Schaumbildung erfolgt das Wachsen der Zellkeime. In diesem Stadium haben die Blasen die kritische Größe für ein stabiles Wachstum erreicht, und das Gas beginnt in die Blasen zu diffundieren. Zunächst erfolgt das Wachsen der Blasen aufgrund der Druckdifferenz zwischen dem Inneren der Blase und dem sie umgebenden Medium. Das Zellwachstum wird durch die Oberflächenspannung und durch die Eigenschaften der Polymerschmelze bestimmt. Durch eine hohe Dehnviskosität der Polymerschmelze wird die Wachstumsgeschwindigkeit verringert. Eine geringe Oberflächenspannung hingegen erhöht die Wachstumsgeschwindigkeit. Ist das Gas aus der unmittelbaren Umgebung komplett in die Blase entwichen, muss das Gas aus entfernten Regionen in die Blase diffundieren. Ab diesem Zeitpunkt erfolgt das Zellwachstum diffusionsgesteuert [28].

Im letzten Schritt der Schaumextrusion kommt es zur Schaumstabilisierung. Darunter versteht man das Fixieren der Schaumstruktur durch Abkühlen des Extrudates. Die Erhöhung der Viskosität führt dazu, dass der Druck in der Zelle für eine weitere Ausdehnung nicht mehr ausreicht und sich somit die Schaumstruktur nicht mehr verändern lässt [25].

## 2.2 Methoden zur Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften von Polymerschmelzen

In der Rheologie gibt es eine Vielzahl von Methoden, die es ermöglichen die Eigenschaften von Polymeren zu untersuchen. Die einzelnen Methoden zur Bestimmung der für das Schäumen wichtigen Eigenschaften sind in den nächsten Kapiteln beschrieben. Dabei wird sowohl auf den Ablauf, als auch auf die Interpretation der Ergebnisse eingegangen.

### 2.2.1 Oszillationsversuche am Kegel/Platte Rheometer

Mit Hilfe von Oszillationsversuchen können bestimmte Eigenschaften von Polymerschmelzen ermittelt werden. Eine davon ist die Viskosität. Für die Bestimmung dieser Polymereigenschaft müssen zwei Versuche durchgeführt werden. Zuerst wird mit Hilfe eines Amplitudentests die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs ermittelt. Hierfür wird die Kreisfrequenz konstant gehalten und die Deformation, also der Auslenkwinkel, stetig gesteigert. Ziel dieser Untersuchung ist es, die maximale Deformation zu ermitteln, in der sich die Probe noch im linear-viskoelastischen Bereich befindet. Als Messergebnis erhält man den Speicher ( $G'$ )- und Verlustmodul ( $G''$ ) über der Deformation in doppelt-logarithmischer Darstellung (siehe Abbildung 5). Bei geringen Deformationen bleibt die Struktur der untersuchten Substanz stabil und die Kurven des Speicher- und Verlustmoduls zeigen einen konstanten Plateauwert. Wird der linear-viskoelastische Bereich jedoch überschritten, kommt es zu einem Abfall der Kurven. In diesem Bereich verlässt man den Geltungsbereich der Gesetze von Hook und Newton, auf die ein Großteil der Rheologie aufbaut [15].

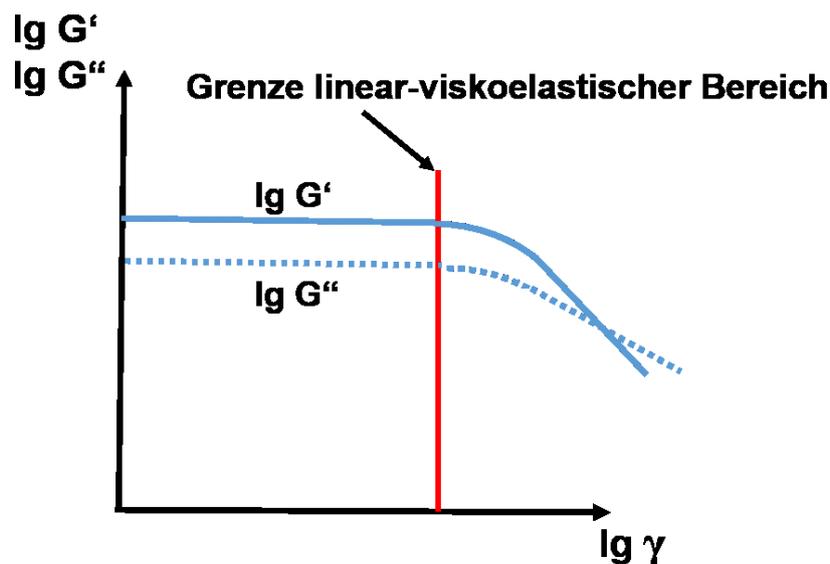


Abbildung 5: Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs

Im zweiten Versuch, dem Frequenztest, werden rheologische Größen als Funktion der Frequenz bestimmt. Bei diesem Versuch wird die zuvor ermittelte Deformation konstant gehalten, und die Kreisfrequenz in einer logarithmischen Rampe im Bereich von  $0,1$  bis  $500 \text{ s}^{-1}$  erhöht. Mit Hilfe dieser Messung werden sowohl der Betrag der komplexen Viskosität, als auch der Verlauf des Speicher- und Verlustmoduls bestimmt. Der Schnittpunkt des Speicher- und Verlustmoduls wird als „Cross Over Point“ bezeichnet. Anhand seiner Lage ist es für Polyolefine möglich, Aussage über die mittlere Molmasse und der Molmassenverteilung zu treffen (siehe Abbildung 6). Ist der Schnittpunkt zu kleineren Frequenzen hin verschoben, deutet dies auf eine höhere mittlere Molmasse und somit auf längere und/oder verzweigte Moleküle hin. Liegt der Schnittpunkt jedoch bei höheren Frequenzen, besteht das untersuchte Polymer aus kürzeren und/oder weniger verzweigten Molekülen. Polymere mit höherer mittlerer Molmasse benötigen eine höhere Deformationsenergie und Belastungszeit um ihre Verschlaufungen lösen zu können. Somit weisen diese Polymere eine längere Relaxationszeit auf. Befindet sich der „Cross Over Point“ bei höheren Speicher- und Verlustmodulwerten, deutet dies auf eine enge Molmassenverteilung hin. Bei niedrigeren Werten hingegen kann von einer breiten Molmassenverteilung ausgegangen werden [15].

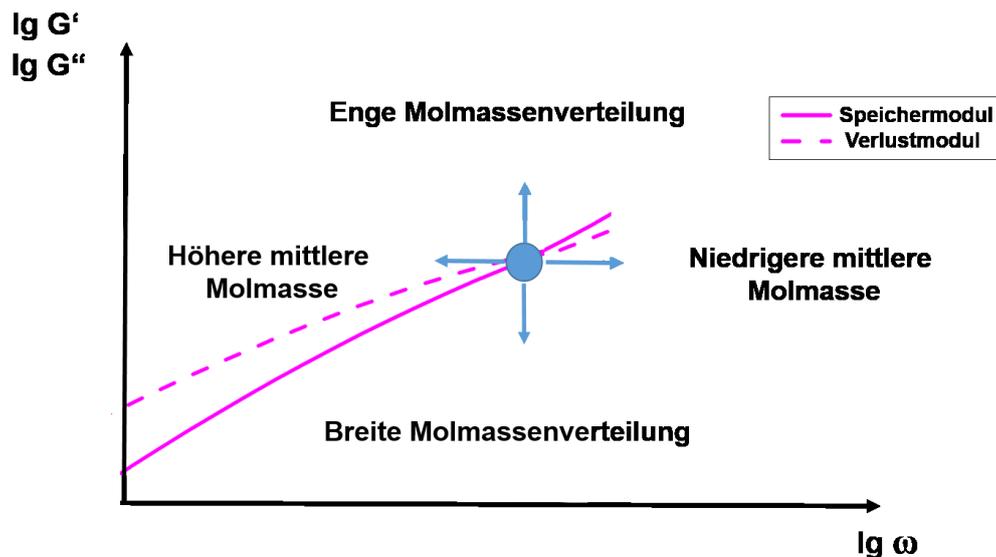


Abbildung 6: Schnittpunkt des Speicher- und Verlustmoduls

Um die Interpretation des Schnittpunktes besser zu verstehen, müssen zunächst die einzelnen Module separat betrachtet werden. Der Speichermodul ( $G'$  in Pa) beschreibt das elastische Verhalten der Polymerschmelze. Wird eine idealelastische Substanz deformiert, wird die Deformationsenergie während der Verformung gespeichert. Sobald es zu einer Entlastung kommt, wird die zuvor gespeicherte Energie zur vollständigen Rückdeformation herangezogen. Der Verlustmodul ( $G''$  in Pa) hingegen beschreibt das viskose Verhalten. Bei einer idealviskosen Substanz wird die zugeführte Deformationsenergie vollständig als Deformationsarbeit verbraucht und/oder in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben.

Aus diesem Grund liegt eine idealviskose Substanz nach der Entlastung in einem deformierten Zustand vor. Bei Polymeren tritt das elastische und viskose Verhalten gleichzeitig auf. Um auf die Interpretation des Schnittpunktes beider Module zurückzukommen, muss man sich das Polymer als ein Verschlaufungsnetzwerk vorstellen. Mit steigender Frequenz wird die innere Struktur bzw. das Verschlaufungsnetzwerk steifer und es wird mehr Deformationsenergie gespeichert als verloren geht. Das bedeutet, dass das elastische Verhalten immer dominanter wird. Im Gegensatz dazu sinkt der Anteil der verlorenen Deformationsenergie. Der Schnittpunkt bei niedrigen Frequenzen bedeutet, dass die längeren und/oder verzweigten Moleküle bei ansteigenden Frequenzen immer mehr blockieren. Die Speicherung der Deformationsenergie erfolgt schon früher. Kleinere Moleküle hingegen blockieren sich erst bei höheren Frequenzen und weisen erst dort einen Schnittpunkt auf [15].

Mit Hilfe des Frequenztestes kann, wie schon zuvor erwähnt, auch der Betrag der Viskosität in Abhängigkeit der Kreisfrequenz bestimmt werden. Diese Kurve ermöglicht es dem Verarbeiter einen Einblick in das Verhalten der Polymerschmelze bei steigender Beanspruchung zu bekommen.

Die Betrachtung des „Cross Over Points“ erlaubt einen qualitativen Vergleich einzelner Materialformulierungen hinsichtlich des viskoelastischen Verhaltens, liefert jedoch keine quantitative Information. Eine sehr einfache Möglichkeit quantitative Informationen aus den Frequenztests zu ermitteln, wurden von Geiger et al. [6] für die Auslegung von Rohrextrusionswerkzeugen beschrieben. In dieser Arbeit wurde ein Rohrwerkzeug für die Herstellung von Mikroschläuchen für medizintechnische Anwendungen ausgelegt. Da diese Produkte eine sehr hohe Anforderung erfüllen müssen, ist es von großer Bedeutung, dass der erzeugte Schlauch eine einheitliche Molekülorientierung aufweist. Um dies zu erreichen, wurde vor der Bügelzone eine Relaxationszone maßgeschneidert für die Materialformulierung und Verarbeitungsbedingungen ausgelegt. Diese Zone sorgt dafür, dass die Schmelze, bevor sie in das formgebende Extrusionswerkzeug eintritt, als relaxiertes Polymernetzwerk vorliegt. Um eine ausreichende Relaxationszone auslegen zu können, muss die Relaxationszeit der Polymerschmelze bekannt sein. Geiger et al. [6] haben mittels des Carreau Ansatzes eine Möglichkeit gefunden um diese einfach zu bestimmen (siehe Abbildung 7 und Gleichung 8). Dabei wird die Viskositätskurve mit dem Carreau (Gleichung 8) bzw. dem Cross Ansatz (Gleichung 9) approximiert. Die kritische Schergeschwindigkeit ( $\dot{\gamma}_{\text{krit}}$  in  $\text{s}^{-1}$ ) kann als Grenze gesehen werden, bis zu der die Verschlaufungen ausschließlich über die Zeit erfolgen. Wird der Kehrwert der kritischen Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_{\text{krit}}$  gebildet, erhält man den Parameter  $b$  des Carreau Ansatzes. Dieser kann nach Geiger et al. [6] näherungsweise als Relaxationszeit der Polymerschmelze betrachtet werden.

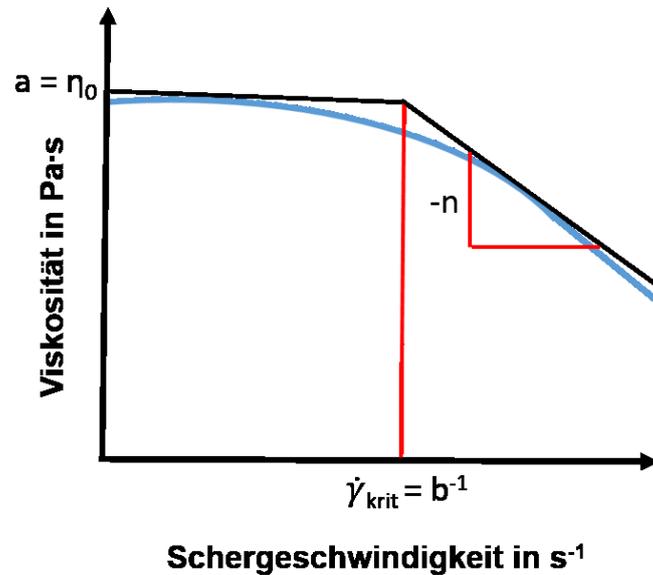


Abbildung 7: Viskositätskurve approximiert mit Carreau bzw. Cross Ansatz

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{a}{(1 + b\dot{\gamma})^n} \quad (8)$$

mit

$a$  = Schnittpunkt der horizontalen Tangente mit der  $y$  Achse (entspricht  $\eta_0$ ) in Pas

$b$  = Kehrwert der kritischen Schergeschwindigkeit in  $s$

$-n$  = Steigung der Kurve im strukturviskosen Bereich

$\dot{\gamma}$  = Schergeschwindigkeit in  $s^{-1}$

$$\eta = \frac{a}{1 + (b\dot{\gamma})^c} \quad (9)$$

mit

$$c = 1 - n$$

Des Weiteren wurden in der Vergangenheit Materialmodelle entwickelt, welche das viskoelastische Verhalten von Polymerschmelzen beschreiben können. Dabei handelt es sich um das Giesekus Model (Gleichung 10), um das Phan-Thien Tanner (PTT) Model (Gleichung 11) und um das Upper-Convected-Maxwell Model (UPC) (Gleichung 12) [21]. Wobei es mit dem PTT Model möglich ist, das Dehn- und Scherverhalten der Polymerschmelze unabhängig voneinander zu beschreiben.

$$F_d(\tau) = I + \frac{\alpha}{G_i} \tau_i \quad ( 10 )$$

mit

I = Einheitstensor

$\alpha$  = Parameter  $0 \leq \alpha \leq 1$

$\tau$  = Spannungstensor

G = Modul

$$F_c(\tau, D) = \xi D \tau - \xi D^T \tau \quad ( 11 )$$

mit

$\xi$  = Parameter  $0 \leq \xi \leq 2$

D = Deformationstensor

$$\tau + \frac{\nabla \tau}{\lambda(\tau)} = 2G(\tau)D \quad ( 12 )$$

mit

$\lambda$  = Relaxationszeit

$\nabla$  = Nabla-Operator

### 2.2.2 Rheotensversuche

Eine weitere wichtige rheologische Eigenschaft für das Schäumen ist die Schmelzefestigkeit der Polymerschmelze. Für die Bestimmung der Ausziehbarkeit wird ein Schmelzestrang über Abzugsräder mit einer konstanten Beschleunigung verstreckt. Für das Aufschmelzen und Bereitstellen des Polymers kann ein Hochdruckkapillarrheometer oder ein Extruder verwendet werden. Bei dieser Methode wird die Abzugskraft über der Abzugsgeschwindigkeit ermittelt. Wobei die Abzugskraft der Schmelzefestigkeit und die Abzugsgeschwindigkeit der Dehnbarkeit der Schmelze entsprechen (siehe Abbildung 8).

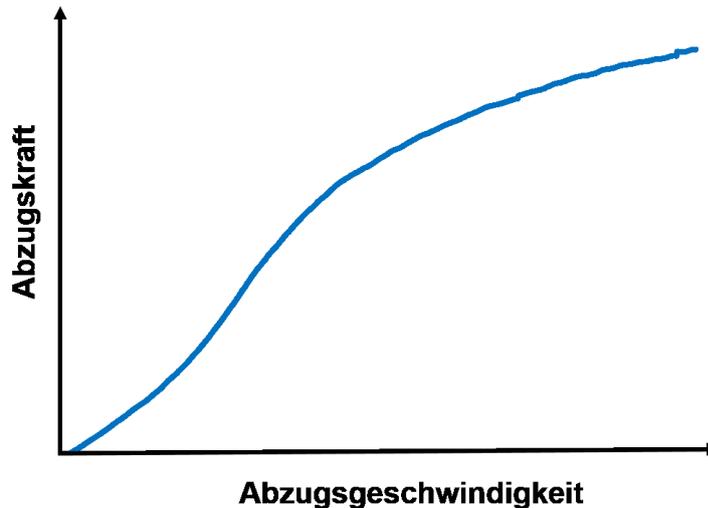


Abbildung 8: Beispiel einer Rheotens-Kurve

### 2.2.3 Kriech- und Entspannungsexperimente

Eine weitere Möglichkeit quantitative Aussage über das viskoelastische Verhalten von Polymerschmelzen zu bestimmen sind sogenannte Kriech- und Entspannungsexperimente. Bei dieser Methode wird das viskoelastische Verhalten über zwei Schubspannungssprünge untersucht. Im ersten Teil dieses Versuches wird die Schmelze eine bestimmte Zeit lang einer konstanten Belastung (Schubspannung) ausgesetzt. Durch die aufgebrachte Belastung reagieren die zuvor in Ruhelage befundenen Moleküle mit einer „langsamen“ Kriechbewegung. Aus diesem Grund wird auch der erste Teil der Kurve als Kriechkurve bezeichnet (siehe Abbildung 9). Im zweiten Teil des Versuches, dem Kriecherholungsabschnitt bzw. Entspannungsabschnitt, wird die vorgegebene Schubspannung spontan auf „Null“ gestellt. Durch die sprunghafte Entlastung strebt jedes Molekül danach in seinen Ausgangszustand zurückzukehren. Während des Kriechabschnittes speichert der elastische Anteil die Deformationsenergie, welche im Kriecherholungsabschnitt zurückgewonnen wird und zu einer Rückdeformation führt. Im Gegensatz dazu speichert der viskose Anteil keine Deformationsenergie, und liegt am Ende verformt vor. Als Vereinfachung kann der viskose Anteil als Dämpfer, und der elastische als Feder dargestellt werden. Zunächst wird wieder das viskose und elastische Verhalten separat betrachtet. Wird auf den Dämpfer eine Kraft ausgeübt, vergrößert sich der Kolbenweg stetig. Bei Entlastung bleibt der Dämpfer sofort in der erreichten Position stehen. Wirkt jedoch eine Kraft auf die Feder, reagiert diese mit einer sofortigen Verformung. Wird die Feder entlastet, stellt diese sich auf ihren Ausgangszustand zurück. Die Darstellung des viskoelastischen Verhaltens lässt sich durch die Kombination von Dämpfer und Feder in Hintereinanderschaltung (Maxwell-Modell) beschreiben. Zu Beginn der Belastung zeigt zunächst nur die Feder eine sofortige Verformung. Danach beginnt der Dämpfer sich zu bewegen.

Bei Entlastung stellt sich die Feder vollständig zurück und der Dämpfer bleibt ausgelenkt. Somit ergibt sich nach einem Belastungs- und Entlastungszyklus eine teilweise Deformation [15].

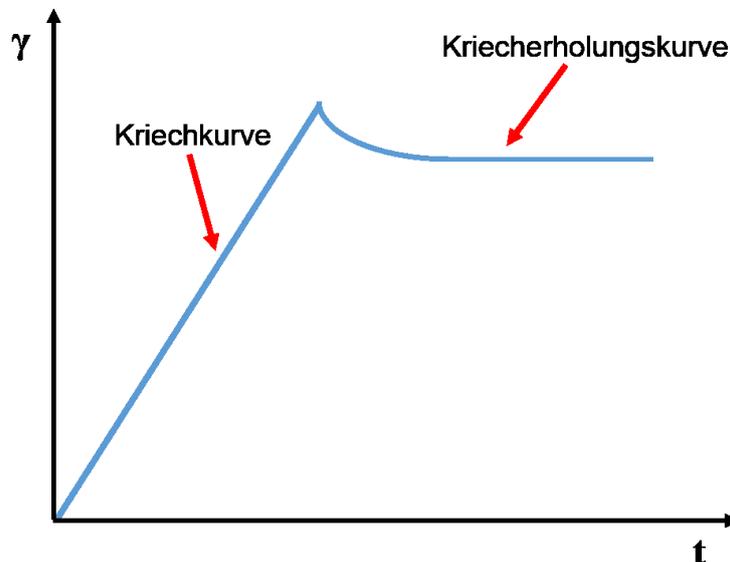


Abbildung 9: Kriech- und Kriecherholungskurve

Anhand der Kriecherholungskurve kann somit die Größe des elastischen und des viskosen Anteils ermittelt werden. Die Größe der Rückdeformation  $\gamma_e$  (%) entspricht dem elastischen Anteil der Schmelze. Die bleibende Deformation beschreibt hingegen den viskosen Anteil  $\gamma_v$  (%) (siehe Abbildung 10) [15]. Anhand der aufgenommenen Daten können noch weitere rheologische Eigenschaften der Polymerschmelze ermittelt werden. Dabei handelt es sich um die Nullviskosität ( $\eta_0$  in Pa.s) und die Gleichgewichtsnachgiebigkeit ( $J_e0$  in 1/Pa). Zur Bestimmung der Nullviskosität wird die Steigung der Kriechkurve genauer betrachtet (siehe Abbildung 10). Je höher der Widerstand (hohe Viskosität) gegen die Verformung ist, desto kleinere Deformationen müssen eingebracht werden, damit dieselbe Schubspannung erreicht wird. Das heißt, je flacher die Steigung der Kriechkurve ist, desto höher ist die Nullviskosität.

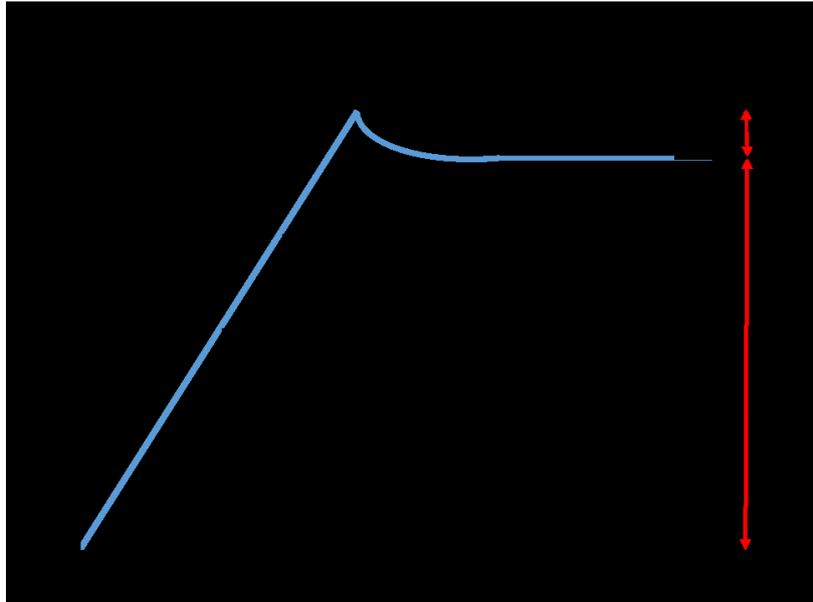


Abbildung 10: Kriechkurve

Die Gleichgewichtsnachgiebigkeit  $J_{e0}$  ist ein Maß für die elastische Eigenschaft der Polymerschmelze. Umso größer dieser Wert ist, desto größer ist auch die Elastizität der Polymerschmelze. Die Berechnung der Gleichgewichtsnachgiebigkeit erfolgt mittels Gleichung 13 [5] :

$$J_{e0} = \frac{\gamma_e}{\sigma_0} \quad ( 13 )$$

mit

$J_{e0}$  = Gleichgewichtsnachgiebigkeit in J

$\gamma_e$  = elastischer Anteil in %

$\sigma_0$  = konstant aufgebrauchte Schubspannung in Pa

Im Allgemeinen wird die gemessene Kurve aus Abbildung 10 (Deformation über Zeit) mittels Gleichung 14 und 17 approximiert. Im Zuge dieser Arbeit erfolgt dies mit der Anton Paar Geräte Software RHEOPLUS/32 V3.40. Gleichung 14 beschreibt die Korrektur der Kriechphase, und Gleichung 17 die der Relaxationsphase. Als Ergebnis erhält man die Kriechkomplianz ( $J(t)$  in  $1/\text{Pa}$ ) über der Zeit (siehe Abbildung 11). Mit Hilfe dieser Gleichungen werden drei Relaxationszeiten berechnet. Aufgrund der nicht direkt zuordenbaren Bedeutung dieser drei Relaxationszeiten wurden diese aber nicht verwendet. Jedoch wurde eine andere Möglichkeit gefunden, um eine Relaxationszeit für Polymerschmelzen zu bestimmen.

Wird die Nullviskosität mit der Gleichgewichtsnachgiebigkeit multipliziert, erhält man die Größe  $\tau_{rel}$  (siehe Gleichung 18) [19, 23]. Dieser Wert beschreibt die Relaxationszeit der untersuchten Polymerschmelze.

$$J(t) = J_0 + J_m(t) + J_n(t) \quad ( 14 )$$

$$J_m(t) = \text{Sum}(J_{m-i}(1 - \exp(-\frac{t - t_0}{\lambda_i}))) \quad ( 15 )$$

$$J_n(t) = \frac{t - t_0}{\eta_0} \quad ( 16 )$$

$$J(t) = J_{max} - J_0 - J_m(t) \quad ( 17 )$$

mit

$J(t)$  = Kriechkomplianz in 1/Pa

$J_0$  = sofortige Komplianz in 1/Pa

$J_m(t)$  = viskoelastische Komplianz in 1/Pa

$J_n(t)$  = newtonsche Komplianz in 1/Pa

$J_{max}$  = maximale Kriechkomplianz in 1/Pa

$\lambda_i$  = Relaxationszeit 1 bis 3

$i = 1...3$

$$\tau_{rel} = \eta_0 J_e^0 \quad ( 18 )$$

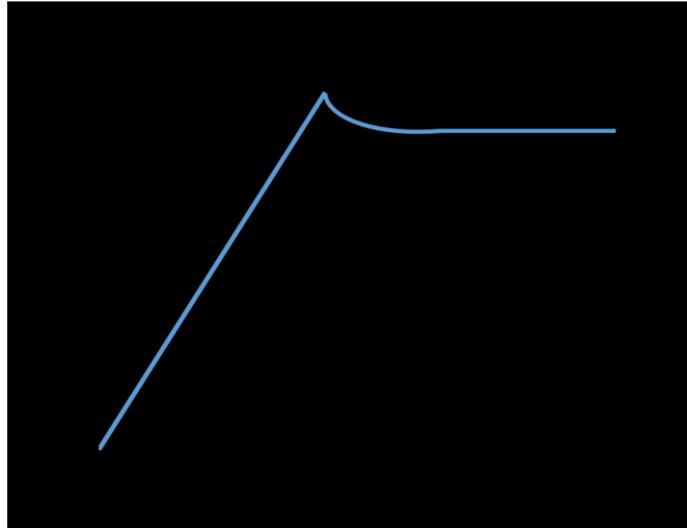


Abbildung 11: Kriechkurve

#### 2.2.4 Relaxationsversuch

Eine weitere Methode zur Charakterisierung der Viskoelastizität von Polymerschmelzen ist der Relaxationsversuch. Im Gegensatz zum Kriechversuch, der in Kapitel 2.2.3 erklärt wird, wird bei dem Relaxationsversuch über eine bestimmte Zeit eine konstante Deformation aufgebracht. Als Ergebnis erhält man eine Schubspannungs-Relaxationskurve. Für die Interpretation der Ergebniskurve muss wieder das Verhalten von idealelastischen und idealviskosen Substanzen (siehe Kapitel 2.2.1) betrachtet werden. Bei einer idealelastischen Substanz wird die Deformationsenergie gespeichert und kann somit die innere Spannung nicht abbauen. Aus diesem Grund erfolgt keine Schubspannungsrelaxation und die Kurve bleibt auf einem erhöhten Plateauwert (siehe Abbildung 12). Im Gegensatz dazu setzt eine idealviskose Substanz einer konstant gehaltenen Deformation keine Widerstandskraft entgegen, und es erfolgt eine Schubspannungsrelaxation (siehe Abbildung 13) [15].

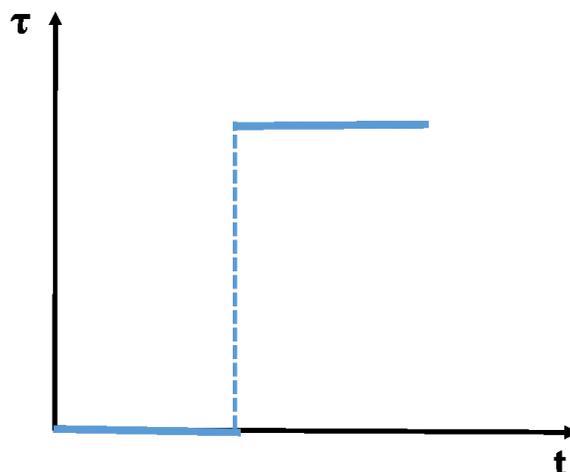


Abbildung 12: Relaxationskurve einer idealelastischen Substanz

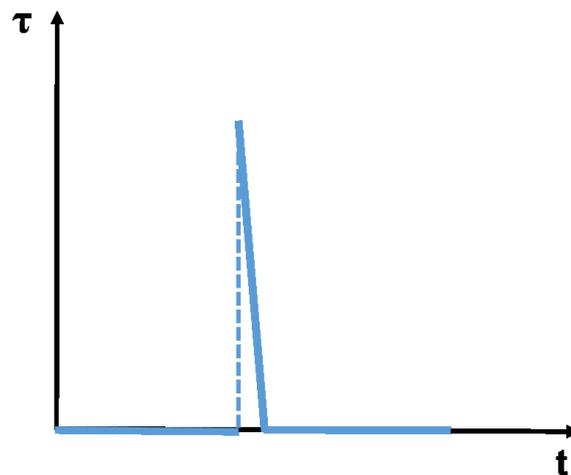


Abbildung 13: Relaxationskurve einer idealviskosen Substanz

Wird jedoch eine Polymerschmelze einer konstanten Deformation ausgesetzt, wirkt sie zunächst dieser Verformung entgegen. Erst mit der Zeit erholen sich die Moleküle von der aufgezwungenen Verformung und bauen ihre innere Spannung ab. Sie relaxieren (siehe Abbildung 14).

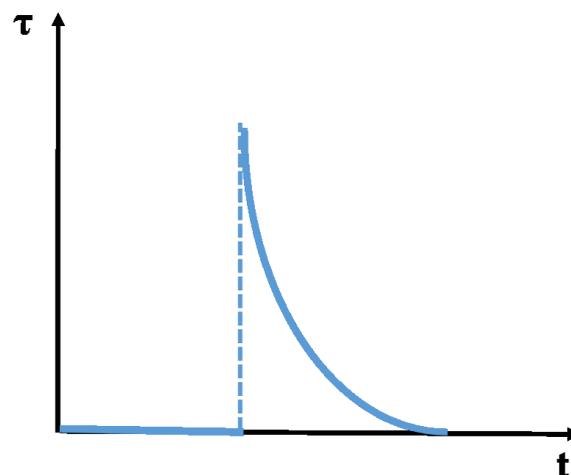


Abbildung 14: Relaxationskurve einer Polymerschmelze

Das Relaxationsverhalten von Polymerschmelzen ist abhängig von der mittleren Molmasse und der Molmassenverteilung. Kleinere Moleküle können innere Spannungen schneller abbauen als größere und benötigen eine kürzere Relaxations- bzw. Erholungszeit. Wenn im Bereich kleiner Zeiten ein steiler Abfall der Kurve beobachtet wird, deutet dies auf einen hohen Anteil an kleinen Molekülen hin.

Größere Moleküle mit höheren Molmassen und entsprechend längeren Relaxationszeiten, führen hingegen zu höheren Schubspannungswerten im Bereich großer Zeiten.

Somit kann anhand des Verlaufes der Relaxationskurve eine Aussage über das viskoelastische Verhalten der Polymerschmelze getroffen werden.

Um den Bereich kleiner Zeiten besser auswerten zu können, wird der Relaxationsmodul  $G(t)$  anhand der vorgegebenen Deformation und der Relaxationsfunktion  $\tau(t)$  berechnet und in einem doppelt-logarithmischen Diagramm dargestellt (siehe Abbildung 15) [15]. Im Zuge dieser Arbeit erfolgte dies mit der Anton Paar Geräte Software RHEOPLUS/32 V3.40.

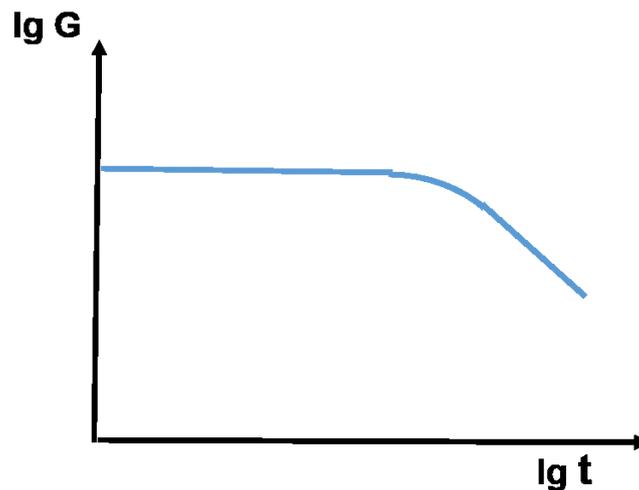


Abbildung 15: Relaxationsmodul-Kurve  $G(t)$

### 2.3 LAOS

Polymerschmelzen erfahren meistens sehr hohe Deformationen, bei denen der linear-viskoelastische Bereich verlassen wird. Mit der Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS) Methode ist es möglich, das nichtlineare viskoelastische Verhalten von Polymerschmelze zu untersuchen. Bei dieser Methode wird die Polymerschmelze durch eine hohe Erregerfrequenz beansprucht. Die nicht lineare Reaktion erzeugt mechanische Schwingungen höherer Ordnung, welche mit Hilfe der Fourier Transformation ausgewertet wird. Durch Gleichung 19 kann die Struktur des Polymers charakterisiert werden [18]:

$$LAOS - NLF = \left| \frac{G_1'}{G_3'} \right| \quad ( 19 )$$

NLF = nicht lineare Funktion

$G_1'$  = Fourier Koeffizient erster Ordnung

$G_3'$  = Fourier Koeffizient dritter Ordnung

Ist das Ergebnis höher als 2,5 deutet dies auf einen hohen Anteil an Langkettenverzweigungen hin [18].

### 3 Experimenteller Teil

Basierend auf der Literaturrecherche wurde eine Auswahl an Charakterisierungsmethoden für rheologische Eigenschaften von Polymerschmelzen getroffen. Bei der Auswahl der Methoden lag der Schwerpunkt einerseits darauf, möglichst einfache Methoden zu wählen, und andererseits diese mit bereits bewährten Charakterisierungsmethoden auf ihren Mehrwert zu vergleichen. Daher wurden in dieser Arbeit das Rheotensverfahren, das Kriech- und Entspannungsexperiment, der Relaxationsversuch sowie der Oszillationsversuch ausgewählt. Das Rheotensverfahren zur Bestimmung der Schmelzefestigkeit und der Dehnbarkeit der Schmelze hat sich bereits in der Auswahl von Materialien für das physikalische Schäumen bewährt [16, 24]. Jedoch liefert dieses Messverfahren keine Informationen über das viskoelastische Verhalten der Polymerschmelzen. Das Kriech- und Entspannungsexperiment wurde ausgewählt, da es sich um eine vergleichsweise einfache Methode handelt, welche sowohl Informationen über die mittlere Molmasse als auch über das viskoelastische Verhalten der Schmelze liefert. Wesentlich an diesem Messverfahren ist, dass mit diesem Verfahren eine Relaxationszeit der Polymerschmelze bestimmt werden kann.

Der Relaxationsversuch wurde aus den gleichen Gründen wie das Kriech- und Entspannungsexperiment ausgewählt.

Der Oszillationsversuch, oder auch Frequency Sweep Versuch genannt, liefert einerseits die Verläufe des Betrages der komplexen Viskosität und des Speicher- und Verlustmodul über der Frequenz. Andererseits kann durch Approximation der Verläufe mit geeigneten Materialmodellen komplexe Informationen über das viskoelastische Verhalten der Polymerschmelze ermittelt werden. In dieser Arbeit wurde darauf verzichtet, komplexe Modelle wie Giesekus, PTT und UPC einzusetzen, da diese im Wesentlichen nur für Simulationsrechnungen interessant sind. Aufgrund der Komplexität der Methode LAOS wurde diese ebenfalls nicht verwendet. Anstelle dieser Modelle wurde der „Cross Over Point“ und der Ansatz von Geiger et al. [6] eingesetzt, um Informationen über das viskoelastische Verhalten der Schmelze zu erhalten. Im Zuge dieser Arbeit wurde untersucht, ob die Annahme von Geiger et al. [6] für die Auslegung von Extrusionsdüsen verwendet werden kann.

Der zweite Teil dieser Arbeit beinhaltet die Herstellung der physikalisch geschäumten Muster an der PCCL (Polymer Competence Center Leoben GmbH) Schäumenanlage. Die Schäumversuche wurden mit drei verschiedenen Düsen bei konstanter Temperatur und Treibmittelgehalt durchgeführt.

Die Auswertung der geschäumten Muster und die Gegenüberstellung mit den ermittelten rheologischen Materialparametern bildeten den dritten Teil dieser Arbeit.

### 3.1 Materialien

In dieser Arbeit kommen eine lineare Polyethylen-Type (HDPE) und eine langkettenverzweigte Polyethylen-Type (LDPE) der Fa. Borealis AG (Linz, Österreich) zum Einsatz. Diese PE-Typen werden üblicherweise als Blends für die Herstellung von geschäumten Dielektrika für Koaxialkabel eingesetzt. Durch unterschiedliche Anteile der beiden Polymere können die rheologischen Eigenschaften über einen sehr weiten Bereich variiert werden, um somit das viskoelastische Verhalten der Schmelze zu beeinflussen.

Untersucht wurden dabei folgende LDPE/HDPE Blendrezepturen: 100/0, 75/25, 50/50, 35/65, 25/75 und 0/100 Gew.-%. Als Treibmittel wurde Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>, 99,9 % rein, Linde Gas, Österreich) verwendet. In dieser Arbeit wurde ein aktives Nukleierungsmittel (Azodicarbonamid, PolyOne GmbH, Deutschland) auf Basis eines LDPE- Trägerpolymers eingesetzt. Die Eigenschaften der verwendeten Materialien sind in Tabelle 1 angeführt.

*Tabelle 1: Eigenschaften verwendeter Materialien*

<b>Material</b>	<b>Name</b>	<b>MFR</b>
HDPE	Borcell HE1123	8 g/10 min (190°C/2,16 kg)
LDPE	Borcell LE1120	5 g/10 min (190°C/2,16 kg)
Nukleierungsmittel (PolyOne GmbH, Deutschland)	exothermes chemisches Treibmittel	LDPE Träger
Treibmittel (Linde Gas, Österreich)	CO <sub>2</sub>	

In Folge dieser Arbeit werden die Materialformulierungen wie folgt bezeichnet: Die Gewichtsprozent werden als % und LDPE als L und HDPE als H abgekürzt. Daraus ergeben sich folgende Bezeichnungen: LDPE\_100%, L/H\_75/25%, L/H\_50/50%, L/H\_35/65%, L/H\_25/75% und HDPE\_100%.

## 3.2 Verwendetes Equipment und Methodik

Die Herstellung der Probekörper für die rheologischen Untersuchungen umfasste die Herstellung von Compounds mit dem Labordoppelschneckenextruder Brabender Rheograph PL 2000 (Brabender Technologie KG, Duisburg, Deutschland), einem Wasserbad und einem Granulator (Automatik Plastics Machinery GmbH, Aschaffenburg, Deutschland). Mit der Plattenpresse P 200 PV (Dr. Collin GmbH, Ebersberg, Deutschland) wurden die einzelnen Compounds zu 2 mm dicken Platten verarbeitet. Diese Platten wurden an dem Anton Paar Rheometer MCR 501 (Anton Paar GmbH, Graz) mit einer Kegel/Platte Konfiguration unter Stickstoffatmosphäre untersucht. Die Schmelzefestigkeit wurde mit dem Rheotens-Messgeräte Rheotens 71.97 der Fa. Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH (Buchen, Deutschland) bestimmt. Das Aufschmelzen und Fördern der Schmelze erfolgte mit einem Hochdruckkapillarrheometer der Type Rheograph 2002 der Fa. Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH (Buchen, Deutschland).

Das Schäumverhalten der einzelnen Blends wurde an der PCCL Schäumenanlage Rosendahl untersucht. Für diese Experimente kam ein öltemperiertes Runddüsenwerkzeug zum Einsatz, bei dem die Einsätze und somit die Fließkanalgeometrie austauschbar ist. Insgesamt wurden dabei drei unterschiedliche Düseneinsätze verwendet. Die Geometrien der Einsätze sind in Kapitel 3.2.3 in Tabelle 2 dargestellt. Das Treibmittel wurde über eine Spritzenpumpe (Teledyne Isco 260 D, USA) über eine Rohrleitung (Swagelok 1/8") in den Extruderzylinder gepumpt. Ein Rückschlagventil (Typ Krauss Maffei Berstorff, Deutschland) verhinderte ein Eindringen der Schmelze in die Rohrleitung.

Für die Auswertung der Schaumeigenschaften wurden lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschnittsflächen der extrudierten Schaumproben gemacht. Die Auswertung der Bilder erfolgte mit dem Freeware Programm ImageJ [9]. Ausgewertet wurde der mittlere Zelldurchmesser und die Zelldichte. Die Zelldichte ist dabei ein indirektes Maß für die Nukleierungsrate. Die Bestimmung der Dichte erfolgte mittels einer Mettler Toledo Präzisionswaage, welche mit dem Mettler Toledo Dichte-Kit ausgestattet ist (siehe Kapitel 3.2.5).

### 3.2.1 Kegel/Platte Rheometer

Die Oszillationsexperimente, Kriech- und Entspannungsexperimente und die Relaxationsversuche wurden mit dem Anton Paar Rheometer der Type Physica MCR501 (Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) (siehe Abbildung 16) durchgeführt. Die Oszillationsversuche bzw. Frequency Sweep Experimente wurden im Kreisfrequenzbereich von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  bis  $500 \text{ s}^{-1}$  durchgeführt. Vorab wurde für jede Temperatur und Materialformulierung die Grenze des linear- viskoelastischen Bereiches ermittelt. Die verwendeten Methoden zur Bestimmung des viskoelastischen Verhaltens werden in Kapitel 2.2.1, 2.2.3 und 2.2.4 genauer beschrieben. Die Messkammer wurde während der Messungen mit einem Inertgas (Stickstoff) gespült. Die Auswertung, Temperaturverschiebung und Approximation der gemessenen Kurven wurden mit der Software RHEOPLUS/32 V3.40 (Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) durchgeführt.



*Abbildung 16: Anton Paar Rheometer Physica MCR501*

Der benützte Messkegel hatte einen Durchmesser von 25 mm und eine Kegelwinkel von  $5^\circ$ . Die Messungen wurden für jedes Material dreimal wiederholt. Für jede Wiederholung wurde eine neue Probe verwendet.

### 3.2.2 Rheotens

Für die Rheotensversuche wurde ein Hochdruckkapillarrheometer, Typ Rheograph 2002, und das Messsystem Rheotens 71.97 von Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH (Buchen, Deutschland) verwendet. Mit dieser Apparatur wird die Ausziehfähigkeit von Polymerschmelzen bestimmt. Im Hochdruckkapillarrheometer wird der zu untersuchende Kunststoff aufgeschmolzen und dann mit Hilfe eines Stempels durch eine Düse gedrückt. Der austretende Schmelzestrang wird uniaxial über die Abzugsräder mit einer vorgegebenen Beschleunigung verstreckt. Während des Versuches wird die Abzugskraft über der Abzugsgeschwindigkeit aufgezeichnet.



*Abbildung 17: Hochdruckkapillarrheometer Typ Rheograph 2002*

#### 3.2.3 Extrusionsanlage

Die physikalisch geschäumten Proben wurden an der PCCL Schäumenanlage hergestellt. Wesentliche Bestandteile dieser Schäumenanlage sind der fördersteife Einschneckenextruder Rosendahl RE 45 (Rosendahl Maschinen GmbH, Pischelsdorf, Steiermark), der statische SMB-R Mischer (Sulzer Chemtech AG, Winterthur, Schweiz) und die Gasdosierstation Teledyne Isco Syringe Pump 260 D (Teledyne Isco Inc, Lincoln, USA) (siehe Abbildung 18). Die einzelnen Zonen des Einschneckenextruders Rosendahl RE 45 sind in Abbildung 19 dargestellt. Mit Hilfe der Gasdosierstation wird das flüssige CO<sub>2</sub> verdichtet und als superkritisches CO<sub>2</sub> bereitgestellt. In diesem Aggregatzustand besitzt CO<sub>2</sub> sowohl die Eigenschaften eines Gases, als auch die einer Flüssigkeit. Superkritische Fluide haben eine Viskosität bzw. Dichte ähnlich einer Flüssigkeit und die Diffusionseigenschaften eines Gases [26]. Um diesen Zustand zu erreichen, muss sowohl die Temperatur als auch der Druck über den kritischen Bedingungen liegen (siehe Abbildung 20). Bei Kohlendioxid liegt der kritische Druck bei ca. 73,8 bar und 31°C [13]. Als Werkzeug wurde eine Runddüsenaufnahme eingesetzt, wobei für diese Arbeit drei unterschiedliche Düsen (siehe Tabelle 2) zum Einsatz kamen. Die Experimente wurden alle mit derselben Temperaturprofil (siehe Tabelle 3) und Treibmittelgehalt durchgeführt. Die Versuche wurden mit einer Durchflussrate von ca. 0,55 ml/min CO<sub>2</sub> (entspricht ~0,8 Gew.-% CO<sub>2</sub> bezogen auf die Materialformulierung) und einer Drehzahl von 10 U/min durchgeführt.

Alle physikalisch geschäumten Muster wurden hierbei nach demselben Ablauf hergestellt. Der erste Schritt war die Herstellung der Trockenmischung zwischen dem LDPE, HDPE und dem Nukleierungsmittelmaterbatch. Hierzu wurden die einzelnen Komponenten eingewogen und sorgfältig mit der Hand vermischt. Dabei wurde großer Wert darauf gelegt eine homogene Trockenmischung zu erhalten. Im nächsten Schritt wurde die Materialformulierung in den Trichter des Extruders gefüllt und, nachdem stationäre Bedingungen erreicht worden sind, mit der Injektion des Treibmittels gestartet. Üblicherweise dauerte das Anfahren bzw. Wechseln des Materials ca. 20 min. Nachdem wieder stationäre Bedingungen erreicht worden sind, wurde mit der Entnahme der Probenmuster begonnen. Die Probenmuster wurden dabei mit einer Metallplatte so entnommen, dass diese möglichst wenig deformiert worden sind. Im Allgemeinen wurde bei der Versuchsplanung so vorgegangen, dass immer mit der Materialformulierung mit der geringsten Viskosität gestartet wurde. Danach kam jeweils die Materialformulierung mit der nächsthöheren Viskosität zum Einsatz. Sobald alle geschäumten Muster für eine Runddüsengeometrie fertiggestellt worden sind, wurde der Düsenersatz gewechselt.



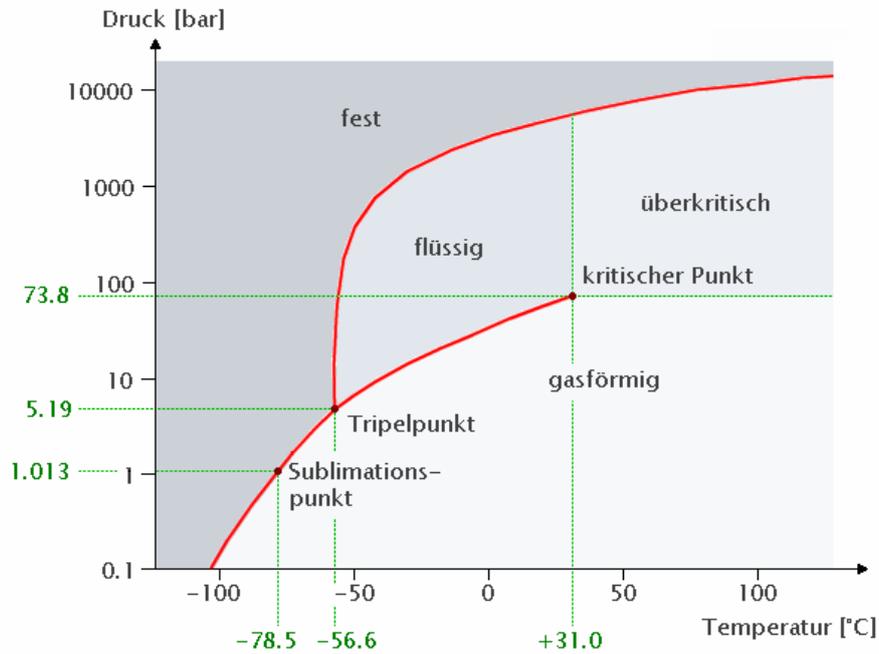


Abbildung 20: Phasendiagramm von CO<sub>2</sub> [13]

Tabelle 2: Geometrie der eingesetzten Runddüseneinsätze

Runddüseneinsatz	Ø-Runddüse in mm	Länge Runddüse in mm	Länge Übergang in mm
Düse 1	4	40	2
Düse 2	2,5	10,5	7,5
Düse 3	2	7,8	5

Tabelle 3: Temperaturprofil entlang des Extruders

Extruderzone	T in °C	Extruderzone	T in °C
Einzugszone	86	Zone 4	170
Zone 2	120	Zone 5 – 10	180
Zone 3	150	Düse	185

### 3.2.4 Charakterisierung der Schaummorphologie

Für die Bestimmung des mittleren Zelldurchmessers wurde von mindestens 50 unterschiedlichen Zellen die Fläche bestimmt. Die Bestimmung des mittleren Zelldurchmessers erfolgte anhand der Methode des repräsentativen Kreisdurchmessers, da die Schaumzellen in der Regel deformiert sind und somit die Vergleichbarkeit nicht ohne weiteres gegeben ist. Zu diesem Zweck wurde für die bestimmten Flächen der Durchmesser unter Annahme einer ideal runden Schaumzelle bestimmt. Mit Hilfe der Gleichung 20 wurde zunächst der Durchmesser bestimmt. Anschließend wurde daraus der Mittelwert gebildet.

$$D_{z,Kreis} = \sqrt{\frac{4A_z}{\pi}} \quad (20)$$

mit

$D_{z, Kreis}$  = Durchmesser der Schaumzelle unter Annahme Kreisquerschnitt in  $\mu\text{m}$

$A_z$  = Fläche der Schaumblase in  $\mu\text{m}^2$

Die mittlere Zelldichte gibt an wie viele Zellen in einer Volumeneinheit vorhanden sind. Diese Größe kann als indirektes Maß für die Nukleierungsrate gesehen werden.

Für die Bestimmung der mittleren Zelldichte musste zuvor die Dichte der nicht geschäumten ( $\rho_p$ ) und der geschäumten Materialien ( $\rho_F$ ) ermittelt werden. Die Dichte wurde nach dem Archimedesprinzip mit der Messapparatur, welche in Kapitel 3.2.5 beschrieben wird, bestimmt. Die Berechnung der mittleren Zelldichte ( $N_b$  in Zellen pro  $\text{cm}^3$ ) erfolgte nach Gleichung 21 [1].

$$N_b = \left(\frac{N}{A}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\rho_p}{\rho_F} \quad (21)$$

mit

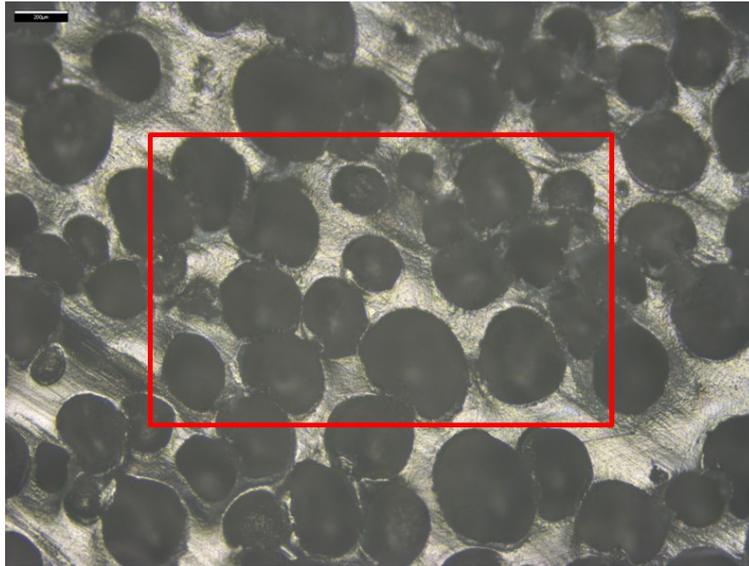
$N_b$  = mittlere Zelldichte in Zellen pro  $\text{cm}^3$

$N$  = Anzahl der Zellen in Fläche  $A$

$A$  = Betrachtete Fläche der Schaumstruktur in  $\text{cm}^2$

$\rho_p$  = Dichte der nicht geschäumten Materialien in  $\text{kg}/\text{m}^3$

$\rho_F$  = Dichte der geschäumten Materialien in  $\text{kg}/\text{m}^3$



*Abbildung 21: Bestimmung der Zelldichte mit Hilfe des Freeware Programmes ImageJ*

### **3.2.5 Dichte Messapparatur**

Bei der verwendeten Messapparatur handelt es sich um eine XS205 DualRange Analysenwaage der Firma Mettler Toledo GmbH (Greifensee, Schweiz), welche mit dem Dichtekit der Firma Mettler Toledo GmbH ausgestattet war (siehe Abbildung 22). Die Ermittlung der Dichte erfolgt nach dem Archimedisches-Prinzip.



*Abbildung 22: Dichte Messapparatur XS205 DualRange der Firma Mettler Toledo GmbH*

## 4 Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen

### 4.1 Rheotens

Die Ermittlung der Schmelzefestigkeit und Ausziehfähigkeit der einzelnen Materialien erfolgte mit einer Rundlochkapillare mit einer Länge von 30 mm und einem Durchmesser von 2 mm. Die Messungen wurden mit einer Stempelgeschwindigkeit von 1,9 mm/s, was einer scheinbaren Schergeschwindigkeit von  $274 \text{ s}^{-1}$  bei der verwendeten Rundlochkapillare entspricht, durchgeführt. Zu Beginn der Messung sollte die Abzugsrädergeschwindigkeit mit der Extrusionsgeschwindigkeit des Schmelzestranges übereinstimmen. Das heißt, dass die Verstreckung des Schmelzestranges zu Beginn „Null“ sein sollte. Aus diesem Grund wurde erst mit den Messungen begonnen als dieses Kriterium erfüllt war. Die Messungen wurden bei einer eingestellten Prüftemperatur von  $150^\circ\text{C}$  und einer Aufschmelzzeit von 4 Minuten durchgeführt. In Abbildung 23 sind die Rheotenskurven der untersuchten Materialien dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle Startpunkte der Kurven auf eine Abzugsgeschwindigkeit von 0 mm/s und Abzugskraft von 0 mN verschoben. Für eine bessere Übersicht sind in Tabelle 4 alle Maximalwerte der gemessenen Rheotenskurven angegeben.

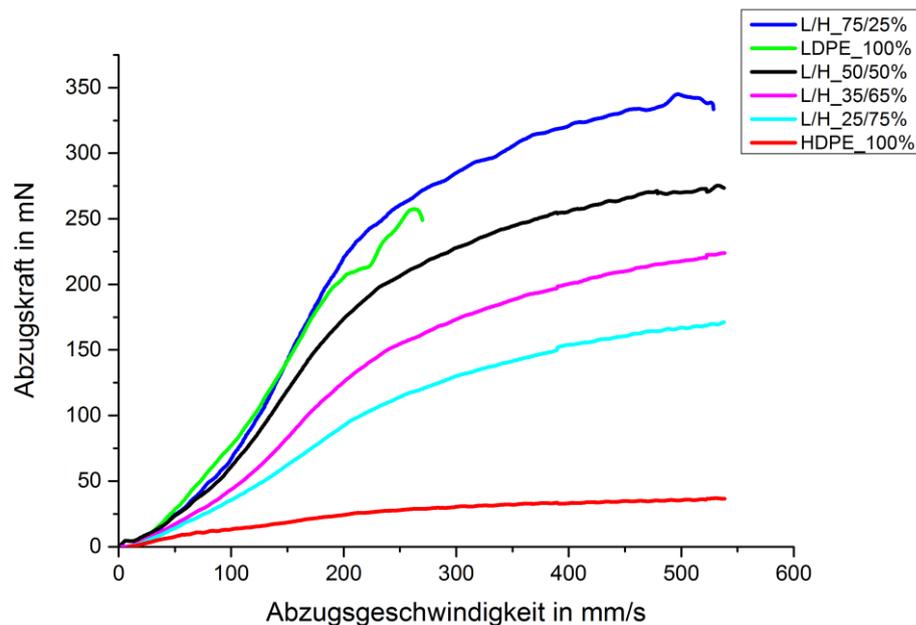


Abbildung 23: Rheotenskurven gemessen bei  $150^\circ\text{C}$  mit Göttfert Rheotens 71.97

*Tabelle 4: Maximalwerte der Rheotenskurven*

<b>Material</b>	<b>Maximalwert der Abzugsgeschwindigkeit (mm/s)</b>	<b>Maximalwert der Abzugskraft (mN)</b>
LDPE_100%	270	249
L/H_75/25%	529	333
L/H_50/50%	538	274
L/H_35/65%	538	224
L/H_25/75%	538	171
HDPE_100%	538	37

In Abbildung 23 ist zu erkennen, dass mit Zunahme des LDPE Anteil es zu einem Anstieg der Schmelzefestigkeit kommt. Grund dafür sind die Seitenketten der stark verzweigten LDPE Type. Bei Belastung wirken Seitenketten wie „Anker“ und es muss mehr Kraft aufgewandt werden, um die Polymerschmelze zu verstrecken. Eine Ausnahme bildet hier die reine LDPE Type. Diese weist eine geringere Abzugskraft auf, als das Blend mit 75 % LDPE Anteil. Grund hierfür könnten synergistische Effekte zwischen dem verzweigten und linearen Polymeren bei dem Blend mit 75 % LDPE sein. Der geringe Anteil an HDPE könnte zu zusätzlichen physikalischen Vernetzungspunkten führen, was einen Anstieg der Schmelzefestigkeit bewirkt. Jedoch konnte hierzu in der Literatur keine Erklärung gefunden werden. Eine weitere mögliche Erklärung könnte sein, dass bei den Untersuchungen des reinen LDPE viskoelastische Effekte zu einer Reduktion der Schmelzefestigkeit geführt haben. Jedoch war eine Erhöhung der Prüftemperatur aufgrund der Klebrigkeit der extrudierten Stränge nicht möglich.

## 4.2 Oszillationsversuche

Die Oszillationsversuche erfolgten unter Stickstoffatmosphäre bei drei verschiedenen Temperaturen (150°C, 170°C, 190°C). Mit Hilfe der Gerätesoftware RHEOPLUS/32 V3.40 (Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) wurde für jede Materialformulierung eine Temperaturverschiebung durchgeführt. Die erhaltene Masterkurve wurde dann in weiterer Folge mit dem Cross-Ansatz approximiert (siehe Abbildung 24).

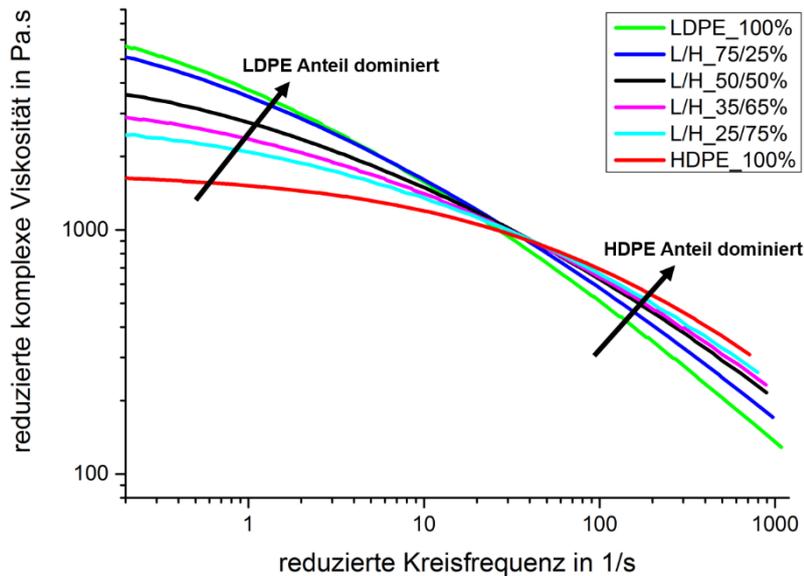


Abbildung 24: Masterkurve aller Materialformulierungen bei 170 °C

Anhand der Masterkurven in Abbildung 24 ist ein deutlicher Unterschied zwischen niedrigen und hohen Kreisfrequenzen zu erkennen. Bei niedrigen Kreisfrequenzen weisen die Materialformulierungen mit höherem LDPE Anteil die höchsten Viskositätswerte auf. Bei hohen Kreisfrequenzen zeigt sich jedoch das genaue Gegenteil. Hier nimmt die Viskosität mit steigendem LDPE Anteil ab. Dies kann anhand der Molmassenverteilung erklärt werden. LDPE weist üblicherweise eine breite Molmassenverteilung auf. Als Folge der breiten Molmassenverteilung dominieren im Bereich niedriger Frequenzen bzw. Schergeschwindigkeiten die langen Polymerketten, welche aufgrund der Vielzahl an Verschlaufungen und Verhakungen zu einer relativ hohen Viskosität führen. Im Bereich hoher Frequenzen bzw. Schergeschwindigkeiten bewirken die kurzen Polymerketten eine Art Schmiereffekt, welcher zu einer vergleichsweise geringen Viskosität führt. HDPE hingegen weist eine relativ enge Molmassenverteilung auf, und besitzt somit einen geringeren Anteil an kurzen und langen Polymerketten. Aus diesem Grund weisen die Blends mit höherem HDPE Anteil bei niedrigen Frequenzen eine geringere Viskosität auf.

Aufgrund des geringen Anteils an kurzen Polymerketten kommt es zu keinem sogenannten „Schmiereffekt“ und führt somit zu einer höheren Viskosität.

Die ermittelten Parameter des Cross Ansatzes (siehe Kapitel 2.2.1) sind in Tabelle 5 dargestellt. Die Aktivierungsenergie wurde mit Hilfe des Arrhenius Ansatzes ermittelt.

*Tabelle 5: Parameter a, b, c des Cross Ansatzes und Aktivierungsenergie nach Arrhenius bei der Bezugstemperatur von 170°C*

<b>Name</b>	<b>a (Pa.s)</b>	<b>b (s)</b>	<b>c ( )</b>	<b>Aktivierungsenergie (kJ/mol)</b>
LDPE_100%	7741	1,09	0,569	56,60
L/H_75/25%	7015	0,72	0,575	51,70
L/H_50/50%	4554	0,32	0,543	40,41
L/H_35/65%	3378	0,17	0,528	44,87
L/H_25/75%	2708	0,09	0,511	36,80
HDPE_100%	1783	0,03	0,479	27,77

Aus Tabelle 5 ist zu erkennen, dass die Materialformulierungen mit steigendem LDPE Anteil höhere Nullviskositäten, Relaxationszeiten und Aktivierungsenergien aufweisen. Der Grundgedanke dieser Masterarbeit ist es, dass nicht-relaxierte Deformationen zu einem höheren Ungleichgewicht führen, das wiederum eine Verbesserung der Nukleierungsrate zu Folge hat. Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass mit den Materialformulierungen 75 % und 100 % LDPE Anteil die besten Ergebnisse hinsichtlich der Nukleierungsrate erzielt werden können.

Mit Hilfe der Oszillationsversuche wurden auch der Verlauf des Speicher- und Verlustmodul („Cross Over Point“) der einzelnen Materialien bestimmt. Diese Methode ist aber leider nicht geeignet für die Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens von Polymerschmelzen. Grund dafür ist, dass nicht bei allen Materialien und Temperaturen ein „Cross Over Point“ ermittelt werden konnte und diese Methode eigentlich nur für lineare Polyolefine zulässig ist.

In Tabelle 6 ist der jeweilige Schnittpunkt und die dazugehörige Kreisfrequenz bei 150°C angeführt. Die Ergebnisse bei den anderen Temperaturen sind aus dem Anhang (siehe Tabelle 24 und Tabelle 25) zu entnehmen.

Tabelle 6: "Cross Over Point" bei 150°C

Name	Schnittpunkt (Pa)	Kreisfrequenz (1/s)
LDPE_100%	21598	20
L/H_75/25%	43135	66
L/H_50/50%	83569	207
L/H_35/65%	99402	279
L/H_25/75%	122420	369
HDPE_100%	-	-

Anhand der Tabelle 6 kann man erkennen, dass der Schnittpunkt des Speicher- und Verlustmoduls mit steigendem LDPE Anteil zu niedrigeren Kreisfrequenzen verschoben wird. Liegt der „Cross Over Point“ bei niedrigeren Werten, lässt dies auf eine höhere mittlere Molmasse und somit auf eine längere Relaxationszeit schließen (siehe Kapitel 2.2.1). Ebenfalls zu erkennen ist, dass der „Cross Over Point“ mit höherem LDPE Anteil zu niedrigeren Schubmodulwerten verschoben ist. Dies deutet auf eine breite Molmassenverteilung hin. Aufgrund des begrenzten Messbereiches konnte bei der HDPE Type kein Schnittpunkt gefunden werden. Mit Hilfe des „Cross Over Points“ erhält man aber nur eine qualitative Information über die Relaxationszeit und bekommt wenn, nur einen groben Überblick über das Verhalten von Polymerschmelzen.

### 4.3 Relaxationsversuche

Die Relaxationsversuche wurden bei einer Temperatur von 170°C durchgeführt und wurden für jedes Material dreimal wiederholt. Für jede Wiederholung wurde eine neue Probe verwendet. Die Messbedingungen waren wieder für jedes Material gleich. Die Proben wurden 1000 Sekunden lang bei einer konstanten Deformation von 10 % belastet. Anschließend wurde mit Hilfe der Gerätesoftware RHEOPLUS/32 V3.40 (Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) der Relaxationsmodul ermittelt. In Abbildung 25 sind die Mittelwertkurven der untersuchten Materialformulierungen dargestellt.

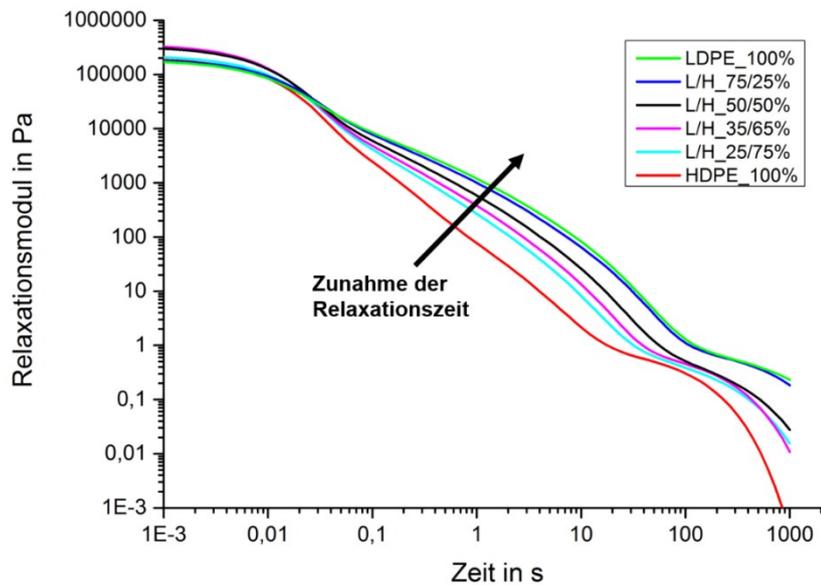


Abbildung 25: Relaxationsmodul bei 170°C

Die untersuchten LDPE und HDPE Type weisen (siehe Abbildung 25) einen deutlichen Unterschied im Relaxationsverhalten auf. Die lineare HDPE Type zeigt eine schnellere Relaxation als die verzweigte LDPE Type. Ebenfalls kann man aus den Darstellungen erkennen, dass sich die Kurven mit steigendem LDPE Anteil zu längeren Relaxationszeiten verschieben. Das gleiche Ergebnis konnte mit Hilfe des Parameters  $b$  des Cross Ansatzes und dem „Cross Over Point“ ermittelt werden (siehe Kapitel 4.2). Aber auch hier gilt, wie beim „Cross Over Point“, dass diese Methode nur eine qualitative Information über das Relaxationsverhalten der Polymerschmelze liefert.

#### 4.4 Kriech- und Entspannungsexperimente

Die Kriech- und Entspannungsexperimente wurden unter Stickstoffatmosphäre bei drei verschiedenen Temperaturen (150°C, 170°C, 190°C) durchgeführt. Im ersten Messabschnitt wurde die Polymerschmelze mit einer Schubspannung von 200 Pa konstant belastet und die Auslenkung des Messkegels aufgezeichnet. Nach genau 300 Sekunden wurde die Schubspannung spontan auf „Null“ gesetzt und die Rückstellung des Messkegels aufgezeichnet. Die Entspannungsphase betrug für alle Messungen jeweils 700 s. Die Gültigkeit der Rückstellungsmessungen wurde anhand von zwei Kriterien überprüft [5].

In Abbildung 26 sind die Mittelwertkurven des Kriech- und Entspannungsexperimentes der einzelnen Materialien bei 150°C dargestellt. Anhand der Steigung der einzelnen Kurven lässt sich erkennen, dass mit steigendem LDPE Anteil die Nullviskosität steigt. Ein steiler Anstieg bedeutet, dass höhere Deformationen aufgebracht werden müssen um die gleiche

Schubspannung zu erreichen. In Tabelle 7 sind die Werte der einzelnen Polymerschmelzen angegeben. Für diese Arbeit ist aber vor allem die Gleichgewichtsnachgiebigkeit ( $J_e0$ ) von großer Bedeutung. Dieser Parameter ist ein Maß für die Elastizität der Polymerschmelze. Denn eine hohe Gleichgewichtsnachgiebigkeit lässt auf einen größeren elastischen Anteil schließen.

Anhand der Ergebnisse aus Tabelle 7 wird wieder die Abhängigkeit vom LDPE Anteil ersichtlich. Beim Vergleich der reinen LDPE und HDPE Type sieht man, dass der elastische Anteil der LDPE Type fast doppelt so groß ist, wie der der reinen HDPE Type. Interessant ist, dass die LDPE Type mit 75 % Anteil einen höheren elastischen Anteil aufweist, als die reine Type. Das gleiche Phänomen konnte beim Rheotensversuch beobachtet werden. Man darf hier aber nicht außer Acht lassen, dass LDPE (120°C [27]) und HDPE (135°C [27]) unterschiedliche Schmelztemperaturen aufweisen. Dies könnte zu einem synergistischen Effekt durch 25 Gew. % von HDPE in der LDPE Matrix führen und daher den erheblichen Einfluss erklären.

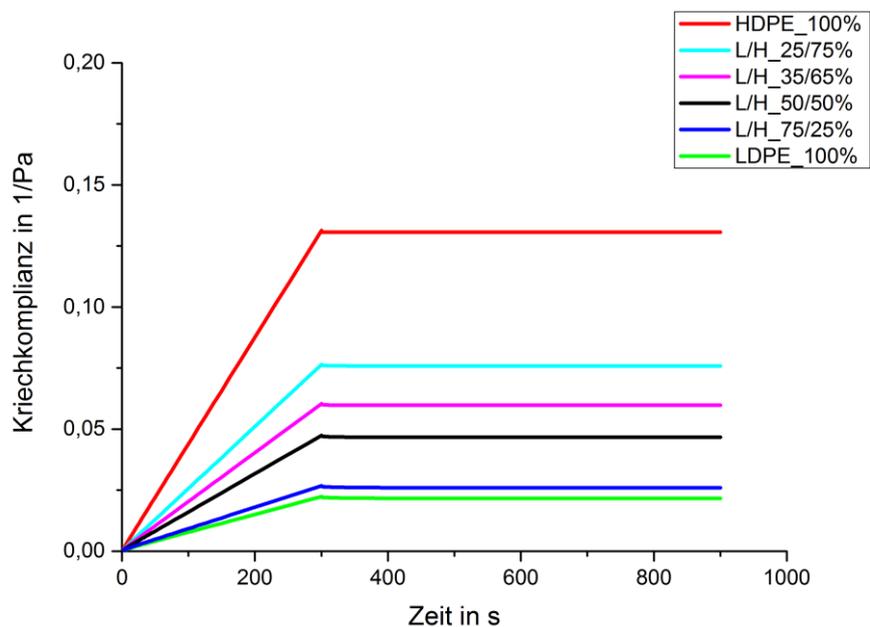


Abbildung 26: Kriech- und Entspannungskurven der einzelnen Materialien bei 150°C

Tabelle 7: Nullviskosität und Gleichgewichtskomplianz bei 150°C

<b>Name</b>	<b>Nullviskosität in Pas</b>	<b>Je0 in 1/Pa 10<sup>-4</sup></b>
LDPE_100%	13712	6,16
L/H_75/25%	11440	6,63
L/H_50/50%	6398	5,24
L/H_35/65%	5006	4,54
L/H_25/75%	3945	4,08
HDPE_100%	2291	2,7

Die Ergebnisse, welche bei 170°C bestimmt worden sind, sind in Abbildung 27 und Tabelle 8 dargestellt. Anhand der Ergebnisse ist zu erkennen, dass sich das Verhalten der Polymerschmelzen bei höherer Temperatur mit denen bei niedriger Temperatur deckt. Hierbei hat sich gezeigt, dass bei den Blends mit 50 %, 75 % LDPE und reinem LDPE die Gleichgewichtsnachgiebigkeit zunimmt. Dies kann dadurch erklärt werden, dass aufgrund der höheren Temperatur die Viskosität abnimmt und dadurch größere Auslenkungen notwendig sind, um dieselbe Schubspannung zu erreichen. Dadurch werden die einzelnen Polymerketten stärker deformiert, wodurch vor allem die langkettenverzweigten Moleküle eine höhere Rückstellung aufweisen. Für eine sinnvolle Vergleichbarkeit von unterschiedlichen Materialien und Materialformulierungen sollten die Kriech- und Entspannungsexperimente immer bei derselben Temperatur und Schubspannung durchgeführt werden.

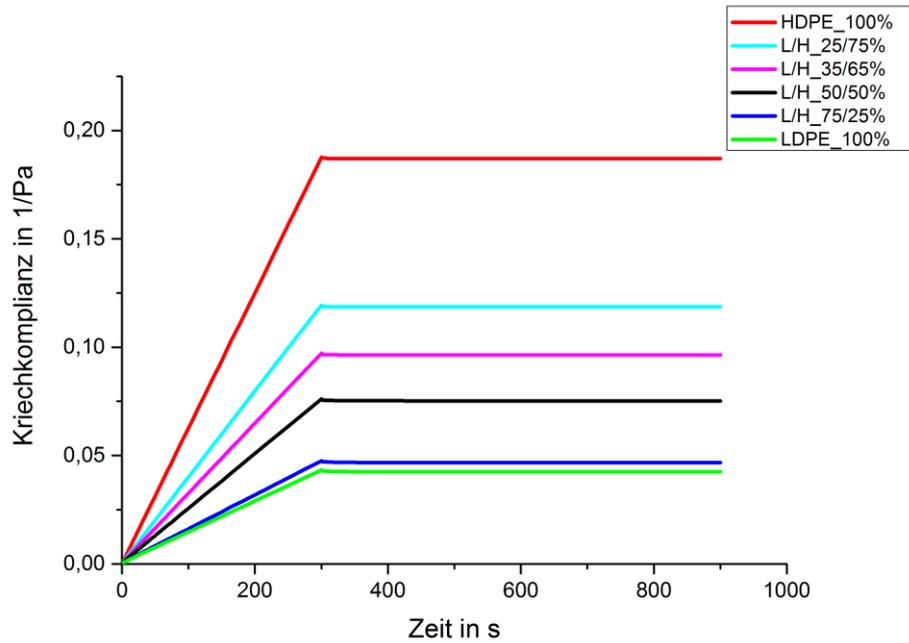


Abbildung 27: Kriech- und Entspannungskurven der einzelnen Materialien bei 170°C

Tabelle 8: Nullviskosität und Gleichgewichtskomplianz bei 170°C

Name	Nullviskosität in Pas	Je0 in 1/Pa 10 <sup>-4</sup>
LDPE_100%	7009	6,36
L/H_75/25%	6380	7,12
L/H_50/50%	3950	5,89
L/H_35/65%	3101	4,24
L/H_25/75%	2517	3,97
HDPE_100%	1601	2,67

Die bei 190°C ermittelten Kurven (siehe Abbildung 28) zeigen einen Unterschied zu den vorherigen Untersuchungen. Das Blend mit 75 % LDPE Anteil weist eine höhere Nullviskosität als die reine LDPE Type auf (siehe Tabelle 9).

Dieses Ergebnis deckt sich mit den Ergebnissen der Rheotens- und Relaxationsversuche, wobei im Rahmen dieser Arbeit keine Erklärung für dieses Verhalten gefunden werden konnte.

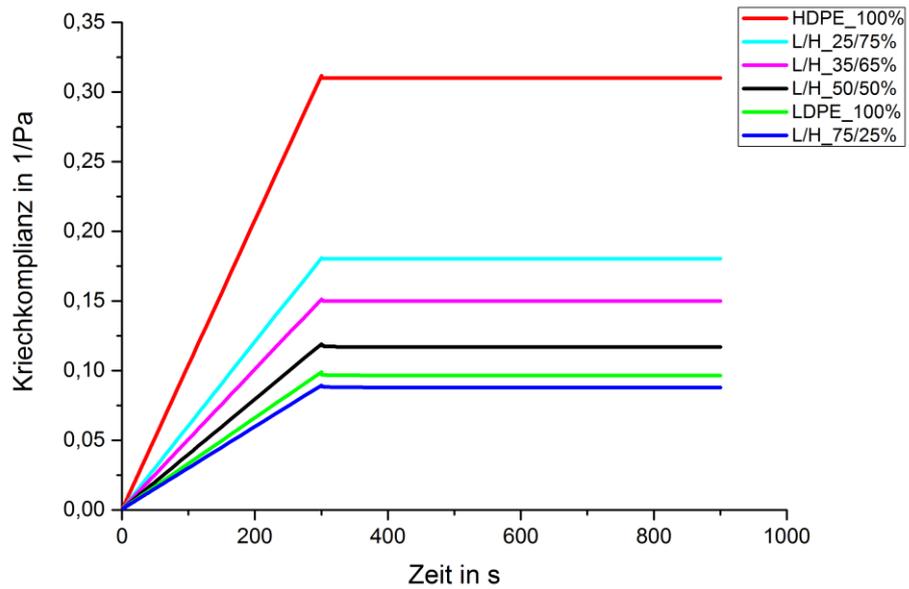


Abbildung 28: Kriech- und Entspannungskurven der einzelnen Materialien bei 190°C

Tabelle 9: Nullviskosität und Gleichgewichtskomplianz bei 190°C

Name	Nullviskosität in Pas	Je0 in 1/Pa 10 <sup>-4</sup>
LDPE_100%	3053	7,76
L/H_75/25%	3385	9,39
L/H_50/50%	2531	5,4
L/H_35/65%	1990	4,04
L/H_25/75%	1661	3,88
HDPE_100%	963	3,08

Für einen besseren Vergleich sind in Tabelle 10 noch einmal die Gleichgewichtsnachgiebigkeitswerte bei allen drei Temperaturwerten angeführt.

*Tabelle 10: Gleichgewichtsnachgiebigkeitswerte bei allen drei Temperaturen*

<b>Name</b>	<b>Je0 in 1/Pa 10<sup>-4</sup> bei 150°C</b>	<b>Je0 in 1/Pa 10<sup>-4</sup> bei 170°C</b>	<b>Je0 in 1/Pa 10<sup>-4</sup> bei 190°C</b>
LDPE_100%	6,16	6,36	7,76
L/H_75/25%	6,63	7,12	9,39
L/H_50/50%	5,24	5,89	5,4
L/H_35/65%	4,54	4,24	4,04
L/H_25/75%	4,08	3,97	3,88
HDPE_100%	2,7	2,67	3,08

In Tabelle 11 sind die mit Gleichung 18 berechneten Relaxationszeiten angeführt.

*Tabelle 11: Relaxationszeit  $\tau_{rel}$  bei allen drei Temperaturen*

<b>Name</b>	<b><math>\tau_{rel}</math> in s bei 150°C</b>	<b><math>\tau_{rel}</math> in s bei 170°C</b>	<b><math>\tau_{rel}</math> in s bei 190°C</b>
LDPE_100%	8,45	4,46	2,37
L/H_75/25%	7,58	4,54	3,18
L/H_50/50%	3,35	2,33	1,37
L/H_35/65%	2,27	1,31	0,80
L/H_25/75%	1,61	1,00	0,64
HDPE_100%	0,62	0,43	0,30

Aus Tabelle 11 kann man drei Informationen entnehmen. Erstens steigt mit steigendem LDPE Anteil die Relaxationszeit. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da mit steigendem LDPE Anteil es zu einem Anstieg der Gleichgewichtsnachgiebigkeit und somit ein höherer elastischen Anteil vorliegt. Zweitens kann man erkennen, dass höhere Temperaturen zu einer Abnahme der

Relaxationszeit führen. Ebenfalls ist aus Tabelle 11 ersichtlich, dass die Materialformulierung mit 75 % LDPE Anteil bei höheren Temperaturen eine höhere Relaxationszeit aufweist als die reine LDPE Type. Eine mögliche Erklärung könnte die Steigerung der Temperatur sein. Eine höhere Temperatur führt zu einer Zunahme des freien Volumens, wodurch die Beweglichkeit der Ketten (vor allem der Seitenketten) zunimmt. Dies könnte der Grund sein, weshalb die Relaxationszeit der Seitenketten der reinen LDPE Type stärker abnimmt. Die synergistischen Effekte der langen linearen HDPE Polymerketten, könnten als eine Art zusätzliche rheologische Feder wirken, weshalb es zu einem Anstieg der Relaxationszeit gekommen ist. Jedoch konnte in der Literatur keine Erklärung gefunden werden.

Im Gegensatz zu den vorherigen Methoden, kann mit Hilfe des Kriech- und Entspannungsexperimentes eine quantitative Aussage über das Relaxationsverhalten der Polymerschmelze getroffen werden. Was diese Methode zu einer interessanten Möglichkeit macht, um die Ergebnisse der Schäumversuche mit den Resultaten dieser Methode zu vergleichen.

In Tabelle 12 werden die Relaxationszeiten  $\tau_{rel}$  bei 170°C dem Parameter b des Cross Ansatzes gegenübergestellt.

*Tabelle 12: Vergleich der Relaxationszeit  $\tau_{rel}$  in s bei 170°C mit dem Parameter b des Cross Ansatzes in s bei 170°C*

<b>Name</b>	<b><math>\tau_{rel}</math> in s bei 170°C</b>	<b>Parameter b Cross Ansatz in s bei 170°C</b>
LDPE_100%	4,46	1,09
L/H_75/25%	4,54	0,72
L/H_50/50%	2,33	0,32
L/H_35/65%	1,31	0,17
L/H_25/75%	1,00	0,09
HDPE_100%	0,43	0,03

Aus Tabelle 12 kann man erkennen, dass beide Methoden die gleiche Tendenz zeigen. Eine Ausnahme bildet hier das Blend L\_H\_75/25% welches eine höhere Relaxationszeit  $\tau_{rel}$  aufweist als die reine LDPE Type. Jedoch liegen die Relaxationszeiten, welche mit dem Cross Ansatz

bestimmt wurden, deutlich unter den Zahlenwerten der Relaxationszeiten, welche mit dem Kriech- und Entspannungsexperiment bestimmt worden sind.

Die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen lassen darauf schließen, dass das Kriech- und Entspannungsexperiment sich am besten für die Bestimmung der Relaxationszeit eignet. Diese Methode ist ein rheologisches Langzeitexperiment, das das Verhalten der Polymerschmelze über einen längeren Zeitbereich untersucht [5]. Diese Methode ist nicht nur einfach in der Anwendung, sondern liefert auch quantitative Informationen. Die Annahme von Geiger et al. [6] kann auch als eine mögliche Methode herangezogen werden. Jedoch liefert diese Methode vergleichsweise kleine Werte für die Relaxationszeit. Mit dem Relaxationsversuch hingegen erhält man nur einen groben Überblick über das Relaxationsverhalten der Polymerschmelze. Der „Cross Over Point“ hat sich für diese Untersuchung als nicht sinnvoll herausgestellt. Einerseits konnte nicht bei allen Materialformulierungen ein Schnittpunkt gefunden werden, und andererseits liefert diese Methode keine quantitative Information.

### **4.5 Gegenüberstellung der Ergebnisse der Schäumversuche und der ermittelten rheologischen Parameter**

Der nächste Schritt dieser Arbeit bestand darin, die untersuchten Materialien an einer Extrusionsanlage zu schäumen. Der Schwerpunkt lag darin, herauszufinden, inwieweit sich das viskoelastische Verhalten der Polymerschmelze auf die Schaummorphologie auswirkt. Aus diesem Grund wurden die zuvor durch rheologische Untersuchungen ermittelten Relaxationszeiten mit den Schaummorphologien verglichen. Der Einsatz von Düsen führt zu einer Deformation der Polymerschmelze. Durch diese Deformation entsteht ein Ungleichgewicht, welches eine Senkung der Nukleierungsenergie zufolge hat. Dies wiederum führt zu einer Verbesserung der Nukleierungsrate. Eine höhere Relaxationszeit führt dazu, dass diese Deformationen weniger schnell relaxieren, und sollte somit zu einer verbesserten Nukleierungsrate führen. Jedoch besteht die Gefahr, dass mit zunehmender Relaxationszeit Fließinstabilitäten auftreten können. Dies war auch der Fall bei den durchgeführten Schäumexperimenten. So konnten mit Düse 2 alle Materialmischungen sinnvoll verarbeitet werden, wohingegen mit Düse 1 und Düse 3 bei einzelnen Materialformulierungen Fließinstabilitäten in Form von Schmelzebruch aufgetreten ist. Mit Düse 1 kam es bei dem Blend mit 75 % LDPE Anteil und der reinen LDPE Type zu Fließinstabilitäten und bei Düse 3 ab 50 % LDPE Anteil. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Strömungsbedingungen für die Materialformulierungen LDPE\_100%, L/H\_50/50% und HDPE\_100% berechnet. Die Gleichungen (Gleichung 22 bis 26) zur Berechnung der Strömungsbedingungen sind aus dem Anhang zu entnehmen. Dabei handelt es sich um die Wandschergeschwindigkeit ( $\dot{\gamma}_w$  in 1/s), die mittlere Dehnrate ( $\dot{\epsilon}_{\text{mittel}}$  in 1/s), die Druckabfallsrate ( $dp/dt$  in MPa/s), der Druckabfall ( $\Delta p$  in bar), die Verweilzeit ( $t_v$  in s) und der Wandschubspannung ( $\tau_w$  in Pa).

Für die Gegenüberstellung der drei Düsen sind in Tabelle 13 die Ergebnisse des Blends L/H\_50/50% dargestellt. Die Ergebnisse der anderen beiden Materialformulierungen sind aus dem Anhang (siehe Tabelle 26 und Tabelle 27) zu entnehmen. Für die Berechnung des Volumenstroms wurde die benötigte Dichte nach [10] berechnet.

*Tabelle 13: Strömungsbedingungen der Materialformulierung L/H\_50/50%*

Düse	$\dot{\gamma}_w$ in 1/s	$\dot{\epsilon}_{\text{mittel}}$ in 1/s	$\frac{dp}{dt}$ in MPa/s	$\Delta p$ in bar	$t_v$ in s	$\tau_w$ in Pa
1	331	47	15	48	0,322	120450
2	1356	38	117	39	0,033	229405
3	2648	93	310	49	0,016	311538

Würde man die Ergebnisse der Strömungsbedingungen aus Tabelle 13 mit den Untersuchungen bzw. der Theorie von Wong et al. [30, 31] vergleichen, müsste Düse 3, aufgrund der höchsten Druckabfallrate, die besten Ergebnisse hinsichtlich der Nukleierungsrate liefern. Jedoch wird hier das viskoelastische Verhalten der Polymerschmelze außer Acht gelassen. Düse 3 weist nicht nur die höchste mittlere Dehnrates und Wandschubspannung auf, sondern auch die kürzeste Verweilzeit. Die hohen Deformationen und die kurze Verweilzeit in Düse 3 bewirken, dass die Materialformulierungen mit höheren Relaxationszeiten nicht genügend Zeit zum relaxieren haben. Folglich kam es schon bei 50 % LDPE Anteil zu Fließinstabilitäten. Bei Düse 1 kam es ebenfalls aufgrund der vergleichsweise hohen mittleren Dehnrates im Düseneinlauf zu Fließinstabilitäten.

Diese Düse weist zwar die längste Verweilzeit auf (siehe Tabelle 13), aber wenn man diese mit den ermittelten Relaxationszeiten vergleicht (siehe Tabelle 11), so wird deutlich, dass die Relaxationszeiten bei hohen LDPE Anteilen um den Faktor 10 höher sind.

Die geschäumten Proben wurden hinsichtlich des mittleren Zelldurchmesser, der Zelldichte und der Dichte untersucht. Die Zelldichte ist dabei ein Maß für die Nukleierungsrate. Die Dichte kann als Maß für Effizienz des Treibmittels und der verwendeten Prozessbedingungen gesehen werden. Die mittlere Zellgröße wiederum ist ein Maß, welches die Eigenschaften des Endproduktes bestimmt. In den folgenden Kapiteln sind die Ergebnisse der Analyse der Schaummorphologien angeführt, wobei alle Einstellungen, bei denen Fließinstabilitäten beobachtet wurden, mit \* markiert sind. Bei den Gegenüberstellungen der Ergebnisse konnten bestimmte Zusammenhänge gefunden werden. Jedoch ist die Interpretation dieser Ergebnisse aufgrund der überlappenden Standardabweichung schwierig. Es müssten weiterführende statistische Untersuchungen, wie zum Beispiel die Varianzanalyse (ANOVA), durchgeführt werden, um die nachfolgenden Aussagen zu unterstreichen.

#### 4.5.1 Gegenüberstellung der mittleren Zellgröße mit den zuvor bestimmten rheologischen Parametergrößen

In den folgenden Abbildungen und Tabellen sind die Ergebnisse des mittleren Zelldurchmessers bei allen drei Düsen dargestellt. Die Werte und die Standardabweichung sind aus Tabelle 14 zu entnehmen.

In Abbildung 29 ist der mittlere Zelldurchmesser der geschäumten Proben mit Düse 1 dargestellt. Bei den Materialformulierungen mit 100 % und 75 % LDPE Anteil wurden Fließinstabilitäten beobachtet. Vergleicht man die Mittelwerte des mittleren Zelldurchmessers, erkennt man, dass der mittlere Zelldurchmesser zunächst mit steigendem LDPE Anteil abnimmt. Jedoch kehrt sich dieser Effekt mit steigenden Relaxationszeiten wiederum um. Denn aufgrund nicht ausreichend relaxierter Deformationen treten Fließinstabilitäten auf. Betrachtet man die Mikroskopbilder (Abbildung 30, Abbildung 31, Abbildung 32) kann man erkennen, dass mit steigendem LDPE Anteil der mittlere Zelldurchmesser abnimmt und die Zellen eine gleichmäßigere Größe aufweisen. Der Skalierungsbalken in den Mikroskopbildern entspricht 200  $\mu\text{m}$ .

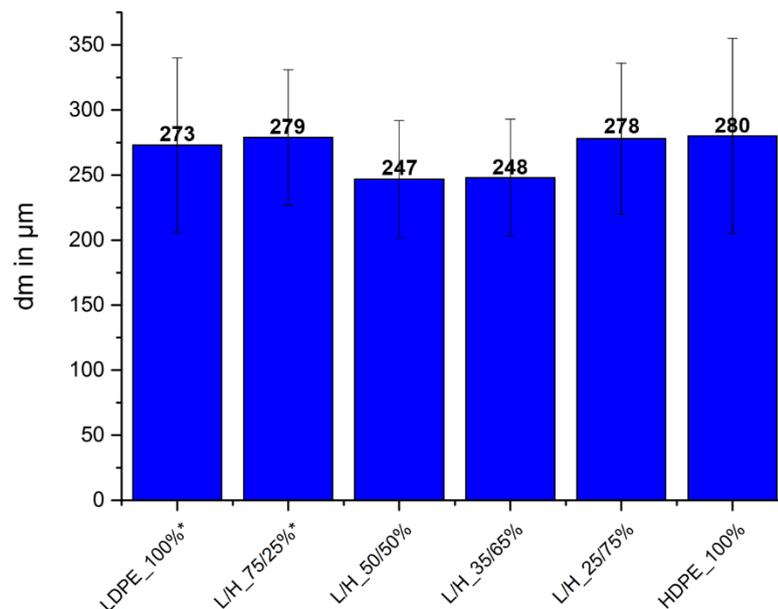
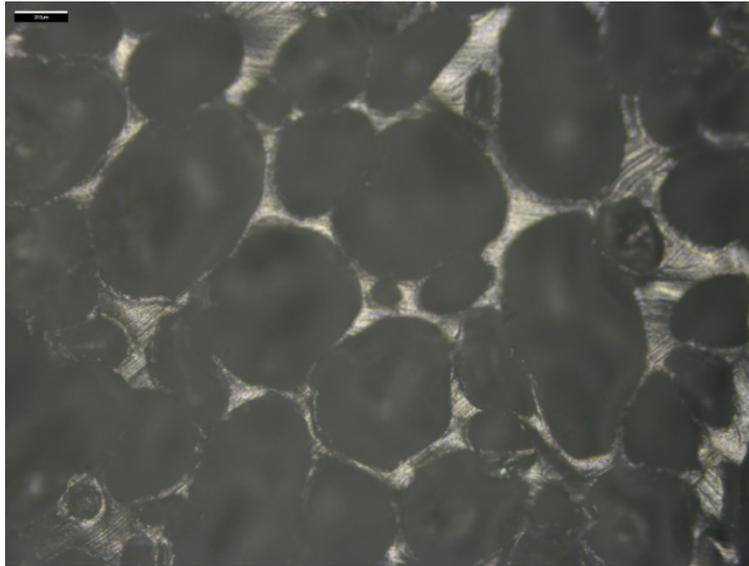
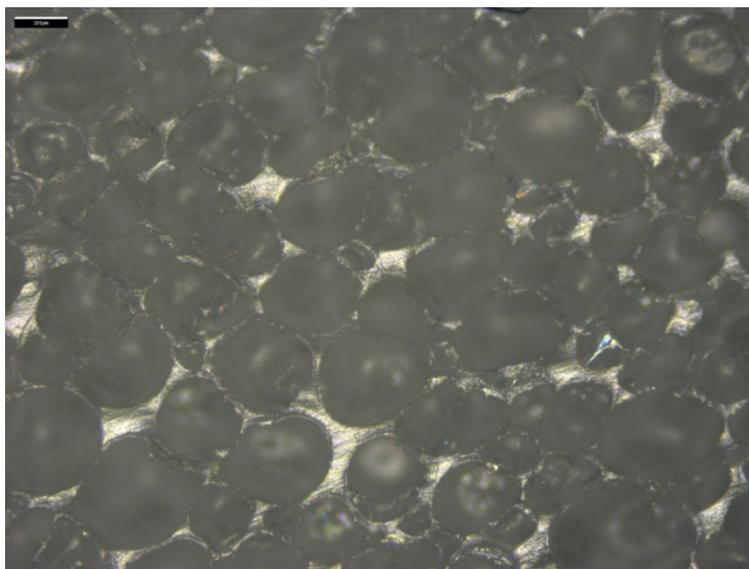


Abbildung 29: Ergebnisse der mittleren Zelldurchmesser mit Düse 1



*Abbildung 30: Lichtmikroskopbild von HDPE\_100% mit Düse 1*



*Abbildung 31: Lichtmikroskopbild von L/H\_50/50% mit Düse 1*

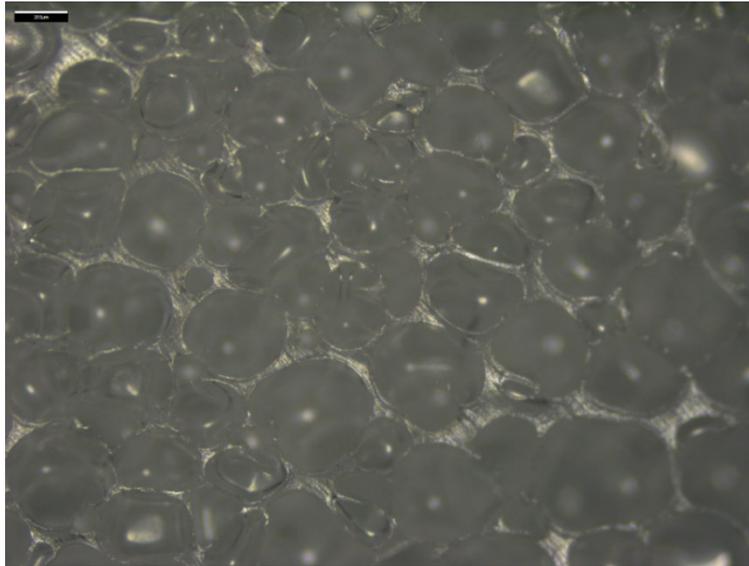


Abbildung 32: Lichtmikroskopbild von LDPE\_100%\* mit Düse 1

Bei Düse 2 lassen die gemessenen Mittelwerte mit steigendem LDPE Anteil tendenziell eine Abnahme des mittleren Zelldurchmessers erkennen (siehe Abbildung 33). Dies ist auf die Geometrie der Düse 2 und somit auf die Strömungsbedingungen zurückzuführen. Aufgrund der geringeren Dehnrates (siehe Tabelle 13) sind bei Düse 2 keine Fließinstabilitäten aufgetreten. Es ist davon auszugehen, dass die Dehnrates einen höheren Einfluss als die Scherrates auf die Schaummorphologie hat. In Abbildung 34, Abbildung 35 und Abbildung 36 sind die Lichtmikroskopbilder der reinen HDPE und LDPE Type und des Blends L/H\_50/50% dargestellt.

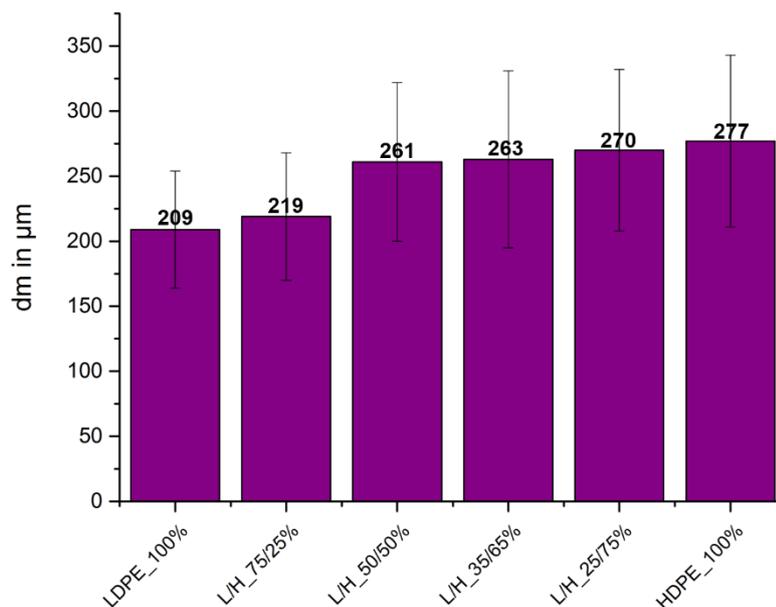
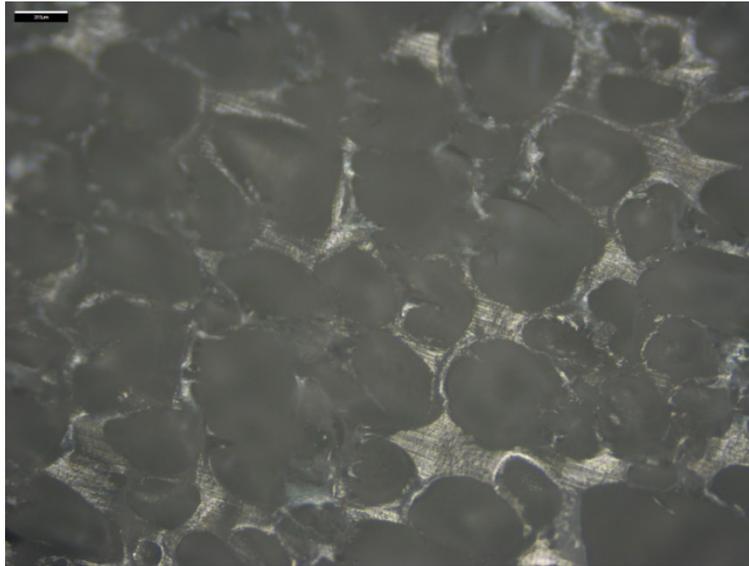
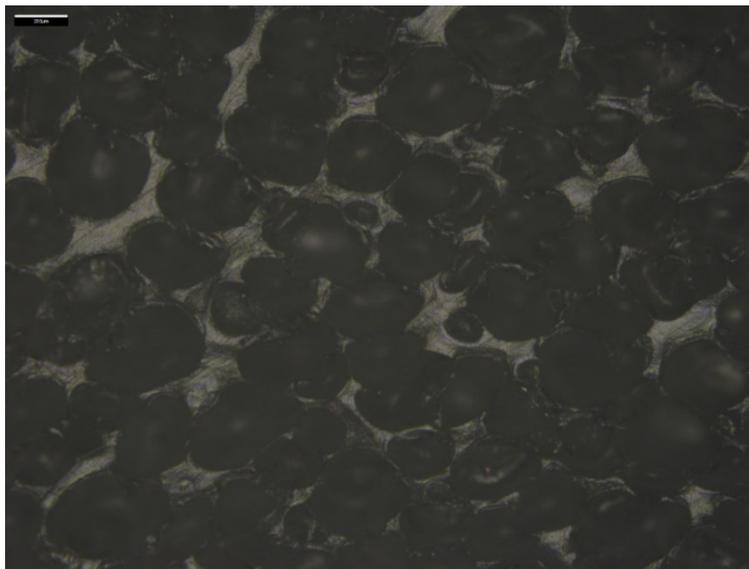


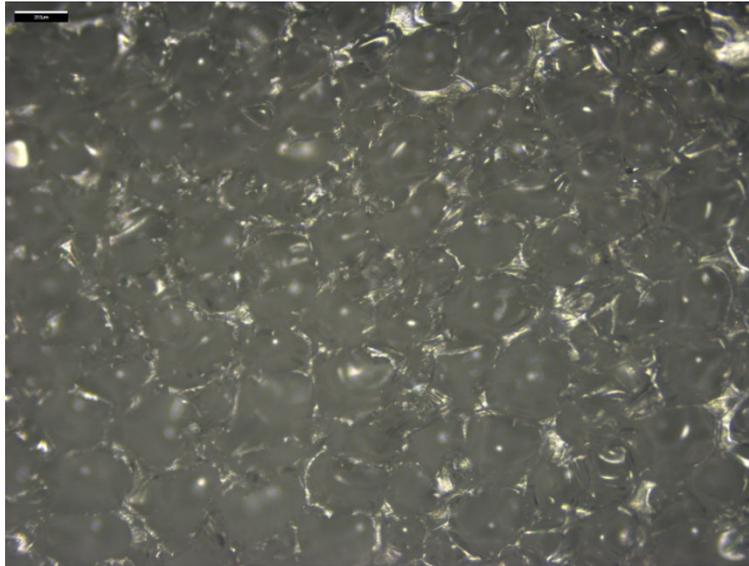
Abbildung 33: Ergebnisse der mittleren Zelldurchmesser mit Düse 2



*Abbildung 34: Lichtmikroskopbild von HDPE\_100% mit Düse 2*



*Abbildung 35: Lichtmikroskopbild von L/H\_50/50% mit Düse 2*



*Abbildung 36: Lichtmikroskopbild von LDPE\_100% mit Düse 2*

Die Ergebnisse mit Düse 3 zeigen das gleiche Verhalten wie mit Düse 1. Hier kommt es ebenfalls zunächst zu einer leichten Abnahme der Mittelwerte der mittleren Zelldurchmesser. Ab 75 % LDPE Anteil steigt dieser jedoch wieder an, was auf die Fließinstabilitäten zurückzuführen ist (siehe Abbildung 37). Bei den Materialformulierungen mit 100 %, 75 % und 50 % LDPE Anteil wurden Fließinstabilitäten beobachtet. Anhand der Lichtmikroskopbilder mit Düse 3 (Abbildung 38, Abbildung 39 und Abbildung 40) ist eine Abnahme des mittleren Zelldurchmessers mit steigendem LDPE Anteil zu erkennen. Die aufgetretenen Fließinstabilitäten sind vor allem bei Abbildung 40 gut ersichtlich.

Die reine LDPE Type weist eine ungleichmäßige Schaummorphologie auf und es kam zu einer Zunahme des mittleren Zelldurchmessers.

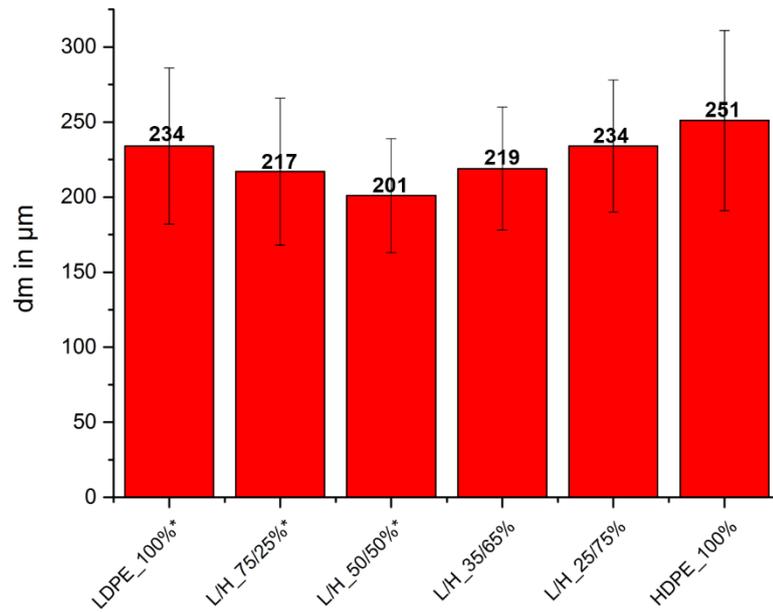


Abbildung 37: Ergebnisse der mittleren Zelldurchmesser mit Düse 3

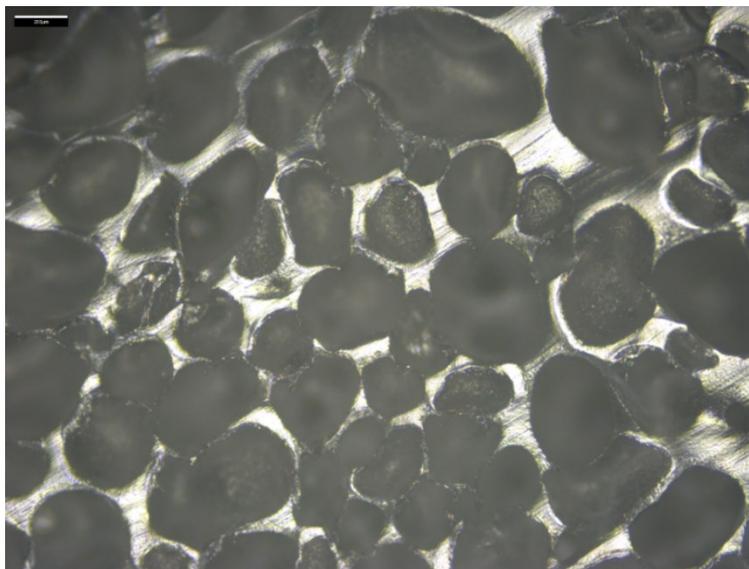
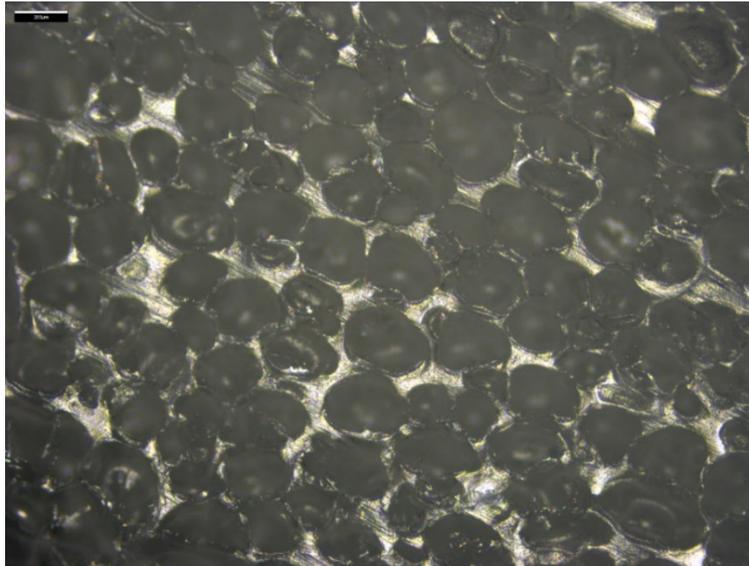
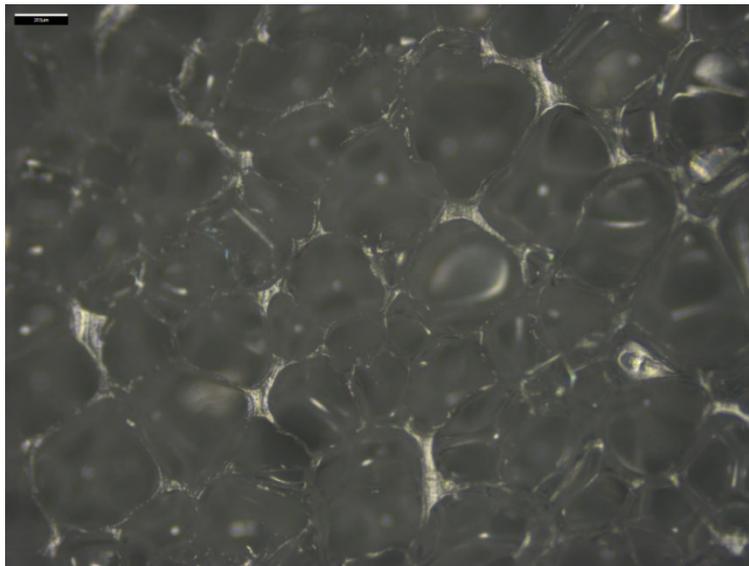


Abbildung 38: Lichtmikroskopbild von HDPE\_100% mit Düse 3



*Abbildung 39: Lichtmikroskopbild von L/H\_50/50%\* mit Düse 3*



*Abbildung 40: Lichtmikroskopbild von LDPE\_100%\* mit Düse 3*

In Tabelle 14 sind die mittleren Zelldurchmesser und die Standardabweichung, die mit der jeweiligen Düse erzielt wurden, angeführt.

*Tabelle 14: Mittlere Zelldurchmesser bei allen drei Düsen*

<b>Name</b>	<b>Düse 1</b>	<b>Düse 2</b>	<b>Düse 3</b>
LDPE_100%	273* ± 67	209 ± 45	234* ± 52
L/H_75/25%	279* ± 52	219 ± 49	217* ± 49
L/H_50/50%	247 ± 45	261 ± 61	201* ± 38
L/H_35/65%	248 ± 45	263 ± 68	219 ± 41
L/H_25/75%	278 ± 58	270 ± 62	234 ± 44
HDPE_100%	280 ± 75	277 ± 66	251 ± 60

Durch die Zugabe von geringen LDPE Anteilen neigen die Mittelwerte der mittleren Zelldurchmesser dazu leicht abzunehmen. Wird der LDPE Anteil weiter erhöht, so treten in Abhängigkeit der Strömungsbedingungen Fließinstabilitäten auf, welche auf nicht ausreichend relaxierte Deformationen zurückzuführen sind. Da bei der Verwendung von Düse 2 keine Fließinstabilitäten aufgetreten sind, konnte mit der reinen LDPE Type der kleinste mittlere Zelldurchmesser erzielt werden.

Der mittlere Zelldurchmesser wird zum Teil durch die Schmelzefestigkeit der Polymerschmelze bestimmt. Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen des Rheotensversuches (siehe Abbildung 41 und Tabelle 15) erkennt man, dass es mit steigender Schmelzefestigkeit zu einer Abnahme des mittleren Zelldurchmessers kommt. Jedoch ist hier keine deutliche Tendenz ersichtlich. Es müssten weitere Einflussgrößen, wie zum Beispiel Inhomogenitäten in der Temperatur der Schmelze, Verteilung des Nukleierungsmittels und Düsengeometrie, berücksichtigt werden. Die Materialformulierung mit 100 % LDPE Anteil weist mit einer geringeren Schmelzefestigkeit den kleinsten mittleren Zelldurchmesser bei Düse 2 auf. Grund könnte das aktive Nukleierungsmittel sein. Der Einfluss des aktiven Nukleierungsmittels auf den Nukleierungsmechanismus ist viel größer als der der Düse ( $dp/dt$ ). Dies könnte ein möglicher Grund für die Abweichung der LDPE\_100% Probe sein. Eine weitere mögliche Erklärung könnte die vergleichsweise hohe Relaxationszeit sein, welche sich auch auf die Rheotensmessungen ausgewirkt haben könnte. Die rot eingekreisten Messpunkte stellen die Blends bei denen Fließinstabilitäten aufgetreten sind dar.

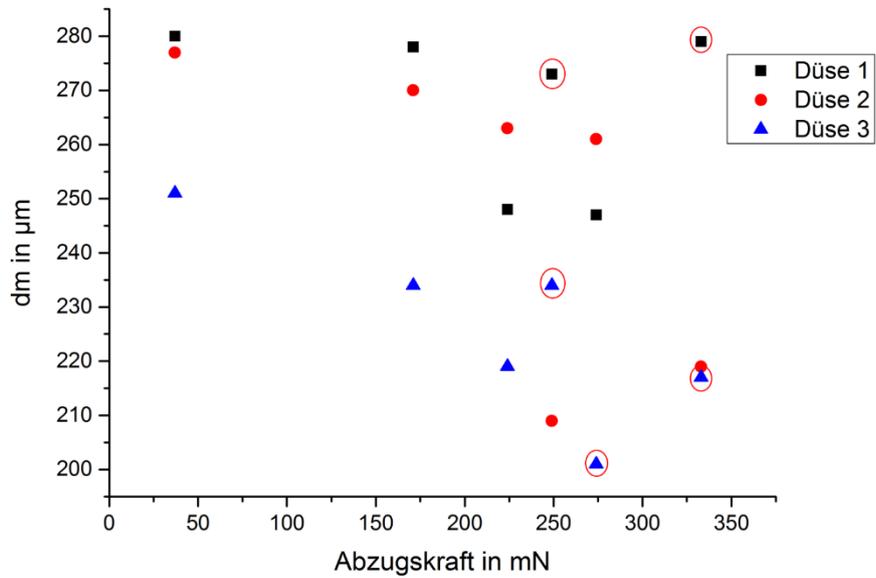


Abbildung 41: Gegenüberstellung der Abzugskraft in mN des Rheotensversuches und dem mittleren Zelldurchmesser in  $\mu\text{m}$  bei allen drei Düsen

Tabelle 15: Abzugskraft in mN und mittlerer Zelldurchmesser in  $\mu\text{m}$  bei allen drei Düsen

Name	Abzugskraft in mN	Düse 1 in $\mu\text{m}$	Düse 2 in $\mu\text{m}$	Düse 3 in $\mu\text{m}$
LDPE_100%	249	273*	209	234*
L/H_75/25%	333	279*	219	217*
L/H_50/50%	274	247	261	201*
L/H_35/65%	224	248	263	219
L/H_25/75%	171	278	270	234
HDPE_100%	37	280	277	251

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse der mittleren Zelldurchmesser und der Relaxationszeiten aus dem Kriech- und Entspannungsexperiment lassen auf einen möglichen Zusammenhang schließen. In Abbildung 42 sind die Ergebnisse der mittleren Zelldurchmesser bei allen drei Düsen über der Relaxationszeit  $\tau_{rel}$  bei 170°C dargestellt. Die rot eingekreisten Messpunkte stellen die Blends bei denen Fließinstabilitäten aufgetreten sind dar.

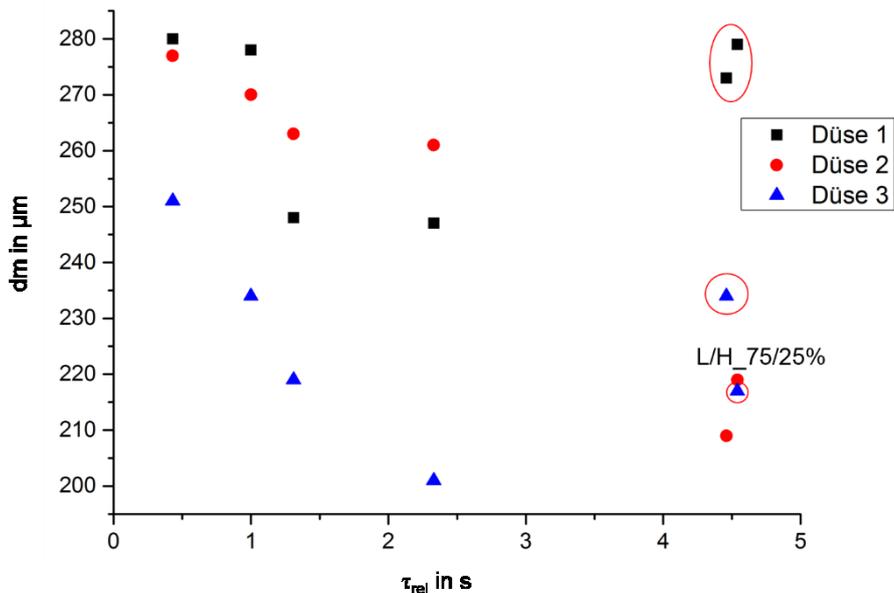


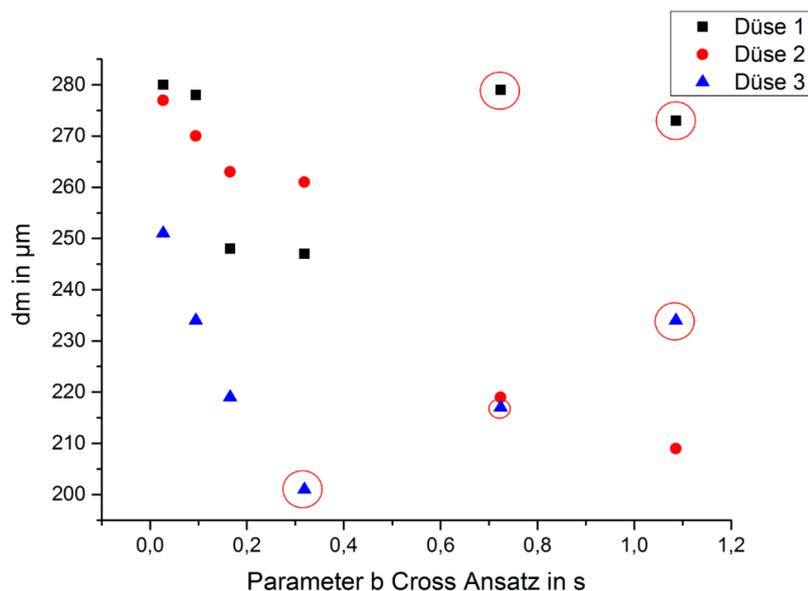
Abbildung 42: Gegenüberstellung der mittleren Zelldurchmesser bei allen drei Düsen und der Relaxationszeit  $\tau_{rel}$  bei 170°C

Aus Abbildung 42 ist zu erkennen, dass mit steigender Relaxationszeit die mittleren Zelldurchmesser tendenziell kleiner werden. Dieser Zusammenhang konnte bei allen drei Temperaturen beobachtet werden. Das bedeutet, dass ein größerer elastischer Anteil bei der geeigneten Düse zu kleineren Zelldurchmessern führen kann. Für einen besseren Vergleich sind in Tabelle 16 die Ergebnisse des Kriech- und Entspannungsexperimentes und der mittleren Zelldurchmesser dargestellt.

*Tabelle 16: Vergleich der Relaxationszeit  $\tau_{rel}$  mit den Ergebnissen der mittleren Zelldurchmesser*

Name	$\tau_{rel}$ in s			dm in $\mu\text{m}$		
	150°C	170°C	190°C	Düse 1	Düse 2	Düse 3
LDPE_100%	8,45	4,46	2,37	273*	209	234*
L/H_75/25%	7,58	4,54	3,18	279*	219	217*
L/H_50/50%	3,35	2,33	1,37	247	261	201*
L/H_35/65%	2,27	1,31	0,80	248	263	219
L/H_25/75%	1,61	1,00	0,64	278	270	234
HDPE_100%	0,62	0,43	0,30	280	277	251

Aus Tabelle 16 ist ersichtlich, dass die Materialformulierung L/H\_75/25% bei Düse 2 trotz der längsten Relaxationszeit bei höheren Temperaturen, größere mittlere Zelldurchmesser aufweist als LDPE\_100%. Grund hierfür könnte der Einfluss des aktiven Nukleierungsmittels sein, welches schon zuvor beschrieben wurde.



*Abbildung 43: Gegenüberstellung der mittleren Zelldurchmesser bei allen drei Düsen mit dem Parameter b des Cross Ansatzes bei 170°C*

In Abbildung 43 sind die erhaltenen mittleren Zelldurchmesser über dem Parameter b des Cross Ansatzes bei 170°C aufgetragen. Die rot eingekreisten Messpunkte stellen die Blends bei denen Fließinstabilitäten aufgetreten sind dar. Auch hier kann man einen möglichen Zusammenhang erkennen. Eine Zunahme des Parameters b führt zu einer Abnahme des mittleren Zelldurchmessers. Für einen besseren Vergleich sind die Ergebnisse in Tabelle 17 noch einmal dargestellt.

*Tabelle 17: Gegenüberstellung der mittleren Zelldurchmesser mit dem Parameter b des Cross Ansatzes bei 170°C*

Name	Parameter b Cross Ansatz in s bei 170°C	dm in µm		
		Düse 1	Düse 2	Düse 3
LDPE_100%	1,09	273*	209	234*
L/H_75/25%	0,72	279*	219	217*
L/H_50/50%	0,32	247	261	201*
L/H_35/65%	0,17	248	263	219
L/H_25/75%	0,09	278	270	234
HDPE_100%	0,03	280	277	251

### 4.5.2 Gegenüberstellung der Zelldichte mit den zuvor bestimmten rheologischen Parametergrößen

Im nächsten Schritt wurde die Zelldichte der jeweiligen geschäumten Proben bestimmt.

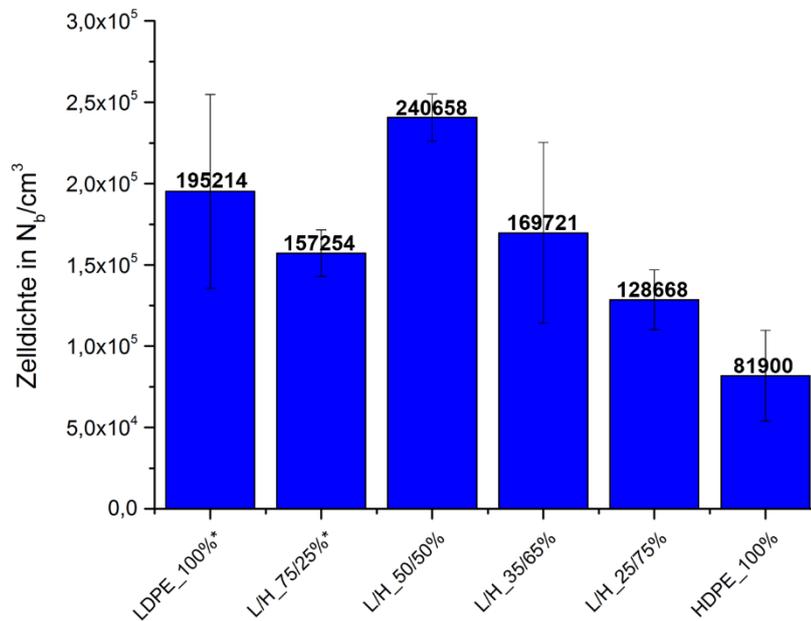


Abbildung 44: Ergebnisse der Zelldichte mit Düse 1

In Abbildung 44 ist die Zelldichte der geschäumten Proben mit Düse 1 über den Materialformulierungen dargestellt. Vergleicht man die Mittelwerte der gemessenen Zelldichten, scheint eine Erhöhung des LDPE Anteils zu einer Zunahme der Zelldichte und somit zu einer Steigerung der Nukleierungsrate zu führen. Die aufgetretenen Fließinstabilitäten in Folge der nicht ausreichend relaxierten Deformationen führten zu einer Reduktion der Nukleierungsrate. Das bedeutet, dass mit steigenden viskoelastischen Verhalten die Deformationen in der Düse geringer werden sollten, oder längere Verweilzeiten notwendig sind, damit die positiven Effekte der eingebrachten Deformationen ausgenutzt werden können.

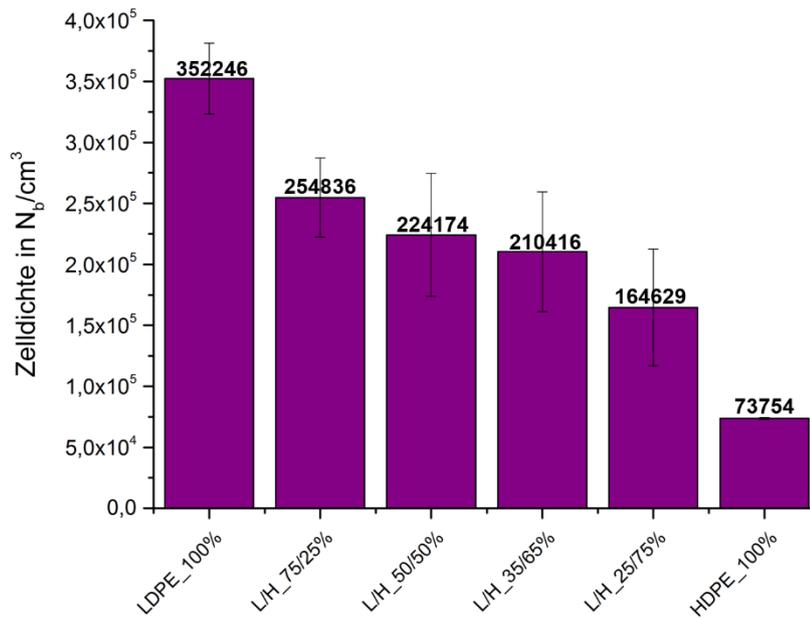


Abbildung 45: Ergebnisse der Zellichte mit Düse 2

Die Ergebnisse mit Düse 2 lassen darauf schließen, dass ein höherer elastischer Anteil eine Verbesserung der Zellichte bewirken sollte (siehe Abbildung 45).

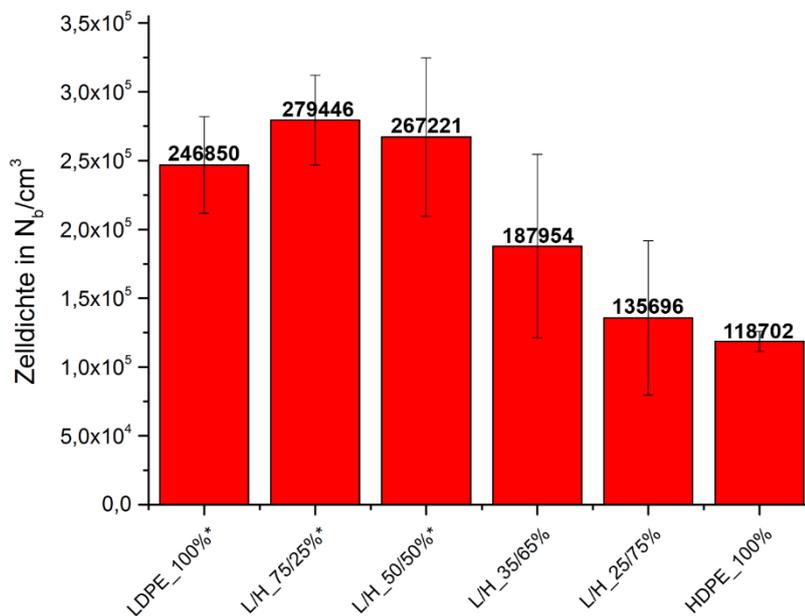


Abbildung 46: Ergebnisse der Zellichte mit Düse 3

Die Ergebnisse mit Düse 3 zeigen, dass auch hier eine Verbesserung der Zellichte mit steigendem elastischem Anteil zu erwarten ist (siehe Abbildung 46). Bei den Materialformulierungen mit 100 %, 75 % und 50 % wurden Fließinstabilitäten beobachtet.

Jedoch ist auch hier, wie mit Düse 1, die Verbesserung der Nukleierungsrate in Abhängigkeit von der Elastizität der Polymerschmelze begrenzt. Ein zu hoher elastischer Anteil führt, in Kombination mit den zu geringen Verweilzeiten und zu hohen eingebrachten Deformationen, zu Fließinstabilitäten.

In Tabelle 18 sind die erzielten Zelldichten mit der Standardabweichung bei allen drei Düsen dargestellt.

*Tabelle 18: Zelldichte in  $N_b/cm^3$  bei allen drei Düsen*

<b>Name</b>	<b>Düse 1</b>	<b>Düse 2</b>	<b>Düse 3</b>
LDPE_100%	195214* ± 59548	352246 ± 29005	246850* ± 35062
L/H_75/25%	157254* ± 14253	254836 ± 32460	279446* ± 32537
L/H_50/50%	240658 ± 14474	224174 ± 50398	267221* ± 57535
L/H_35/65%	169721 ± 55650	210416 ± 49073	187954 ± 66540
L/H_25/75%	128668 ± 18378	164629 ± 47916	135696 ± 56054
HDPE_100%	81900 ± 27896	73754 ± 748	118702 ± 7277

Bei allen drei Düsen ist zu erkennen, dass ein höherer LDPE Anteil zu einer Steigerung der Zelldichte und somit zu einer besseren Schaumqualität führen sollte (siehe Tabelle 18). Jedoch können auftretende Fließinstabilitäten zu einer Abnahme führen. Mit Düse 2 konnte mit der reinen LDPE Type das beste Ergebnis erzielt werden.

In Abbildung 47 ist der Zusammenhang der erzielten Zelldichten mit der Relaxationszeit aus dem Kriech- und Entspannungsexperimentes dargestellt. Die rot eingekreisten Messpunkte stellen die Blends bei denen Fließinstabilitäten aufgetreten sind dar.

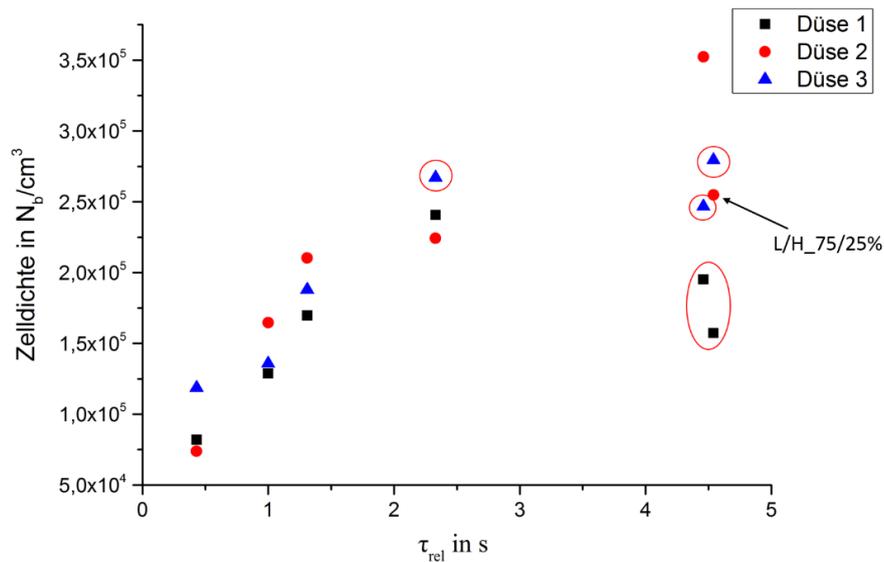


Abbildung 47: Gegenüberstellung der Zelldichte mit der Relaxationszeit  $\tau_{rel}$  bei 170°C

Aus Abbildung 47 kann man erkennen, dass zwischen der Zelldichte und der Relaxationszeit  $\tau_{rel}$  ein möglicher Zusammenhang besteht. Eine höhere Relaxationszeit führt somit zu einer Zunahme der Mittelwerte der gemessenen Zelldichten. Eine Ausnahme bildet hier wieder die Materialformulierung L/H\_75/25%.

In Tabelle 19 sind die Relaxationszeiten bei allen drei Temperaturen und der erzielten Zelldichte dargestellt.

Tabelle 19: Relaxationszeit  $\tau_{rel}$  bei allen drei Temperaturen und Zelldichte bei allen drei Düsen

Name	$\tau_{rel}$ in s			Zelldichte in $N_b/cm^3$		
	150°C	170°C	190°C	Düse 1	Düse 2	Düse 3
LDPE_100%	8,45	4,46	2,37	195214*	352246	246850*
L/H_75/25%	7,58	4,54	3,18	157254*	254836	279446*
L/H_50/50%	3,35	2,33	1,37	240658	224174	267221*
L/H_35/65%	2,27	1,31	0,80	169721	210416	187954
L/H_25/75%	1,61	1,00	0,64	128668	164629	135696
HDPE_100%	0,62	0,43	0,30	81900	73754	118702

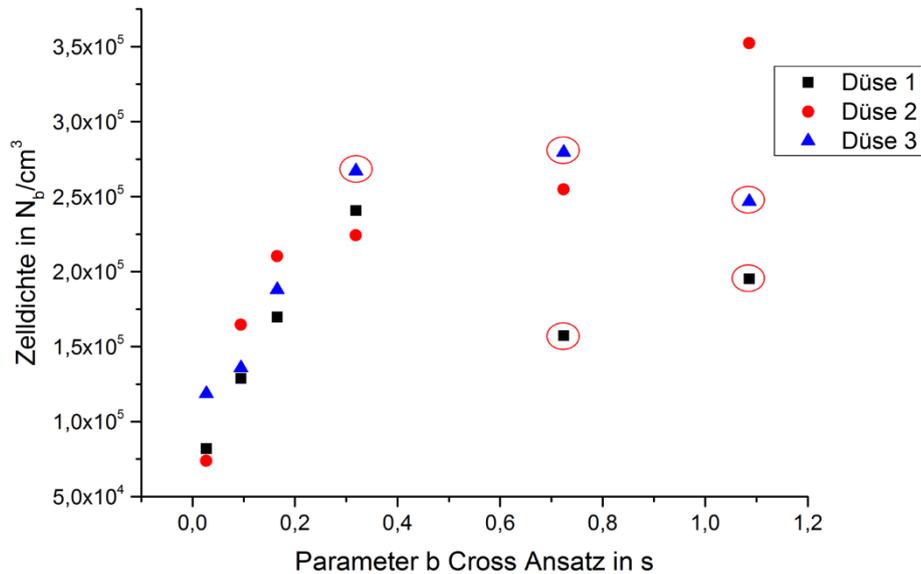


Abbildung 48: Gegenüberstellung der Zelldichte mit dem Parameter  $b$  des Cross Ansatzes bei 170°C

Auch bei dem Vergleich des Parameters  $b$  des Cross Ansatzes mit den mittleren Zelldichten lassen sich ähnliche Rückschlüsse wie bei der Relaxationszeit ziehen (siehe Abbildung 48). Ein höherer Parameter  $b$  führt demnach zu einer Zunahme der Zelldichte. Das bedeutet, dass der einfache Ansatz nach Geiger et al. [6] auch für die Weiterentwicklung von Materialformulierungen für das physikalische Schäumen genutzt werden kann. Jedoch handelt es sich hierbei nur um eine Hilfsgröße, welche die tatsächlichen Vorgänge nicht beschreibt.

#### 4.5.3 Gegenüberstellung der erzielten Dichte mit den Materialformulierungen

Im letzten Schritt wurde die Dichte der geschäumten Proben ermittelt.

Für die Bestimmung der Dichte wurde die in Kapitel 3.3.6 beschriebene Messapparatur verwendet. Von jeder Probe wurden drei Messwerte bestimmt und daraus der Mittelwert gebildet. In den Abbildung 49, Abbildung 50 und Abbildung 51 sind die Ergebnisse der Dichtemessungen für die einzelnen Düsen dargestellt. Wobei alle Einstellungen, bei denen Fließinstabilitäten beobachtet wurden, mit \* markiert sind. Die Werte der Standardabweichung sind aus den jeweiligen Tabellen zu entnehmen.

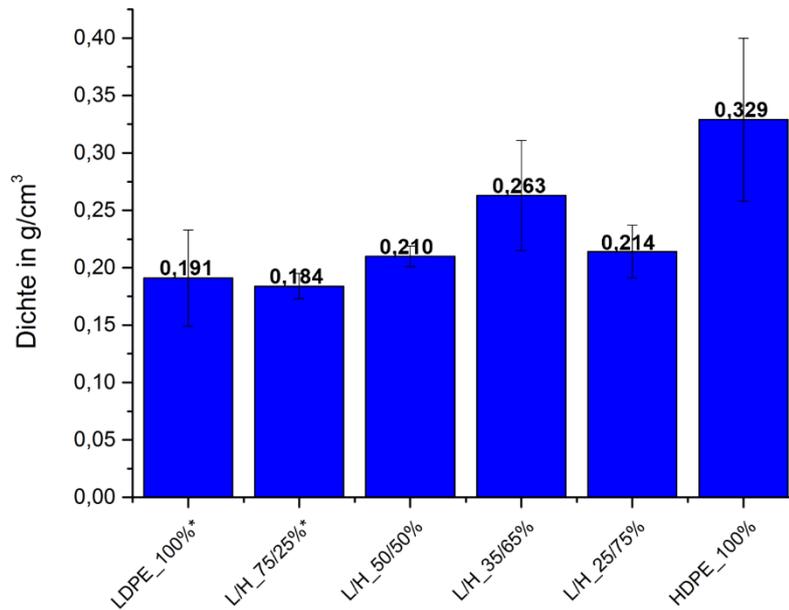


Abbildung 49: Gegenüberstellung der erzielten Dichtewerte mit Düse 1

Tabelle 20: Vergleich der Dichteergebnisse von Düse 1 mit den Dichtewerten der nicht geschäumten Materialformulierungen

Name	Dichte nicht geschäumt in g/cm³	Düse 1 in g/cm³	Dichtereduktion in %
LDPE_100%	0,922	0,191* ± 0,042	79*
L/H_75/25%	0,932	0,184* ± 0,011	80*
L/H_50/50%	0,943	0,210 ± 0,009	78
L/H_35/65%	0,944	0,263 ± 0,048	72
L/H_25/75%	0,950	0,214 ± 0,023	77
HDPE_100%	0,963	0,329 ± 0,071	66

Die Dichteergebnisse aus Tabelle 20 lassen keine eindeutigen Rückschlüsse auf einen Zusammenhang zwischen dem LDPE Anteil und der möglichen Dichtereduktion zu.

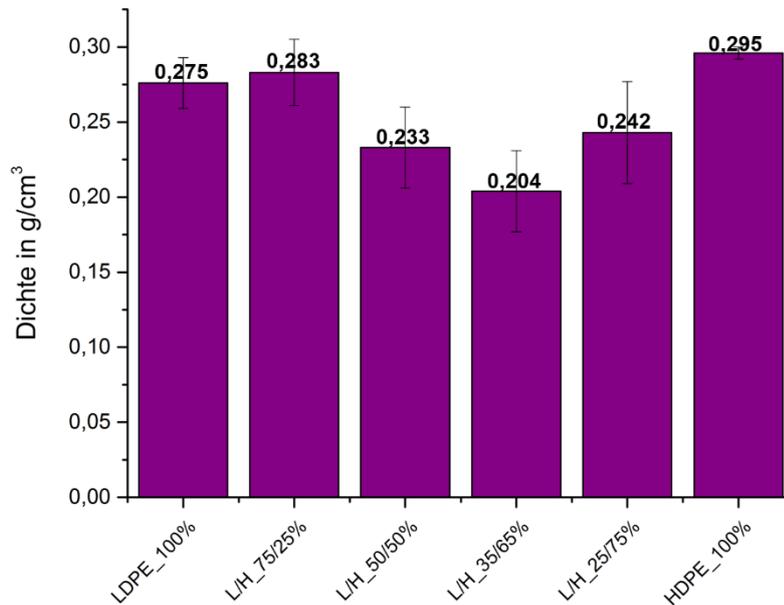


Abbildung 50: Gegenüberstellung der erzielten Dichtewerte mit Düse 2

Tabelle 21: Vergleich der Dichteergebnisse von Düse 2 mit den Dichtewerten der nicht geschäumten Materialformulierungen

Name	Dichte nicht geschäumt in g/cm <sup>3</sup>	Düse 2 in g/cm <sup>3</sup>	Dichtereduktion in %
LDPE_100%	0,922	0,275 ± 0,017	70
L/H_75/25%	0,932	0,283 ± 0,022	70
L/H_50/50%	0,943	0,233 ± 0,027	75
L/H_35/65%	0,944	0,204 ± 0,027	78
L/H_25/75%	0,950	0,242 ± 0,034	75
HDPE_100%	0,963	0,295 ± 0,004	69

Anhand der Dichteergebnisse aus Tabelle 21 konnte kein wirklicher Zusammenhang zwischen der Erhöhung des LDPE Anteils und der Dichtereduktion gefunden werden. Mit steigendem LDPE Anteil kommt es zwar zunächst zu einer höheren Dichtereduktion, jedoch dreht sich dieser Effekt bei 50 % LDPE Anteil wieder um.

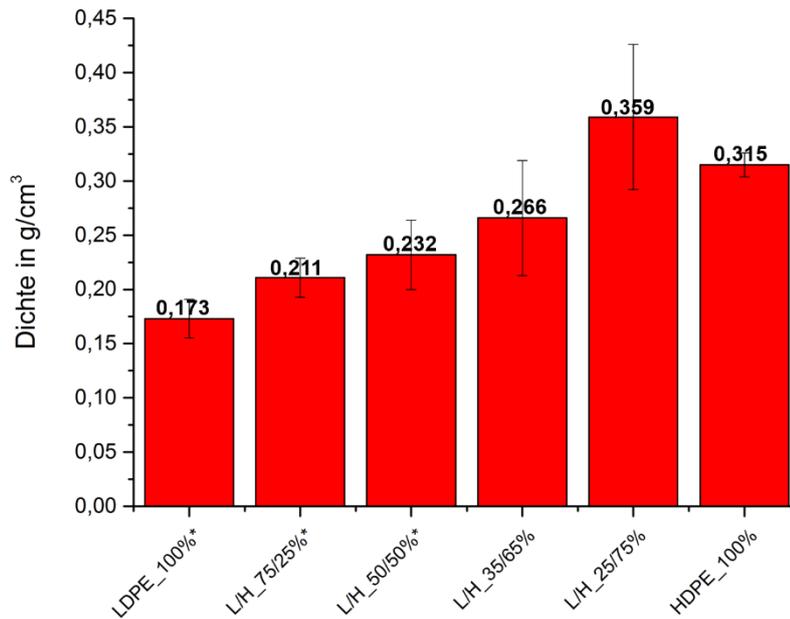


Abbildung 51: Gegenüberstellung der erzielten Dichtewerte mit Düse 3

Tabelle 22: Vergleich der Dichteergebnisse von Düse 3 mit den Dichtewerten der nicht geschäumten Materialformulierungen

Name	Dichte nicht geschäumt in g/cm³	Düse 3 in g/cm³	Dichtereduktion in %
LDPE_100%	0,922	0,173* ± 0,173	81*
L/H_75/25%	0,932	0,211* ± 0,018	77*
L/H_50/50%	0,943	0,232* ± 0,032	75*
L/H_35/65%	0,944	0,266 ± 0,053	72
L/H_25/75%	0,950	0,359 ± 0,067	62
HDPE_100%	0,963	0,315 ± 0,011	67

Ab einem LDPE Anteil von 50 % kam es bei Düse 3 zu Fließinstabilitäten (siehe Tabelle 22). Diese Ergebnisse dürfen nicht berücksichtigt werden. Durch die wenigen verwertbaren Dichteergebnisse kann keine Aussage über den Einfluss des LDPE Anteils auf die erzielte Dichtereduktion getroffen werden.

In Tabelle 23 sind die erzielten Dichtereduktionen mit den drei Düsengeometrien dargestellt.

*Tabelle 23: Erzielte Dichtereduktion mit den drei Düsengeometrien*

<b>Name</b>	<b>Dichte nicht geschäumt in g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Düse 1 in %</b>	<b>Düse 2 in %</b>	<b>Düse 3 in %</b>
LDPE _100%	0,922	79*	70	81*
L/H_75/25%	0,932	80*	70	77*
L/H_50/50%	0,943	78	75	75*
L/H_35/65%	0,944	72	78	72
L/H_25/75%	0,950	77	75	62
HDPE _100%	0,963	66	69	67

Anhand der Ergebnisse aus Tabelle 23 ist, wie schon zuvor beschrieben, kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem LDPE Anteil und den gemessenen Dichtewerten zu erkennen.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde der Einfluss des viskoelastischen Verhaltens von Polymerschmelzen auf ihre Schäumbarkeit untersucht. Bei den untersuchten Materialien handelte es sich um zwei Polyethylentypen. Um das viskoelastische Verhalten bzw. die Relaxationszeit zu variieren, wurden Blends aus den beiden Polyethylentypen hergestellt. Mit Hilfe einer Literaturrecherche wurden Methoden gefunden, welche es ermöglichen, das viskoelastische Verhalten von Polymerschmelzen zu untersuchen. Jedoch haben die Untersuchungen gezeigt, dass nicht jede dieser Methoden ausreichende Informationen liefern. Der „Cross Over Point“ eignet sich zwar dafür, einen Überblick über die mittlere Molmassenverteilung und mittlere Molmasse zu bekommen, jedoch gilt das nur für lineare Polyolefine. Aufgrund des begrenzten Messbereiches war es auch nicht möglich für alle Materialformulierungen die Lage des Schnittpunktes zu ermitteln. Eine weitere Methode war der Relaxationsversuch. Mit diesem Versuch ist es zwar möglich, einen Überblick über das Relaxationsverhalten von Polymerschmelze zu bekommen, jedoch liefert diese Methode keine quantitative Information. Die Bestimmung der Relaxationszeit nach Geiger et al. [6] kann als Hilfsgröße herangezogen werden, aber mit diesem Ansatz kann der tatsächliche Vorgang nicht beschrieben werden. Im Gegensatz dazu konnte mit dem am Kegel/Platte Rheometer gemessenen Kriech- und Entspannungsexperiment eine Methode gefunden werden, die es ermöglicht, das Relaxationsverhalten von Polymerschmelzen zu bestimmen. Mit dieser Methode lässt sich eine Relaxationszeit bestimmen, welche durch das Langzeitverhalten der Polymerschmelze bestimmt wird. Für das bessere Verständnis und die Gegenüberstellung mit den anderen rheologischen Methoden wurden auch die Schmelzefestigkeit und die komplexe Viskosität bestimmt.

Der nächste Schritt bestand darin, die verschiedenen Blends zu schäumen. Um den Einfluss der Düsengeometrie zu untersuchen, wurden drei verschiedene Düsen verwendet. Hier kam es bei höherem elastischen Anteil bei zwei Düsen (Düse 1 und 3) zu Fließinstabilitäten. Diese Fließinstabilitäten konnten aufgrund der unterschiedlichen Strömungsbedingungen der einzelnen Düsen begründet werden. Der letzte Schritt bestand darin, die geschäumten Proben auf ihren mittleren Zelldurchmesser, ihre Zelldichte und Dichte zu untersuchen. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass das viskoelastische Verhalten bzw. das Relaxationsverhalten von Polymerschmelzen einen deutlichen Einfluss auf die Nukleierungsrate haben, aber die richtige Wahl der Düsengeometrie dabei von entscheidender Bedeutung ist. Nichtsdestotrotz ist der Einfluss der Düsengeometrie beim Schäumen mit einem chemisch aktiven Treibmittel gering. Hier sind der Zerfall des Treibmittels und die Art und Konzentration des physikalischen Treibmittels von entscheidender Bedeutung für den Nukleierungsmechanismus.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die viskoelastischen Materialeigenschaften einen erheblichen Einfluss auf die Nukleierung in der Schaumextrusion haben. Im Zuge von weiteren Versuchen müsste untersucht werden, welche Rolle der Verweilzeit in der Düse zukommt. Durch eine Veränderung der Übergangszone lässt sich die Dehnrate einstellen. Eine höhere Dehnrate in Kombination mit einem höheren elastischen Anteil führt zu einer Steigerung des Ungleichgewichtes, und somit zu einer verbesserten Nukleierungsrate. Jedoch kann dies auch zu Fließinstabilitäten führen. Deshalb muss in weiteren Arbeiten geklärt werden, welche Verweilzeiten notwendig sind, damit bei einer gegebenen Deformation (Geometrie der Übergangszone) der Polymerschmelze eine optimale Zellstruktur erzielt werden kann. Ein weiterer Punkt, der in zukünftigen Arbeiten geklärt werden muss, ist das Zusammenspiel der Strangaufweitung und der maximal erzielbaren Dichtereduktion.

## 6 Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
$\rho_f$	Dichte Schaum	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_p$	Dichte Polymer	kg/m <sup>3</sup>
PE	Polyethylene	
LDPE	Low Density Polyethylene	
HDPE	High Density Polyethylene	
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid	
N <sub>2</sub>	Stickstoff	
$r^*$	Kritischer Radius	m
$\Delta G_{\text{hom}}$	Änderung der freien Energie der homogenen Nukleierung	J
V	Volumen der gebildeten Blase	m <sup>3</sup>
$p_{\text{bub}}$	Druck in der Blase	Pa
$p_{\text{sys}}$	Systemdruck	Pa
$A_0$	Oberfläche der Blase	m <sup>2</sup>
$\gamma_s$	Grenzflächenspannung der Grenzfläche zwischen Gasblase und Lösung	N/m
r	Radius der Gasblase	m
$p_{\text{bub,cr}}$	Druck in einer kritischen Gasblase	Pa
$\Delta G^*_{\text{hom}}$	Aktivierungsenergie der homogenen Nukleierung	J
$\Delta G^*_{\text{het}}$	Aktivierungsenergie der heterogenen Nukleierung	J
$g(\theta)$	Energiereduktionsfaktor	
G'	Speichermodul	Pa
G''	Verlustmodul	Pa
$\dot{\gamma}_{\text{krit}}$	Kritische Schergeschwindigkeit	s <sup>-1</sup>
a	Entspricht $\eta_0$	Pas
b	Kehrwert der Übergangsschergeschwindigkeit	s
c	Steigung der Kurve im strukturviskosen Bereich	

## 6. Abkürzungen und Symbole

---

$\eta_0$	Nullviskosität	Pas
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	$s^{-1}$
$\gamma_v$	Viskoser Anteil	%
$\gamma_e$	Elastischer Anteil	%
$J_{e0}$	Gleichgewichtsnachgiebigkeit	1/Pa
$J_0$	sofortige Komplianz	1/Pa
$J_m(t)$	viskoelastische Komplianz	1/Pa
$J_n(t)$	newtonsche Komplianz	1/Pa
$J_{max}$	maximale Kriechkomplianz	1/Pa
$\tau_{rel}$	Relaxationszeit	s
$G(t)$	Relaxationsmodul	Pa
$\tau(t)$	Relaxationsfunktion	Pa
Gew.-%	Gewichtsprozent	m%
$\emptyset$	Durchmesser	mm
T	Temperatur	°C
$D_{z, Kreis}$	Durchmesser der Schaumzelle unter Annahme Kreisquerschnitt	$\mu m$
$A_z$	Fläche der Schaumblase	$\mu m^2$
$N_b$	Zelldichte	Zellen/ $cm^3$
N	Anzahl der Zellen in Fläche A	
A	Betrachtete Fläche Schaumstruktur	$cm^2$
$\dot{\gamma}_w$	Wandschergeschwindigkeit	1/s
$\dot{\epsilon}_{mittel}$	Mittlere Dehnrage	1/s
$\frac{dp}{dt}$	Druckabfallsrate	mPa/s
$\Delta p$	Druckabfall	Pa
$\tau_w$	Wandschubspannung	Pa
dm	Mittlerer Zelldurchmesser	$\mu m$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$m^3/s$

## 7 Literaturangabe

- [1] Behravesch A., Park C. B.: Challenge to the production of low-density, fine-cell HDPE foams using CO<sub>2</sub>, *Cell. Polym.*, 1998.
- [2] Blander M., Katz J. L., Bubble nucleation in liquids, *AIChE J.*, vol. 21, no. 5, Sep. 1975, pp. 833–848.
- [3] Colton JS, Suh NP: The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives. Part I: Theoretical considerations, *Polymer Engineering and Science* 27, 1987, 485-492.
- [4] Farkas L.: Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen, *Z. phys. Chem*, 1927.
- [5] Franck A.: Creep Recovery measurements of polymers, TA Instruments Germany, 2005.
- [6] Geiger K., Martin G., Sobotta A.: Auslegung: Relaxationszonen in Werkzeugen, *Kunststoffe* 6/2011, 44-49.
- [7] Gibbs J.W., *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, vol. 1, Dover Publications Inc., New York, 1961.
- [8] Guo M. C., Peng Y. C.: Study of shear nucleation theory in continuous microcellular foam extrusion, *Polymer Testing* 22, 2003, 705-709.
- [9] ImageJ: URL: <http://rsb.info.nih.gov/ij/index.html> (abgerufen am 30. Juli 2014).
- [10] Lee S.-T., Scholz D.: *Polymeric foams Technology and Developments in Regulation, Process, and Products*, Taylor & Francis Group, USA, 2009, S.75.
- [11] Leung S., *Mechanisms of Cell Nucleation, Growth, and Coarsening in Plastic Foaming: Theory, Simulation, and Experiment*, 2009.
- [12] Leung S. N., Wong A., Wang L. C., and Park C. B., Mechanism of Extensional Stress-Induced Cell Formation in Polymeric Foaming Processes with the Presence of Nucleating Agents, *J. Supercrit. Fluids*, Dec. 2011.
- [13] Lohninger H.: *Anorganische Chemie*,  
URL: [http://anorganik.chemie.vias.org/phasendiagramm\\_pt\\_reinstoffe.html](http://anorganik.chemie.vias.org/phasendiagramm_pt_reinstoffe.html)  
(abgerufen am 30. Juli 2014).
- [14] Michaeli W.: *Extrusion dies for plastics and rubber: design and engineering computations*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, Auflage: 3, 2003.
- [15] Mezger T.: *Das Rheologie-Handbuch*, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, 2000.
- [16] Naguib H. E., Xu J. X., Park C. B.: Effects of blending on the foamability of branched propylene materials, *ANTEC Technical Papers* 47, 1623-1630, 2001.
- [17] Okamoto T.: *Microcellular processing*, Carl Hanser Verlag, München, 2003.
- [18] Pachner Elke, Filipe Susana, *Characterisation of Polyolefins used for foaming via non-linear rheological methods, Blowing agents and foaming Processes*, Paper 13, 2011.

- [19] Pahl M., Gleißle W., Laun H.-M.: *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1995.
- [20] Park C. B., *The role of polymer/gas solutions in continuous processing of microcellular polymers*, Massachusetts Institute of Technology, 1993.
- [21] Peters Gerrit W. M., Schoonen Jeroen F. M., Baaijens Frank P. T., Meijer Han E. H.: *On the performance of enhanced constitutive models for polymer melts in a cross-slot flow*, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 82, 1999, 387-427.
- [22] Pontiff T.: *Foaming agents for foam extrusion, Foam extrusion: principles and practice*, 2000, p.251.
- [23] Rao N. S., *Formeln der Kunststofftechnik*, Carl Hanser Verlag, München, 1989.
- [24] Reichelt N., Stadlbauer M., Folland R., Park C. B., Wang J.: *PP-blends with tailored foamability and mechanical properties*, *Cellular Polymers* 22, 315-328, 2003.
- [25] Stange J.: *Einfluss rheologischer Eigenschaften auf das Schäumverhalten von Polypropylenen unterschiedlicher molekularer Struktur*, Dissertation an der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, 2006.
- [26] Teledyne Isco, *Supercritical Fluid Applications in Manufacturing and Materials Production*, Syringe Pump Application Note AN 1, Sep. 2012.
- [27] Throne J.L.: *Thermoplastic foam extrusion, an introduction*, Carl Hanser Verlag, München, 2004.
- [28] Throne J.L.: *Thermoplastic foams*, Sherwood Publishers, Hinckley, Ohio, 1996.
- [29] Turnbull D., Fisher J. C.: *Rate of nucleation in condensed systems*, *J. Chem. Phys.* 17, 1949.
- [30] Wong A., Park C.B.: *A visualization system for observing plastic foaming processes under shear stress*, *Polymer Testing* (31), 2012, 417-424.
- [31] Wong A., Park C.B.: *The effects of extensional stresses on the foamability of polystyrene-talc composites blown with carbon dioxide*, *Chemical Engineering Science* (75), 2012, 49-62.
- [32] Zweifel H., Maier R. D., Schiller M.: *Plastics additives handbook*, Hanser Verlag, 2009.

## 8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Eigenschaften verwendeter Materialien .....	23
Tabelle 2:	Geometrie der eingesetzten Runddüseneinsätze.....	29
Tabelle 3:	Temperaturprofil entlang des Extruders.....	29
Tabelle 4:	Maximalwerte der Rheotenskurven .....	33
Tabelle 5:	Parameter a, b, c des Cross Ansatzes und Aktivierungsenergie nach Arrhenius bei der Bezugstemperatur von 170°C.....	35
Tabelle 6:	“Cross Over Point” bei 150°C.....	36
Tabelle 7:	Nullviskosität und Gleichgewichtskomplianz bei 150°C .....	39
Tabelle 8:	Nullviskosität und Gleichgewichtskomplianz bei 170°C.....	40
Tabelle 9:	Nullviskosität und Gleichgewichtskomplianz bei 190°C.....	41
Tabelle 10:	Gleichgewichtsnachgiebigkeitswerte bei allen drei Temperaturen.....	42
Tabelle 11:	Relaxationszeit $\tau_{rel}$ bei allen drei Temperaturen.....	42
Tabelle 12:	Vergleich der Relaxationszeit $\tau_{rel}$ in s bei 170°C mit dem Parameter b des Cross Ansatzes in s bei 170°C .....	43
Tabelle 13:	Strömungsbedingungen der Materialformulierung L/H_50/50% .....	45
Tabelle 14:	Mittlere Zelldurchmesser bei allen drei Düsen .....	53
Tabelle 15:	Abzugskraft in mN und mittlerer Zelldurchmesser in $\mu\text{m}$ bei allen drei Düsen..	54
Tabelle 16:	Vergleich der Relaxationszeit $\tau_{rel}$ mit den Ergebnissen der mittleren Zelldurchmesser .....	56
Tabelle 17:	Gegenüberstellung der mittleren Zelldurchmesser mit dem Parameter b des Cross Ansatzes bei 170°C.....	57
Tabelle 18:	Zelldichte in $N_b/\text{cm}^3$ bei allen drei Düsen .....	60
Tabelle 19:	Relaxationszeit $\tau_{rel}$ bei allen drei Temperaturen und Zelldichte bei allen drei Düsen .....	61
Tabelle 20:	Vergleich der Dichteergebnisse von Düse 1 mit den Dichtewerten der nicht geschäumten Materialformulierungen.....	63
Tabelle 21:	Vergleich der Dichteergebnisse von Düse 2 mit den Dichtewerten der nicht geschäumten Materialformulierungen.....	64
Tabelle 22:	Vergleich der Dichteergebnisse von Düse 3 mit den Dichtewerten der nicht geschäumten Materialformulierungen.....	65

Tabelle 23:	Erzielte Dichtereduktion mit den drei Düsengeometrien.....	66
Tabelle 24:	„Cross Over Point“ bei 170°C .....	77
Tabelle 25:	„Cross Over Point“ bei 190°C .....	77
Tabelle 26:	Strömungsbedingungen der Materialformulierung HDPE_100%.....	77
Tabelle 27:	Strömungsbedingungen der Materialformulierung LDPE_100% .....	77

## 9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Beispiel einer Schaummorphologie.....	2
Abbildung 2:	Schaumbildungsprozess [25].....	3
Abbildung 3:	Die freie Energie der homogenen und der heterogenen Nukleierung [25]...5	
Abbildung 4:	Schematische Darstellung des Ortes der Phasentrennung in einem Runddüsenwerkzeug .....	8
Abbildung 5:	Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs.....	10
Abbildung 6:	Schnittpunkt des Speicher- und Verlustmoduls.....	11
Abbildung 7:	Viskositätskurve approximiert mit Carreau bzw. Cross Ansatz .....	13
Abbildung 8:	Beispiel einer Rheotens-Kurve .....	15
Abbildung 9:	Kriech- und Kriecherholungskurve.....	16
Abbildung 10:	Kriechkurve.....	17
Abbildung 11:	Kriechkurve.....	19
Abbildung 12:	Relaxationskurve einer idealelastischen Substanz .....	19
Abbildung 13:	Relaxationskurve einer idealviskosen Substanz.....	20
Abbildung 14:	Relaxationskurve einer Polymerschmelze .....	20
Abbildung 15:	Relaxationsmodul-Kurve $G(t)$ .....	21
Abbildung 16:	Anton Paar Rheometer Physica MCR501 .....	25
Abbildung 17:	Hochdruckkapillarrheometer Typ Rheograph 2002.....	26
Abbildung 18:	PCCL Schaumextrusionsanlage .....	28
Abbildung 19:	Temperierzonen des Einschneckenextruders Rosendahl RE 45 .....	28
Abbildung 20:	Phasendiagramm von $\text{CO}_2$ [13] .....	29
Abbildung 21:	Bestimmung der Zelldichte mit Hilfe des Freeware Programmes ImageJ... 31	
Abbildung 22:	Dichte Messapparatur XS205 DualRange der Firma Mettler Toledo GmbH. 31	
Abbildung 23:	Rheotenskurven gemessen bei 150°C mit Göttfert Rheotens 71.97 .....	32
Abbildung 24:	Masterkurve aller Materialformulierungen bei 170°C.....	34
Abbildung 25:	Relaxationsmodul bei 170°C.....	37
Abbildung 26:	Kriech- und Entspannungskurven der einzelnen Materialien bei 150°C .....	38
Abbildung 27:	Kriech- und Entspannungskurven der einzelnen Materialien bei 170°C .....	40

Abbildung 28:	Kriech- und Entspannungskurven der einzelnen Materialien bei 190°C .....	41
Abbildung 29:	Ergebnisse der mittleren Zelldurchmesser mit Düse 1 .....	46
Abbildung 30:	Lichtmikroskopbild von HDPE_100% mit Düse 1 .....	47
Abbildung 31:	Lichtmikroskopbild von L/H_50/50% mit Düse 1 .....	47
Abbildung 32:	Lichtmikroskopbild von LDPE_100%* mit Düse 1 .....	48
Abbildung 33:	Ergebnisse der mittleren Zelldurchmesser mit Düse 2 .....	48
Abbildung 34:	Lichtmikroskopbild von HDPE_100% mit Düse 2 .....	49
Abbildung 35:	Lichtmikroskopbild von L/H_50/50% mit Düse 2 .....	49
Abbildung 36:	Lichtmikroskopbild von LDPE_100% mit Düse 2 .....	50
Abbildung 37:	Ergebnisse der mittleren Zelldurchmesser mit Düse 3 .....	51
Abbildung 38:	Lichtmikroskopbild von HDPE_100% mit Düse 3 .....	51
Abbildung 39:	Lichtmikroskopbild von L/H_50/50%* mit Düse 3 .....	52
Abbildung 40:	Lichtmikroskopbild von LDPE_100%* mit Düse 3 .....	52
Abbildung 41:	Gegenüberstellung der Abzugskraft in mN des Rheotensversuches und dem mittleren Zelldurchmesser in $\mu\text{m}$ bei allen drei Düsen .....	54
Abbildung 42:	Gegenüberstellung der mittleren Zelldurchmesser bei allen drei Düsen und der Relaxationszeit $\tau_{\text{rel}}$ bei 170°C .....	55
Abbildung 43:	Gegenüberstellung der mittleren Zelldurchmesser bei allen drei Düsen mit dem Parameter b des Cross Ansatzes bei 170°C .....	56
Abbildung 44:	Ergebnisse der Zelldichte mit Düse 1 .....	58
Abbildung 45:	Ergebnisse der Zelldichte mit Düse 2 .....	59
Abbildung 46:	Ergebnisse der Zelldichte mit Düse 3 .....	59
Abbildung 47:	Gegenüberstellung der Zelldichte mit der Relaxationszeit $\tau_{\text{rel}}$ bei 170°C ....	61
Abbildung 48:	Gegenüberstellung der Zelldichte mit dem Parameter b des Cross Ansatzes bei 170°C .....	62
Abbildung 49:	Gegenüberstellung der erzielten Dichtewerte mit Düse 1 .....	63
Abbildung 50:	Gegenüberstellung der erzielten Dichtewerte mit Düse 2 .....	64
Abbildung 51:	Gegenüberstellung der erzielten Dichtewerte mit Düse 3 .....	65

## 10 Anhang

Tabelle 24: „Cross Over Point“ bei 170°C

Name	Schnittpunkt (Pa)	Kreisfrequenz (1/s)
LDPE_100%	24243	44
L/H_75/25%	48057	138
L/H_50/50%	82567	335
L/H_35/65%	105140	465

Tabelle 25: „Cross Over Point“ bei 190°C

Name	Schnittpunkt (Pa)	Kreisfrequenz (1/s)
LDPE_100%	23929	89
L/H_75/25%	40774	244

Tabelle 26: Strömungsbedingungen der Materialformulierung HDPE\_100%

Düse	$\dot{\gamma}_w$ in 1/s	$\dot{\epsilon}_{\text{mittel}}$ in 1/s	$\frac{dp}{dt}$ in MPa/s	$\Delta p$ in bar	$t_v$ in s	$\tau_w$ in Pa
1	312	46,91	17,8	57,05	0,32	142635
2	1278	38,53	152,3	49,95	0,033	297321
3	2496	93,81	421,7	65,74	0,016	421410

Tabelle 27: Strömungsbedingungen der Materialformulierung LDPE\_100%

Düse	$\dot{\gamma}_w$ in 1/s	$\dot{\epsilon}_{\text{mittel}}$ in 1/s	$\frac{dp}{dt}$ in MPa/s	$\Delta p$ in bar	$t_v$ in s	$\tau_w$ in Pa
1	337	46,83	10,6	34,32	0,323	85800
2	1382	38,09	79,8	26,47	0,033	157560
3	2699	92,76	208	32,8	0,016	210256

### **Berechnungsgleichungen Strömungsbedingungen Runddüse [14]**

Druckabfall Runddüse:

$$\Delta p = L \left[ \frac{2^m (m+3) \dot{V}}{\Phi \pi R^{m+3}} \right]^{\frac{1}{m}} \quad ( 22 )$$

Druckabfallsrate Runddüse:

$$\frac{dp}{dt} \cong \frac{\Delta p}{\Delta t} = \left( \frac{\dot{V}}{R^2 \pi} \right) \left[ \frac{2^m (m+3) \dot{V}}{\Phi \pi R^{m+3}} \right]^{\frac{1}{m}} \quad ( 23 )$$

Dehnrate bei Übergang in Kapillare:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\frac{\dot{V}}{A_{\text{Kapillare}}} - \frac{\dot{V}}{A_{\text{Übergang}}}}{l_{\text{Übergang}}} \quad ( 24 )$$

Wandschergeschwindigkeit Runddüse:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{(m+3)\dot{V}}{\pi R^3} \quad ( 25 )$$

Wandschubspannung Runddüse:

$$\tau_w = \frac{\Delta p R}{2 L} \quad ( 26 )$$

mit:

$\Delta p$  = Druckabfall in Pa

$\frac{\Delta p}{\Delta t}$  = Druckabfallsrate in Pa/s

$L$  = Länge Kapillare in m

$\dot{V}$  = Volumenstrom in m<sup>3</sup>/s

$R$  = Radius Runddüse in m

$m$  = Fließindex /

$\Phi$  = Fluidität

$A_{\text{Kapillare}}$  = Querschnittsfläche Kapillare in  $\text{m}^2$

$A_{\text{Übergang}}$  = Querschnittsfläche in  $\text{m}^2$

$l_{\text{Übergang}}$  = Länge Übergangszone in Kapillare in m

$\dot{\epsilon}$  = Dehnrate in  $\text{s}^{-1}$

$\dot{\gamma}_w$  = Wandschergeschwindigkeit in  $\text{s}^{-1}$

$\tau_w$  = Wandschubspannung in Pa