

Inline-Charakterisierung und Vorhersage der Viskosität sowie des initialen Blasenwachstumsverhaltens beim Schäumen von treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

M. Sc. Tobias Matthias Schaible

aus Freudenstadt

Hauptberichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christian Bonten

Mitberichter: Univ.-Prof. Dr. mont. Walter Friesenbichler

Tag der mündlichen Prüfung

14.10.2022

Institut für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart

2022

Inhaltsverzeichnis

Bildverzeichnis	iii
Tabellenverzeichnis	viii
Symbolverzeichnis	ix
Zusammenfassung	xiv
Abstract	xvi
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik und der Wissenschaft	3
2.1 Grundlagen des Schäumens.....	3
2.1.1 Einteilung der geschäumten Kunststoffe und deren Eigenschaften	3
2.1.2 Verarbeitung von treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen.....	4
2.1.3 Einflussfaktoren auf die Blasenbildung und das Blasenwachstum.....	6
2.2 Theorie der Blasenbildung und des Blasenwachstums in treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen.....	7
2.2.1 Bildung einer einphasigen Kunststoffschmelze-Treibmittel-Lösung	7
2.2.2 Nukleierung stabiler und wachstumsfähiger Zellkeime	10
2.2.3 Blasenwachstum	12
2.2.4 Stabilisierung des Schaums	16
2.3 Rheologische und rheometrische Grundlagen	18
2.3.1 Scherrheologische und scherrheometrische Grundlagen	18
2.3.2 Scherrheologische Stoffwertfunktionen.....	22
2.3.3 Dehnrheologische und dehnrheometrische Grundlagen.....	24
2.3.4 Theorie und Modellierung der nichtlinearen Viskoelastizität	28
2.3.5 Beschreibung der veränderlichen Viskosität bei der Verarbeitung von treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen und beim Schäumen	34
2.3.6 Messtechnische Erfassung der veränderlichen Viskosität bei der Verarbeitung von treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen.....	38
2.4 Wissenschaftliche Untersuchungen zur Blasenbildung und des Blasenwachstums in Abhängigkeit von der Viskosität	39
2.5 Ableitung des weiteren Forschungsbedarfs und Zielsetzung	45
3 Forschungshypothese und Modellbildung	46
3.1 Beschreibung des initialen Dehndeformationsverhaltens am Blasenrand während der Expansion des Treibmittels	47
3.2 Beschreibung der Superpositionsprinzipien aus Inline-Viskositätsmessungen	49
3.3 Vorhersage der vorherrschenden transienten und äquibiaxialen Dehnaviskosität am Blasenrand während des Blasenwachstums	51
4 Werkstoffeigenschaften und experimentelles Vorgehen	54
4.1 Verwendete Kunststoffe und deren Eigenschaften	54
4.1.1 Modifikation von Polylactid.....	55
4.1.2 Charakterisierung der scher- und dehnrheologischen Fließeigenschaften	55
4.1.3 Charakterisierung des strukturellen Aufbaus des modifizierten PLA.....	58

4.2	Methode zur Inline-Charakterisierung des initialen Expansions- und Blasenwachstumsverhaltens beim Schäumen.....	59
4.2.1	Versuchsaufbau zur visuellen Beobachtung und Inline-Charakterisierung des initialen Expansionsverhaltens des Treibmittels.....	59
4.2.2	Prozessparameter und Versuchsplan.....	61
4.2.3	Methoden zur Analyse des initialen Blasenwachstums- und Dehndeformationsverhaltens während der Expansion des Treibmittels	64
4.3	Methode zur Inline-Charakterisierung der Superpositionsprinzipien.....	69
4.3.1	Versuchsaufbau zur Inline-Viskositätsmessung im Spritzgießprozess	69
4.3.2	Prozessparameter und Versuchsplan.....	70
4.3.3	Auswertungsmethode der Inline-Viskositätsmessung.....	71
5	Ergebnisse und Diskussion	73
5.1	Inline-Viskositätsmessung und Ermittlung der Superpositionsprinzipien unter einer Scherdeformation.....	73
5.1.1	Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Inline-Viskositätsmessung im treibmittelbeladenen Spritzgießprozess	73
5.1.2	Ermittlung und Validierung der Superpositionsprinzipien.....	74
5.2	Analyse und Modellierung der transienten uni- und äquibiaxialen Dehnaviskosität.....	81
5.2.1	Beurteilung der Reproduzierbarkeit der transienten und uniaxialen Dehnaviskositätsmessung	81
5.2.2	Analyse der transienten und uniaxialen Dehnaviskositätsmessung.....	82
5.2.3	Modellierung der transienten uni- und äquibiaxialen Dehnaviskosität.....	84
5.2.4	Modellierung der temperatur-, druck- und treibmittelkonzentrations-abhängigen transienten Dehnaviskosität	90
5.3	Inline-Charakterisierung und Beschreibung des initialen Expansions- und Dehndeformationsverhaltens	93
5.3.1	Beurteilung der Reproduzierbarkeit der visuellen Inline-Beobachtungsmethode	93
5.3.2	Analyse des Expansionsverhaltens des Treibmittels	94
5.3.3	Charakterisierung des Dehndeformationsverhaltens am Blasenrand	98
5.3.4	Beschreibung des äquibiaxialen Dehnaviskositätsverlaufs am Blasenrand ...	100
5.4	Analyse und Vorhersage des initialen Blasenwachstumsverhaltens.....	103
6	Fazit und Ausblick	112
7	Literaturverzeichnis	116
Anhang		131
A	Datenblätter der verwendeten Werkstoffe.....	131
B	Anhang zu Kapitel 4.....	134
C	Anhang zu Kapitel 5.....	142

Bildverzeichnis

Bild 1:	Darstellung einer offenzelligen und einer geschlossenzelligen Schaumstruktur	4
Bild 2:	Ablauf zur Verarbeitung treibmittelbeladener Kunststoffschmelzen.....	5
Bild 3:	Einflussfaktoren auf die Blasen- und Schaumstrukturbildung.....	7
Bild 4:	Sorptionsverhalten treibmittelbeladener Kunststoffschmelzen	8
Bild 5:	Änderung der freien Energie bei der homogenen und heterogenen Nukleierung	10
Bild 6:	Änderung der Druckverhältnisse bei der Nukleierung	11
Bild 7:	Änderung der Druckverhältnisse und des Blasenradius beim Blasenwachstum	12
Bild 8:	Modellvorstellung des „Single-Cell-Modells“ in drei Zeitabschnitten.....	14
Bild 9:	Wirkweise der Dehnverfestigung unter einer Dehndeformation zur Stabilisierung der Schaumstrukturen.....	17
Bild 10:	Darstellung der Scherströmung als Druckströmung im Flachschnitt (links) und im Zwei-Platten-Modell als Schlepplströmung (rechts)	18
Bild 11:	Reihenschaltung von Feder und Dämpfer gemäß des Maxwell-Modells	19
Bild 12:	Darstellung des Platte-Platte-Aufbaus im Rotationsrheometer.....	20
Bild 13:	Darstellung der Viskositätsmessung mit einer Flachschnittdüse.....	21
Bild 14:	Beschreibung der Fließ- und Viskositätskurve durch den Potenzansatz.....	23
Bild 15:	Darstellung und Beschreibung der Viskositätskurve durch den Carreau-Ansatz	23
Bild 16:	Darstellung der Dehndeformationsarten.....	24
Bild 17:	Darstellung und Ablauf des Dehnspanversuchs mit dem SER.....	27
Bild 18:	Darstellung des Relaxationsverhaltens einer Polymerkette im Tube.....	28
Bild 19:	Darstellung von Slip-Links (links) und des Vektors r , welcher zwei Slip-Links nach der Deformation verbindet (rechts).....	29
Bild 20:	Darstellung der Verstreckung des Tube und der Polymerkette nach der MSF-Theorie	32
Bild 21:	Schematische Darstellung des Dehndeformationsverhaltens von verzweigten Polymeren bei Tube-Modellen unter einer uniaxialen und biaxialen Dehndeformation	34
Bild 22:	Einflussgrößen auf die Viskosität beim Schäumen.....	35
Bild 23:	Modellbildung zur Vorhersage der transienten und äquibiaxialen Dehnviskosität am Blasenrand während des Blasenwachstums.....	46

Bild 24:	Modellvorstellung zur Analyse des initialen Expansions- und Dehndeformationsverhaltens zu drei exemplarisch gewählten Zeitpunkten ohne Treibmittel (links) und mit Treibmittel (rechts)	47
Bild 25:	Nichtlineare MSF-Modellparameter zur transienten und uniaxialen Kalibrierung	52
Bild 26:	Schneckenkonzept der reaktiven Extrusion von PLA	55
Bild 27:	Gegenüberstellung der komplexen Viskosität von PS und PLA	56
Bild 28:	Ablauf der SER-Messung am Beispiel von PLA bei 180 °C und bei 0,1 s ⁻¹	57
Bild 29:	Charakterisierung der Modifikation von PLA.....	59
Bild 30:	Aufbau der Unterwassergranulierung für die Schäumversuche.....	60
Bild 31:	Darstellung der modifizierten Wasserbox und Aufbau der Lochplatte ...	61
Bild 32:	Bilder zwischen zwei Schnitten in der UWG von PS bei 220 °C und 0 M.-% N ₂	63
Bild 33:	Austretendes Volumen aus der Bohrung auf der Lochplatte zu einem exemplarischen Zeitpunkt (links) und dessen schematische Darstellung zu verschiedenen Zeitpunkten (rechts).....	65
Bild 34:	Ablauf der CT-Analyse am Beispiel eines geschäumten PLA-Granulates bei 200 °C und 0,22 M.-% N ₂	68
Bild 35:	Darstellung der Inline-Viskositätsmessdüse	69
Bild 36:	Versuchsaufbau zur Inline-Viskositätsmessung im Schaumspritzgießprozess	70
Bild 37:	Exemplarische Darstellung der Druckmessung während des Einspritzzyklus.....	71
Bild 38:	Exemplarische Auswertung der Drucksignale von PS_240 °C_0,5 M.-% N ₂ _35 cm ³ /s.....	72
Bild 39:	Wiederholgenauigkeit der Inline-Viskositätsmessungen im relevanten Bereich.....	73
Bild 40:	Analyse der Inline-Viskositätsmessungen	74
Bild 41:	Zeit-Temperatur-Superposition der Inline-Viskositätsmessungen	75
Bild 42:	Zeit-Druck-Superposition der Inline-Viskositätsmessungen	76
Bild 43:	Zeit-Treibmittelkonzentration-Superposition der Inline-Viskositätsmessungen	77
Bild 44:	Masterkurve der scheinbaren Inline-Viskositätsmessdaten und deren Vorhersage	78
Bild 45:	Überprüfung der Gültigkeit der Inline-Viskositätsmessungen	79
Bild 46:	Validierung der Inline-Viskositätsmessungen und der Superpositionsprinzipien für PS.....	80

Bild 47:	Validierung der Inline-Viskositätsmessungen und der Superpositionsprinzipien für PLA.....	80
Bild 48:	Beurteilung der Reproduzierbarkeit der uniaxialen und transienten Dehnviskositätsmessung.....	82
Bild 49:	Analyse des transienten und uniaxialen Dehnviskositätsverlaufs von PS und PLA.....	83
Bild 50:	Ermittlung der linear-viskoelastischen Gedächtnisfunktion.....	84
Bild 51:	Analyse der nichtlinearen MSF-Modellparameter bei 180 °C.....	86
Bild 52:	Analyse der nichtlinearen MSF-Modellparameter bei 220 °C.....	86
Bild 53:	Analyse der uniaxialen Dämpfungsfunktion des DE-, LMSF- und MSF-Modells.....	87
Bild 54:	Modellierung der transienten und uniaxialen Dehnviskosität von PS mit dem LMSF-Modell.....	88
Bild 55:	Modellierung der transienten und uniaxialen Dehnviskosität von PLA mit dem MSF-Modell.....	89
Bild 56:	Vorhersage der transienten und äquibiaxialen Dehnviskosität.....	90
Bild 57:	Validierung des erweiterten LMSF- und MSF-Modells unter einer uniaxialen Dehndeformation.....	91
Bild 58:	Validierung des erweiterten LMSF- und MSF-Modells unter einer äquibiaxialen Dehndeformation.....	92
Bild 59:	Projizierte Granulatfläche und Analyse der Reproduzierbarkeit der Inline-Beobachtung.....	93
Bild 60:	Analyse der Dichte in Abhängigkeit von der N ₂ -Konzentration und der Temperatur.....	95
Bild 61:	Initiales Expansionsverhalten von N ₂ in PS.....	96
Bild 62:	Expansionsverhalten von N ₂ in PLA (links) und Vergleich von PS und PLA bei 220 °C (rechts).....	97
Bild 63:	Hencky-Dehnung (links) und Dehngeschwindigkeit während der Expansion des Treibmittels am Blasenrand (rechts) bei PS.....	98
Bild 64:	Hencky-Dehnung (links) und Dehngeschwindigkeit während der Expansion des Treibmittels am Blasenrand (rechts) bei PS und PLA bei 220 °C.....	99
Bild 65:	Äquibiaxialer Dehnviskositätsverlauf während der initialen Expansion des Treibmittels am Blasenrand von PS und PLA.....	101
Bild 66:	Äquibiaxialer Dehnviskositätsverlauf während der Expansion des Treibmittels am Blasenrand.....	103
Bild 67:	Mittlere Blasenanzahl aus den CT-Analysen der geschäumten Granulate.....	104
Bild 68:	Initiale Blasenwachstumsanalyse von PS und PLA.....	105

Bild 69:	Blasenwachstumsvorhersage und Einflussanalyse der veränderlichen Einflussgrößen	107
Bild 70:	Blasenwachstumsvorhersage und Einflussanalyse der konstant gehaltenen Einflussgrößen	109
Bild 71:	Blasenwachstumsvorhersage und Abgleich mit dem experimentell ermittelten Blasenwachstumsverhalten für PS bei 220 °C und 0,33 M.-% N ₂	110
Bild 72:	Datenblatt PS 168N.....	132
Bild 73:	Datenblatt PLA 2003D	133
Bild 74:	Ermittlung des linear-viskoelastischen Deformationsbereichs von PS und PLA bei 100 rad/s	134
Bild 75:	Ermittlung des linear-viskoelastischen Deformationsbereichs von PS und PLA bei 1 rad/s	134
Bild 76:	Ermittlung der Zeit-Temperatur-Stabilität von PS und PLA bei 1 rad/s und 5 % Deformation	135
Bild 77:	Verlauf der kalorischen Mitteltemperatur des Granulats während der Granulierung.....	137
Bild 78:	Entwicklung der mittleren Abweichung der projizierten Fläche während der Granulierung	138
Bild 79:	Kalibrierung der bildtechnischen Auswertung in der UWG	139
Bild 80:	Analyse des Grenzwerts zur Auswertung des Gesamtgasvolumens in der CT.....	141
Bild 81:	Vorhersage der uniaxialen und transienten Dehnviskosität von PS bei 180 °C.....	143
Bild 82:	Vorhersage der uniaxialen und transienten Dehnviskosität von PS bei 200 °C.....	143
Bild 83:	Vorhersage der uniaxialen und transienten Dehnviskosität von PS bei 220 °C.....	144
Bild 84:	Vorhersage der uniaxialen und transienten Dehnviskosität von PS bei 240 °C.....	144
Bild 85:	Vorhersage der uniaxialen und transienten Dehnviskosität von PLA bei 180 °C.....	144
Bild 86:	Vorhersage der uniaxialen und transienten Dehnviskosität von PLA bei 200 °C.....	145
Bild 87:	Vorhersage der uniaxialen und transienten Dehnviskosität von PLA bei 220 °C.....	145
Bild 88:	Dehndeformationsverhalten während der Expansion des Treibmittels am Blasenrand bei PLA.....	147

Bild 89:	Validierung der CT-Analyse und der Auswertung der projizierten Granulatfläche	147
Bild 90:	Zahlen- und volumengemittelter Blasenradius aus der CT-Analyse	148
Bild 91:	Blasenwachstumsvorhersage für PS bei 240 °C und 0,27 M.-% N ₂	149
Bild 92:	Blasenwachstumsvorhersage für PLA bei 200 °C und 0,22 M.-% N ₂ ..	150
Bild 93:	Blasenwachstumsvorhersage für PLA bei 220 °C und 0,34 M.-% N ₂ ..	150

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: SER-Prüfbedingungen von PS und PLA	57
Tabelle 2: GPC-Analyse der verwendeten Kunststoffe	58
Tabelle 3: Massenverhältnisse der Extrusionsversuche mit treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen	63
Tabelle 4: Verwendete Aufnahmeeinstellungen der CT-Messungen	68
Tabelle 5: Prozessparameter der Spritzgießversuche zur Inline-Viskositätsmessung.....	70
Tabelle 6: Parameter zur Beschreibung der Masterkurve der Inline-Viskositätsmessungen.....	79
Tabelle 7: Wahre Carreau- und Potenzansatzparameter der Funktion der Masterkurve.....	81
Tabelle 8: Analyse der mittleren Abweichung und des Messbereichs der SER-Messungen.....	82
Tabelle 9: DE-, LMSF- und MSF-Modellparameter	85
Tabelle 10: Pressparameter zur Herstellung der Prüfkörper zur SER-Messung	135
Tabelle 11: Festkörper- und Schmelzedichte der verwendeten Kunststoffe.....	136
Tabelle 12: Thermische Eigenschaften der verwendeten Kunststoffe.....	136
Tabelle 13: Mittel- und Oberflächentemperatur während und nach der Granulierung.....	137
Tabelle 14: Extrusionsdrücke bei der Extrusionsgeschwindigkeit 30 min^{-1}	137
Tabelle 15: Übersicht zu den Analysen der Wiederholgenauigkeit der Inline-Viskositätsmessungen.....	142
Tabelle 16: Carreau-Parameter der Inline-Viskositätsmessungen für PS und PLA in Bild 45.....	142
Tabelle 17: Funktionswerte zur Beschreibung des diskreten Relaxationszeitspektrums bei 180 °C	142
Tabelle 18: Auswertung des Granulatvolumens zwischen zwei Schnitten in der UWG für PLA.....	146
Tabelle 19: Auswertung des Granulatvolumens zwischen zwei Schnitten in der UWG für PS.....	146
Tabelle 20: Startwerte zur Sensitivitätsanalyse des Blasenwachstumsmodells von PS bei 220 °C	148
Tabelle 21: Startwerte zur exemplarischen Anwendung des Blasenwachstumsmodells	149

Symbolverzeichnis

Formelzeichen

Symbol	Einheit	Bezeichnung
A	mm ²	Querschnittsfläche
A_{proj}	mm ²	Projizierte Kreisfläche
A'	-	Werkstoffspezifische Konstante der Doolittle-Gleichung
A_0	mm ²	Ausgangsquerschnittsfläche
$A(t, \dot{\epsilon}_u)$	mm ²	Zeit- und dehngeschwindigkeitsabhängige Fläche
a	Pa·s	Parameter des Carreau-Ansatzes
a_c	-	Verschiebungsfaktor der Treibmittelkonzentration
a_M	-	Messeranzahl
a_p	-	Druckverschiebungsfaktor
a_T	-	Temperaturverschiebungsfaktor
a_0	m	Tube-Durchmesser undeformiert
a_1	m	Tube-Durchmesser deformiert
B'	-	Werkstoffspezifische Konstante der Doolittle-Gleichung
b	mm	Schlitzbreite
b_c	s	Parameter des Carreau-Ansatzes
$b_{c,s}$	s	Scheinbarer Parameter des Carreau-Ansatzes
C	M.-%	Sättigungskonzentration
$\underline{\underline{C}}_t^{-1}(t')$	-	Relativer Finger'scher Deformationstensor
c	M.-%	Treibmittelkonzentration
c_0	M.-%	Referenztreibmittelkonzentration
c_c	-	Parameter des Carreau-Ansatzes
c_p	J/(kg·K)	Spezifische Wärmekapazität
$c_{WLF,1}$	-	Werkstoffkonstanten der WLF-Gleichung
$c_{WLF,2}$	K	Werkstoffkonstanten der WLF-Gleichung
$D(T)$	m ² /s	Temperaturabhängiger Diffusionskoeffizient
$\underline{\underline{D}}$	s ⁻¹	Deformationsgeschwindigkeitstensor
E_A	J/mol	Fließaktivierungsenergie
F	N	Kraft
$F(t, \dot{\epsilon}_u)$	N	Zeit- und dehngeschwindigkeitsabhängige Kraft
$\underline{\underline{F}}_t^{-1}$	-	Inverser relativer Deformationsgradient
f	-	Molekulare Spannungsfunktion
f'	-	Verhältnis aus dem freien Volumen zum Gesamtvolumen
f_{max}	-	Maximale molekulare Spannungsfunktion
G	Pa	Schubmodul
$G(t)$	Pa	Linear-viskoelastisches Relaxationsmodul

$G(\gamma, t)$	Pa	Nichtlinear-viskoelastisches Relaxationsmodul
G^*	Pa	Komplexes Schubmodul
G'	Pa	Speichermodul
G''	Pa	Verlustmodul
$G(t - t')$	Pa	Linear-viskoelastisches Schubrelaxationsmodul
ΔG_{hom}	J	Aktivierungsenergie der homogenen Nukleierung
ΔG_{het}	J	Aktivierungsenergie der inhomogenen Nukleierung
g_i	Pa	Relaxationsstärke
H_K	Pa ⁻¹	Henry'sche Löslichkeitskonstante
ΔH	J	Lösungsenthalpie
h	mm	Plattenabstand bzw. Spalthöhe oder Schlitzhöhe
$h(\gamma, t)$	-	Dämpfungsfunktion unter einer Scherdeformation
$h(\varepsilon, t)$	-	Dämpfungsfunktion unter einer Dehndeformation
h_K	m	Höhe des Kugelabschnitts
$ \underline{K} $	N	Kraftvektor der Polymerkette unter einer Deformation
$ \underline{K}_{eq} $	N	Kraftvektor der Polymerkette im Gleichgewicht
k	Pa·s ⁿ	Konsistenzfaktor
$L(T)$	Pa ⁻¹	Temperaturabhängiger Löslichkeitskoeffizient
Δl	mm	Längendifferenz
l	m	Länge der Kapillare
l_0	mm	Ausgangslänge des Tube
l_1	m	Länge des Tube nach einer Deformation
$l(t)$	mm	Zeitabhängige Länge aufgrund einer Deformation
M	kg/mol	Molare Masse
M_d	N·m	Drehmoment
M_n	g/mol	Zahlengemitteltes Molekulargewicht
M_w	g/mol	Massengemitteltes Molekulargewicht
m	-	Fließexponent
$m(t - t')$	Pa·s ⁻¹	Linear-viskoelastische Gedächtnisfunktion
m_E	-	Dehnmomenparameter
m_{Gas}	kg	Masse des Treibmittels
m_K	kg	Masse des Kunststoffes
$m_{L,K+N_2}$	kg	Masse des geschäumten Granulats an der Luft
$m_{W,K+N_2}$	kg	Masse des geschäumten Granulats in Wasser
n	-	Viskositätsexponent
n_M	1/min	Schnittgeschwindigkeit der Messer
p	Pa	Hydrostatischer Druck
p'	Pa/mm	Druckgradient
Δp	Pa	Druckdifferenz

$p_G(t)$	Pa	Zeitabhängiger Gasblaseninnendruck
$p_u(t)$	Pa	Zeitabhängiger Umgebungsdruck
Δp_u	Pa·s ⁻¹	Druckabfallrate des Umgebungsdrucks
p_0	Pa	Referenzdruck
R	m	Gasblasenradius
$R(t)$	m	Zeitabhängiger Gasblasenradius
R^*	m	Kritischer Gasblasenradius der Nukleierung
R_{final}	m	Resultierender Blasenradius
R_G	J/mol·K	Universelle Gaskonstante
R_K	m	Radius Kugelabschnitt
R_p	m	Plattenradius
R_W	mm	Walzenradius des SER
R_0	m	Gasblasenradius zum Zeitpunkt $t = 0$
r	m	Radius zwischen Gasblase und der Einflusszelle
r_B	m	Bohrungsradius auf der Lochplatte
r_{proj}	m	Radius der projizierten Kreisfläche
r_0	m	Abstand zwischen zwei Slip-Links undeformiert
\underline{r}	-	Vektor zwischen zwei Slip-Links
$S(t)$	m	Zeitabhängiger Radius der Einflusszelle
S_0	m	Einflusszellenradius zum Zeitpunkt $t = 0$
$\underline{S}_{MSF}(t, t')$	-	Zeitabhängiges Deformationsmaß des MSF-Modells
$\underline{S}_{DE}^{IA}(t, t')$	-	Zeitabhängiges Deformationsmaß des DE-Modells
T	K	Temperatur
T_c	K	Kristallisationstemperatur
T_d	s	Reproduktionszeit
T_{eq}	s	Ausgleichszeit
T_g	K	Glasübergangstemperatur
T_m	K	Kristallitschmelztemperatur
T_0	K	Referenztemperatur
t	s	Zeit
t_s	s	Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Schnitten
Δt	s	Zeitdifferenz
$U(t)$	mm	Umfang des Kugelabschnitts bei der Granulatentstehung
\underline{u}	-	Undeformierter Tangentialvektor
\underline{u}'	-	Deformierter Tangentialvektor
u'	m	Länge des deformierten Tangentialvektors
V_K	mm ³	Volumen Kunststoffschmelze
V_{N_2}	mm ³	Volumen des expandierenden Treibmittels
V_{K+N_2}	mm ³	Volumen Kunststoffschmelze und expandiertes Treibmittel

V_1	mm ³	Tube-Volumen deformiert
V_0	mm ³	Tube-Volumen undeformiert
\dot{V}	mm ³ /s	Volumenstrom
\dot{V}_K	mm ³ /s	Volumenstrom Kunststoffschmelze
\dot{V}_{N_2}	mm ³ /s	Volumenstrom des expandierenden Treibmittels
\dot{V}_{K+N_2}	mm ³ /s	Volumenstrom Kunststoffschmelze und des expandierenden Treibmittels
$v(h)$	m/s	Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Kanalhöhe
v_p	m/s	Plattengeschwindigkeit
x	-	Ortskoordinate in x-Richtung
z	-	Ortskoordinate zwischen Gasblase und Einflusszelle

Griechisch

β	-	Nichtlinearer Parameter des MSF-Modells
β_p	bar ⁻¹	Druckkoeffizient
β_c	(M.-% N ₂) ⁻¹	Treibmittelkoeffizient
$\hat{\gamma}$	-	Scherdeformationsamplitude
$\gamma(t)$	-	Zeitabhängige Deformation
$\dot{\gamma}$	s ⁻¹	Schergeschwindigkeit
$\dot{\gamma}_s$	s ⁻¹	Scheinbare Schergeschwindigkeit
δ	°	Phasenwinkel
ε	-	Hencky-Dehnung
ε_K	-	Hencky-Dehnung der Kunststoffschmelze
ε_{N_2}	-	Hencky-Dehnung am Gasblasenrand
ε_{K+N_2}	-	Hencky-Dehnung der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze
$\dot{\varepsilon}$	s ⁻¹	Dehngeschwindigkeit
$\dot{\varepsilon}_K$	s ⁻¹	Dehngeschwindigkeit der Kunststoffschmelze
$\dot{\varepsilon}_{N_2}$	s ⁻¹	Dehngeschwindigkeit am Gasblasenrand
$\dot{\varepsilon}_{K+N_2}$	s ⁻¹	Dehngeschwindigkeit der treibmittelbeladene Kunststoffschmelze
η	Pa·s	Viskosität
η_0	Pa·s	Nullviskosität
η^*	Pa·s	Komplexe Viskosität
θ	-	Werkstoffspezifischer Parameter der Fujita-Kishimoto Gl.
λ_i	s	Relaxationszeit
λ_T	mm ² /s	Temperaturleitfähigkeit
λ_w	W/(m·K)	Wärmeleitfähigkeit
μ	Pa·s	Dehnaviskosität
μ_u	Pa·s	Uniaxiale Dehnaviskosität

μ_b	Pa·s	Äquibiaxiale Dehnviskosität
ω	rad/s	Winkelgeschwindigkeit bzw. Kreisfrequenz
ρ	kg/m ³	Dichte
ρ_{K+N_2}	kg/m ³	Dichte des geschäumten Granulats
ρ_M	kg/m ³	Schmelzedichte
ρ_S	kg/m ³	Festkörperdichte
ρ_W	kg/m ³	Dichte von Wasser
σ	Pa	Dehnspannung
$\underline{\underline{\sigma}}(t)$	Pa	Zeitabhängiger Spannungstensor
σ_0	N/m	Oberflächenspannung
τ	Pa	Schubspannung
$\hat{\tau}$	Pa	Schubspannungsamplitude
τ_w	Pa	Wandschubspannung
ϕ	Pa ^{-m} ·s ⁻¹	Fluidität

Symbole

∂	Partieller Ableitungsoperator
$\langle \dots \rangle_0$	Durchschnittliche isotrope Verteilungsfunktion

Abkürzungen

CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CT	Computertomographie
DCUP	Dicumylperoxid
DE	Doi und Edwards Modell
DSC	Differentialkalorimetrie
IA	Independent Alignment des Modells nach Doi und Edwards
LMSF	Lineares molekulares Spannungsfunktionsmodell
MSF	Molecular Stress Function (Molekulare Spannungsfunktion)
N ₂	Stickstoff
PE	Polyethylen
PE-HD	Polyethylen hoher Dichte
PLA	Polylactid
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
SER	Sentmanat Extensional Rheometer
UWG	Unterwassergranulierung

Zusammenfassung

Deskriptoren: Schäumen, Treibmittel, Kunststoffschmelze, Viskositätsmessung, Dehnviskosität, Blasenwachstum

Kunststoffschäume werden für verschiedene Anwendungen aufgrund ihrer besonders hohen Materialeffizienz und hervorragenden Eigenschaften, hervorgerufen durch den hohen Gasanteil und die zelluläre Struktur, verwendet. Damit Kunststoffe kontrolliert geschäumt werden können, müssen diese eine gewisse Viskosität und Schmelzefestigkeit aufweisen. Dabei ist während der Blasenbildung und des Blasenwachstums vor allem die sog. äquibiaxiale Dehnviskosität von Bedeutung. Ist diese zu gering, können die Zellwände aufreißen, die Blasen können sich zu großen Hohlräumen vereinigen oder die Schaumstruktur kann kollabieren. Liegt hingegen eine deutlich zu hohe äquibiaxiale Dehnviskosität vor, hemmt diese das Blasenwachstum und der gewünschte Aufschäumgrad wird nicht erreicht. Die gezielte Einstellung der äquibiaxialen Dehnviskosität stellt somit bei der Entwicklung neuer oder bei der Modifikation bestehender Kunststoffe für das Schäumen eine enorme Herausforderung dar. Insbesondere, da die während der Blasenbildung und des Blasenwachstums vorherrschende äquibiaxiale Dehnviskosität veränderlich ist. So hängt diese grundlegend vom Aufbau der Polymerketten (linear oder verzweigt) und während des Blasenwachstums über die Zeit von den vorherrschenden und veränderlichen Einflussfaktoren (Temperatur, Druck, Treibmittelkonzentration, Dehndeformation und Dehngeschwindigkeit) ab.

Zur Beschreibung und Vorhersage des Blasenwachstumsverhaltens wird die Viskosität in der Literatur oft vereinfacht durch eine konstante oder veränderliche Scher- bzw. eine repräsentative uniaxiale Dehnviskosität angenommen. Eine ganzheitliche Betrachtung und Beschreibung der veränderlichen äquibiaxialen Dehnviskosität in Abhängigkeit von den aufgezeigten Einflussfaktoren erfolgt aufgrund von unzureichenden Dehndeformationsdaten und fehlender Modelle jedoch nicht.

Diese Arbeit leistet einen Beitrag zur ganzheitlichen Untersuchung und Vorhersage des initialen Blasenwachstumsverhaltens durch eine modellbasierte Beschreibung der während des Blasenwachstums tatsächlich vorherrschenden und veränderlichen äquibiaxialen Dehnviskosität. Für die Untersuchungen wurde Stickstoff (N_2) als Treibmittel sowie ein amorphes, lineares Polystyrol (PS) und ein speziell für das Schäumen modifiziertes teilkristallines, verzweigtes Polylactid (PLA) verwendet.

Der Einfluss der Temperatur, des Drucks und der Treibmittelkonzentration auf die Viskosität wurde durch Inline-Viskositätsmessungen charakterisiert und anhand von sog. Superpositionsprinzipien beschrieben. Hierzu wurde ein neuartiges Modell zur

Beschreibung des Treibmitteleinflusses aus reinen Prozessdaten entwickelt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Einfluss der Temperatur auf die Viskosität überwiegt.

Die ganzheitliche Beschreibung und Vorhersage der veränderlichen äquibiaxialen Dehnviskosität erfolgt durch das molekulare Spannungsfunktionsmodell (MSF-Modell) und dessen Kopplung mit den Superpositionsprinzipien. Zuvor wird eine Kalibrierung der nichtlinearen MSF-Modellparameter benötigt. Diese erfolgt anhand von transienten und uniaxialen Dehnviskositätsmessungen, wodurch das gesamte dehnreologische Fließverhalten in Abhängigkeit von der Zeit, der Hencky-Dehnung und der Dehngeschwindigkeit exakt beschrieben und vorhergesagt wird. Dies gilt insbesondere auch für die äquibiaxiale Dehnviskosität. Letztendlich ist es somit mit dem entwickelten Modell möglich, die temperatur-, druck- und treibmittelkonzentrationsinvariante Masterkurve der transienten und äquibiaxialen Dehnviskosität zu beschreiben sowie vorherzusagen.

Die ganzheitliche Erfassung des Expansionsverhaltens des Treibmittels erfolgt mittels einer visuellen Inline-Beobachtungsmethode im realen Verarbeitungsprozess. Aus dem Expansionsverhalten über die Zeit wird auf das Dehndeformationsverhalten und somit auf die am Blasenrand vorherrschende Hencky-Dehnung und Dehngeschwindigkeit mithilfe eines neu entwickelten Modells geschlossen. Das Expansionsverhalten steigt über die Zeit mit steigender Temperatur und steigender Treibmittelkonzentration an, wodurch der Einfluss der vorherrschenden Dehnviskosität deutlich wird. Die Untersuchungen des Dehndeformationsverhaltens, bei denen die Hencky-Dehnung am Blasenrand mit der Expansion des Treibmittels schlagartig zunimmt und die Dehngeschwindigkeit am Blasenrand sehr schnell absinkt, bestätigen dies weiterhin. Mithilfe des Dehndeformationsverhaltens am Blasenrand wird letztendlich die vorherrschende und veränderliche äquibiaxiale Dehnviskosität mit dem kalibrierten und gekoppelten MSF-Modell während des Blasenwachstums über die Zeit exakt beschrieben und vorhergesagt.

Die Vorhersage des Blasenwachstumsverhaltens unter Beachtung der während des Blasenwachstums vorherrschenden und veränderlichen äquibiaxialen Dehnviskosität stimmt sehr gut mit den Ergebnissen des experimentell ermittelten Blasenwachstumsverhaltens überein. Unter Verwendung einer repräsentativen und/oder konstanten Viskosität, wie in der Literatur üblich, ist dies hingegen nicht gegeben. Somit zeigt sich ein eindeutig viskositätsgetriebenes Blasenwachstumsverhalten, vor allem innerhalb des initialen Blasenwachstumsbereichs unmittelbar nach der Nukleierung der Blasen. Hierdurch wird deutlich, dass die Kenntnis der vorherrschenden äquibiaxialen Dehnviskosität und deren modelltheoretische Beschreibung für eine zielgerichtete Modifikation von Kunststoffen für das Schäumen unerlässlich ist.

Abstract

Descriptors: foaming, blowing agent, polymer melt, viscosity measurement, extensional viscosity, bubble growth

Polymer foams are used for various applications due to their high material efficiency and excellent properties caused by the high gas content and the cellular structure. Polymers need to have a certain melt viscosity and melt strength in order to be foamed in a controlled manner. During bubble formation and growth, the so-called equibiaxial extensional viscosity is of particular importance. If the equibiaxial extensional viscosity is too low, the cell walls can tear open, bubbles can coalesce into large cavities or the foam structure can collapse. If the equibiaxial extensional viscosity is too high, then bubble growth is inhibited and the desired degree of foaming is not achieved. Therefore, the specific adjustment of the equibiaxial extensional viscosity is a major challenge in the development of new polymers as well as for the modification of existing polymers for foaming applications. Especially, since the equibiaxial extensional viscosity is transient during bubble formation and growth. Thus, it depends fundamentally on the structure of the polymer chains (linear or branched) and on the changing influencing factors during bubble growth over time (temperature, pressure, blowing agent concentration, Hencky strain and strain rate).

In order to describe and predict bubble growth behavior, viscosity is often simplified in literature by assuming a constant or a shear viscosity function as well as a representative uniaxial extensional viscosity. However, a holistic view and prediction of the equibiaxial extensional viscosity as a function of the influencing factors is not shown in the literature due to insufficient deformation data and lack of models.

This work contributes to the holistic investigation and prediction of the initial bubble growth behavior by a novel model-based description and prediction of the equibiaxial extensional viscosity as a function of the influencing factors during bubble growth. The studies are carried out by use of an amorphous linear polystyrene (PS) and a specially modified semi-crystalline branched polylactide (PLA) for foaming applications. In addition, nitrogen (N₂) was used as the blowing agent.

The influence of temperature, pressure and blowing agent concentration on viscosity was characterized by in-line viscosity measurements and described by using superposition principles. For this purpose, a novel model was developed to characterize and predict the blowing agent influence from process data only. The results show that the influence of temperature on viscosity is predominant.

The holistic prediction of the transient equibiaxial extensional viscosity is carried out by the molecular stress function (MSF) model and its coupling with the superposition

principles. Prior to this, a calibration of the nonlinear MSF model parameters is needed. This is achieved by use of transient and uniaxial extensional viscosity measurements. Thus, the transient uniaxial and equibiaxial extensional flow behavior can be described and predicted accurately as a function of time, Hencky strain and strain rate. As a result, it is possible to create and predict the master curve of the transient equibiaxial extensional viscosity as a function of temperature, pressure and blowing agent concentration by the developed model.

The holistic characterization of the expansion behavior of the blowing agent is carried out by means of a visual in-line observation method within the foaming process. The deformation behavior and thus the Hencky strain and strain rate at the bubble surface are calculated by use of the expansion behavior of the blowing agent. Therefore, a novel model was developed. The expansion behavior increases over time with an increasing temperature and blowing agent concentration, which clearly shows the influence of extensional viscosity during bubble growth. This is further confirmed by investigations of the deformation behavior. Thus, the Hencky strain at the bubble surface increases suddenly and the strain rate at the bubble surface decreases very rapidly during the initial stage of expansion of the blowing agent over time. Finally, the equibiaxial extensional viscosity during bubble growth can be described and predicted accurately by means of the calibrated and coupled MSF model in dependency of the characterized deformation behavior over time at the bubble surface.

The prediction of the bubble growth behavior considering the transient equibiaxial extensional viscosity during bubble growth agrees very well with the results of the experimentally determined bubble growth behavior. In contrast, this is not the case using a representative or constant viscosity such as it is shown in the literature. Thus, a clearly viscosity-driven bubble growth behavior is shown. Especially, within the initial stage of bubble growth and thus immediately after nucleation of the bubbles. This clearly shows that knowledge of the transient equibiaxial extensional viscosity during bubble growth and its model-based prediction is essential for an optimized modification of polymers for foaming applications.

1 Einleitung

Kunststoffe sind aus der modernen Gesellschaft nicht mehr wegzudenken. In nahezu allen täglich genutzten Produkten finden sich verschiedenste Kunststoffe wieder. Bei den meisten verwendeten Kunststoffen handelt es sich hierbei um sog. erdölbasierte Kunststoffe, wodurch sich für die Kunststofftechnik aktuell einige Herausforderungen ergeben. Zu diesen zählen die Einsparung von fossilen Ressourcen durch ein vermehrtes Recycling und die vermehrte Entwicklung und Anwendung von biobasierten und bioabbaubaren Kunststoffen sowie die Einsparung von Energie. Diese Herausforderungen werden durch den im Jahr 2021 verabschiedeten European Green Deal, mit welchem unter anderem das Ziel der Klimaneutralität Europas bis 2050 verfolgt wird, noch weiter verstärkt.

Zur Erreichung der Ziele des European Green Deal können insbesondere geschäumte Kunststoffe einen wesentlichen Beitrag leisten. Hierbei kommen die besonderen Werkstoffeigenschaften und die hohe Materialeffizienz von geschäumten Kunststoffen zum Tragen. Kunststoffschäume weisen aufgrund ihrer zellulären Struktur hervorragende Isolationseigenschaften und aufgrund ihres hohen Gasanteils eine besonders niedrige Dichte und somit ein geringes Gewicht auf [1, 2].

Aus diesen Gründen werden geschäumte Kunststoffe vor allem im Gebäudesektor als Isolationswerkstoffe eingesetzt. Innerhalb der Europäischen Union entfällt ca. 40 % des gesamten Energieverbrauchs auf den Gebäudesektor, wovon mehr als die Hälfte auf das Heizen und Kühlen von Gebäuden zurückzuführen sind [3]. Durch die Isolation von Gebäuden sowie von Wasserleitungen kann somit ein wesentlicher Beitrag zur Erreichung der Klimaziele geleistet werden. Vor allem, da die Energieeinsparpotentiale durch Isolationswerkstoffe über den gesamten Lebenszyklus hinweg um mehr als das 200-fache höher sind, als die benötigte Energie zu deren Herstellung [3].

Ebenso sind enorme Leichtbaupotentiale mit geschäumten Kunststoffen bspw. im Transportwesen von Gütern inkl. deren Verpackungen sowie im Mobilitätssektor gegeben [4]. Dabei wird je eingespartem Kilogramm an Gewicht bei bspw. Personenkraftwagen über die gesamte Nutzungsdauer ca. 20 kg CO₂ weniger ausgestoßen [5]. Bei ca. 246,3 Mio. zugelassenen Personenkraftwagen innerhalb der Europäischen Union im Jahr 2020 [6] wird somit der Beitrag von Leichtbauteilen im Mobilitätssektor zur Erlangung der Klimaziele besonders deutlich.

Die beschriebenen Potentiale von geschäumten Kunststoffen können weiter im Sinne des European Green Deal ausgeschöpft werden, indem bspw. anstelle von erdölbasierten Kunststoffen biobasierte und bioabbaubare Kunststoffe eingesetzt werden. Diese sind jedoch aufgrund ihrer verhältnismäßig geringen Viskosität und Schmelzfestigkeit oft heute noch nicht für das Schäumen geeignet [7]. Liegt eine zu

geringe Viskosität und Schmelzefestigkeit beim Schäumen vor, können bspw. die Zellwände aufreißen, die anwachsenden Blasen sich zu großen Hohlräumen vereinigen oder die gesamte Schaumstruktur kollabieren [8], wodurch die gewünschten Eigenschaften nicht erreicht werden. Somit ist die Kenntnis der Viskosität der treibmittelmittelbeladenen Kunststoffschmelze für das Schäumen von großer Bedeutung.

2 Stand der Technik und der Wissenschaft

2.1 Grundlagen des Schäumens

Im Folgenden werden wichtige Begriffe hinsichtlich des Schäumens erläutert und die Grundlagen zur Verarbeitung von treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen sowie die Einflussfaktoren auf die Blasenbildung und das Blasenwachstum vorgestellt.

2.1.1 Einteilung der geschäumten Kunststoffe und deren Eigenschaften

Geschäumte Kunststoffe sind gezielt hergestellte Zwei-Phasen-Systeme mit einer zellulären Struktur, bestehend aus dem verwendeten Matrixwerkstoff (Kunststoffphase) und dem Treibmittel (Gasphase) [9]. Aufgrund des hohen Gasanteils und der zellulären Struktur weisen Kunststoffschäume typische Eigenschaften auf wie eine besonders geringe Dichte, ein hohes Isolationsvermögen (thermisch und Schall) und eine hohe Komprimierbarkeit [1, 2]. Darüber hinaus wirken sie stoßabsorbierend. Jedoch werden die mechanischen Eigenschaften (bspw. E-Modul oder Zugfestigkeit) im Vergleich zu kompakten Kunststoffen verringert. [1, 2, 10]

Kunststoffschäume und deren Eigenschaften können mittels verschiedener Kriterien in Gruppen klassifiziert werden. Die wohl gängigste Klassifizierung erfolgt anhand des verwendeten Matrixwerkstoffs (Thermoplast, Elastomer oder Duromer) [11]. Duromerschäume (auch Hartschäume genannt) zeichnen sich dabei durch eine hohe Steifigkeit bzw. einen hohen Verformungswiderstand aus. Elastomerschäume (auch Weichschäume genannt) weisen hingegen eine geringe Steifigkeit und eine ausgeprägte Verformbarkeit auf. Bei der Unterteilung von Thermoplastschäumen, welche für diese Arbeit von Relevanz sind, muss zwischen amorphen und teilkristallinen Thermoplasten unterschieden werden [9]. Das Werkstoffverhalten amorpher Kunststoffschäume ändert sich in Abhängigkeit von der Einsatz- bzw. Gebrauchstemperatur. Oberhalb der Glasübergangstemperatur weist der Schaum eher Weichschäumverhalten und unterhalb eher Hartschäumverhalten auf. Teilkristalline Thermoplastschäume zählen normalerweise zu den Hartschäumen und deren Eigenschaften hängen außer von der Temperatur bspw. auch vom Kristallisationsgrad ab. [1, 7, 11]

Neben der Kunststoffphase kann die Zellstruktur, wie in Bild 1 dargestellt, als Klassifizierungsmerkmal herangezogen werden [1]. Bei sog. offenzelligen Schäumen bestehen offene Verbindungskanäle zwischen den benachbarten Blasen innerhalb der Schaumstruktur bzw. die Matrix formt Stege aus, keine geschlossenen Wände. Bei sog. geschlossenzelligen Schäumen sind die Wandungen der Blasen komplett geschlossen. Aufgrund der zellulären Struktur und der damit verbundenen Eigenschaften weisen offenzellige Schäume ein hohes Schallabsorptions- oder

Medienaufnahmevermögen auf, wohingegen geschlossenzellige Schäume ein hohes Potential zur thermischen Isolation, eine gute Druckfestigkeit und Stoßdämpfung bieten. Weiterhin existieren sog. gemischtzellige Schäume, bei denen beide Zelltypen nebeneinander auftreten sowie sog. Integralschäume mit einer kompakten Außenschicht und einer geschäumten Kernschicht. [1, 9, 11]

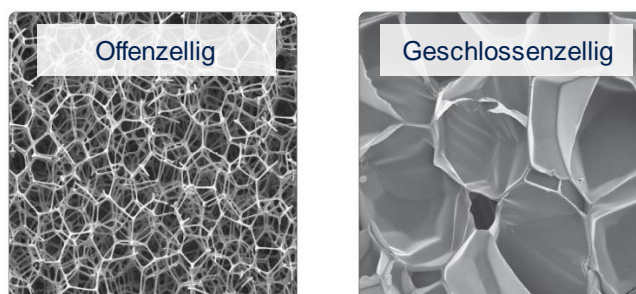


Bild 1: Darstellung einer offenzelligen und einer geschlossenzelligen Schaumstruktur nach [1, S. 188]

Zusätzlich können Kunststoffschäume anhand der Zellgröße [9] oder der Dichte [1, 11] klassifiziert werden. Eine Zellgrößenverringering korreliert meist mit verbesserten mechanischen Eigenschaften (Erhöhung der Bruchdehnung, Zugfestigkeit, Steifigkeit oder der mechanischen Dämpfung), wohingegen eine steigende Zellgröße einen gegenteiligen Effekt aufweist. Mit einer sinkenden Dichte steigen die Leichtbau-, die Kosteneinspar- und die Isolationspotentiale an [1, 10].

2.1.2 Verarbeitung von treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen

Kunststoffschäume werden mit Hilfe von Treibmitteln in der Kunststoffschmelze gewonnen. Die Verarbeitung von sog. treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen kann unter Verwendung von herkömmlichen Kunststoffverarbeitungsverfahren erfolgen, wie dem Extrusions- oder dem Spritzgießprozess. Dabei wird der Kunststoff (als Granulat) mittels einer rotierenden Schnecke innerhalb eines beheizten Zylinders eingezogen, verdichtet, aufgeschmolzen und homogenisiert [1]. Beim Extrusionsprozess wird durch eine kontinuierliche Rotation der Schnecke ein kontinuierlicher Massenausstrag durch das Extrusionswerkzeug erreicht, wohingegen beim Spritzgießprozess die Rotation der Schnecke lediglich zur Bereitstellung der Kunststoffschmelze benötigt wird. Der diskontinuierliche Massenausstrag aus dem Zylinder in das Spritzgießwerkzeug erfolgt hierbei durch eine axiale Schneckenbewegung, dem sog. Einspritzen [1]. Nach dem Einspritzen muss erneut durch die Schnecke genügend Kunststoff eingezogen und aufgeschmolzen werden, sodass der nächste Einspritzzyklus erfolgen kann. Bei der Verarbeitung von treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen wird dem Extrusions- oder Spritzgießprozess entweder ein sog. chemisches (Gasentstehung durch chemische Reaktion) oder physikalisches (Gasentstehung durch Phasenübergang) Treibmittel hinzugegeben [2]. Hierauf wird im Folgenden näher eingegangen.

Chemische Treibmittel liegen meist als Masterbatch oder Pulver vor, wodurch sie in herkömmlichen Extrusions- und Spritzgießprozessen über den Einzug dem Granulat hinzugegeben werden können. Durch die Wärmezufuhr während des Aufschmelzens werden flüchtige Bestandteile abgespalten, welche beim Druckabfall in der Kunststoffschmelze am Werkzeugaustritt expandieren. Das chemische Treibmittel muss somit auf den Kunststoff und dessen Temperaturführung innerhalb des Prozesses abgestimmt sein. Liegt die Zersetzungstemperatur des chemischen Treibmittels bspw. unterhalb der Verarbeitungstemperatur des Kunststoffs, kann das Treibmittel zu früh abgespalten werden und entweicht aus dem Prozess. Hierdurch wird der Zielaufschäumgrad nicht erreicht [11]. Zusätzlich muss bei der Verwendung von chemischen Treibmitteln beachtet werden, dass nichtflüchtige, feste Zersetzungsprodukte in der Kunststoffschmelze verbleiben. [2, 9, 12]

Als physikalische Treibmittel werden im Allgemeinen flüssige oder gasförmige Treibmittel zusammengefasst, wie Kohlenstoffdioxid (CO_2) oder Stickstoff (N_2) [13], wobei das Aufschäumen auf einer Zustandsänderung des Treibmittels beruht. Die Vorteile des physikalischen Schäumens gegenüber dem chemischen Schäumen sind die exakte Massenstromregelung des injizierten Treibmittels, die Abwesenheit von festen Zersetzungsprodukten, deutlich höhere Massendurchsätze des Treibmittels und niedrigere erzielbare Schaumdichten vor allem beim Extrusionsschäumen. [2, 13]

Beim Extrusionsschäumen und Schaumspritzgießen wird das für diese Arbeit relevante physikalische Treibmittel direkt in die Kunststoffschmelze unter hohem Druck injiziert, wodurch sich zunächst ein Zwei-Phasen-System ausbildet. Durch Sorptions- und Diffusionsprozesse wird anschließend das Treibmittel in der Kunststoffschmelze gelöst und es entsteht eine einphasige Lösung (vgl. Bild 2).

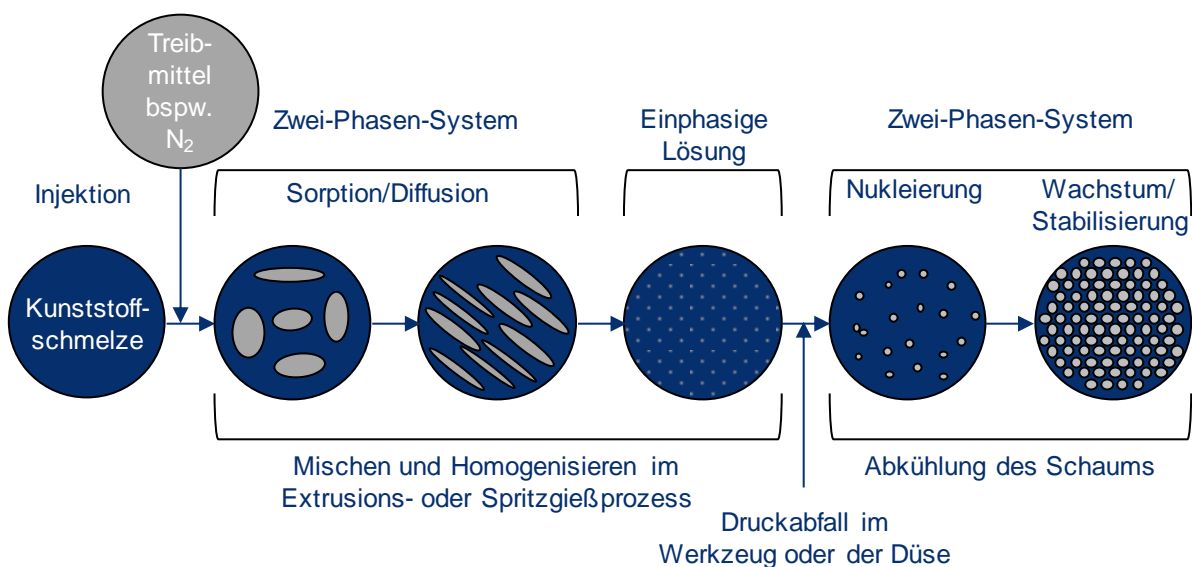


Bild 2: Ablauf zur Verarbeitung treibmittelbeladener Kunststoffschmelzen nach [12, 14, 15]

Durch die Scherwirkung der Schnecke wird die Oberfläche des injizierten Treibmittels vergrößert, wodurch die Bildung einer einphasigen Lösung begünstigt wird [14]. Zusätzliche Mischelemente am Ende der Schnecke begünstigen dies ebenso [12].

Die Nukleierung der Zellkeime wird durch den im Werkzeug bzw. der Düse hervorgerufenen Druckabfall eingeleitet, da die Löslichkeit des Treibmittels innerhalb der Kunststoffschmelze aufgrund des Druckabfalls schlagartig herabgesetzt wird. Anschließend beginnen die nukleierten und wachstumsfähigen Zellkeime Blasen zu bilden. Die gebildeten Blasen wachsen aufgrund von Diffusionsprozessen solange an, bis das Blasenwachstum durch eine Temperaturabsenkung und somit Viskositäts-erhöhung der Kunststoffschmelze beendet wird [12]. Die Stabilisierung bzw. das Einfrieren der Schaumstruktur erfolgt bei amorphen Thermoplasten unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g und bei teilkristallinen Thermoplasten unterhalb der Kristallisationstemperatur T_c . [11, 14, 16]

Neben der Verarbeitung von treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen mittels Extrusions- oder Spritzgießprozessen zu geschäumten Bauteilen existieren sog. Partikelschäume, bei denen vorgeschäumte Granulate unter Heißdampf miteinander zu einem Produkt geschweißt werden. Ein weit verbreiteter Partikelschaum ist das sog. Styropor® aus expandiertem Polystyrol (EPS) [9]. Die für Partikelschäume benötigten beladenen Granulate können bspw. in einem sog. Unterwassergranulierungsprozess (für diese Arbeit von Relevanz) als expandierbares oder bereits expandiertes Granulat hergestellt werden [9, 17]. Bei der Unterwassergranulierung [18–21] wird mithilfe eines Extruders die treibmittelbeladene Kunststoffschmelze, wie in Bild 2 dargestellt, durch eine Lochplatte mit mehreren Bohrungen in eine sog. Wasserbox extrudiert. In der Wasserbox wird die treibmittelbeladene Kunststoffschmelze von auf der Frontseite der Lochplatte rotierenden Messern abgeschnitten. Die abgeschnittenen Granulate werden anschließend vom Wasserstrom aus der Wasserbox abtransportiert, in einer nachgeschalteten Zentrifuge vom Wasser getrennt und dem Prozess entnommen.

2.1.3 Einflussfaktoren auf die Blasenbildung und das Blasenwachstum

Die wesentlichen Einflussfaktoren auf die Blasen- und Schaumstrukturbildung und somit auch auf das Blasenwachstum sowie die resultierende Dichte sind in Bild 3 für den physikalischen Extrusionsschäum- und Schaumspritzgießprozess nach [11, 22] zusammengefasst dargestellt. Es muss berücksichtigt werden, dass diese Einflussfaktoren in Wechselwirkung zueinander stehen und teilweise voneinander abhängig sind [22]. So gibt bspw. die Wahl des Kunststoffs im Wesentlichen die Temperaturführung des Prozesses und somit in Kombination mit dem Massendurchsatz den Verarbeitungsdruck vor. Aufgrund der Temperatur und des Drucks ändern sich ebenso die Löslichkeit des Treibmittels im Kunststoff und die

Diffusion des Treibmittels aus der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze in die Gasphase. Weiterhin sind die Viskosität (also der Fließwiderstand) und die Dehnfähigkeit der Schmelze abhängig von der Temperatur, dem Druck, der Zeit, der Deformation und der Treibmittelkonzentration (vgl. Kapitel 2.3.5), wodurch die Druckverhältnisse innerhalb des Verarbeitungsprozesses bzw. des Werkzeugs und somit auch die Nukleierung und das Blasenwachstum beeinflusst werden. Werden zusätzlich Additive (bspw. Nukleierungsmittel) dem Verarbeitungsprozess hinzugegeben, wirken sich diese ebenso auf die Viskosität und somit auch auf die Prozessführung sowie auf das Blasenwachstumsverhalten aus.



Bild 3: Einflussfaktoren auf die Blasen- und Schaumstrukturbildung nach [11, 22]

Diese beispielhafte Darstellung der Einflussfaktoren und deren gegenseitige Einflussnahme auf die Verarbeitung von treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen sowie die Blasenbildung und das Blasenwachstum verdeutlichen die Komplexität der Blasen- und Schaumstrukturbildung. Außerdem wird ersichtlich, dass die Erforschung und Beschreibung prozessrelevanter Werkstoffeigenschaften, wie Scher- und Dehnviskosität (hierauf wird in Kapitel 2.3 eingegangen) von treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen notwendig ist.

2.2 Theorie der Blasenbildung und des Blasenwachstums in treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen

Die Beschreibung der Blasenbildungs- und Blasenwachstumstheorie erfolgt gemäß des Ablaufs zur Verarbeitung treibmittelbeladener Kunststoffschmelzen in Bild 2.

2.2.1 Bildung einer einphasigen Kunststoffschmelze-Treibmittel-Lösung

Zur Bildung einer homogenen Zellstruktur ist eine homogene und einphasige Kunststoffschmelze-Treibmittel-Lösung notwendig, welche auf Sorptions- und Diffusionsvorgängen innerhalb der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze beruht.

Sorption

Das Sorptionsvermögen eines Kunststoffes beschreibt die im Kunststoff maximal lösliche Gasmenge in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck. Das Henry'sche Gesetz in Bild 4 bietet hierfür einen einfachen linearen Zusammenhang (erste Näherung) zur Beschreibung der temperatur- und druckabhängigen Löslichkeit.

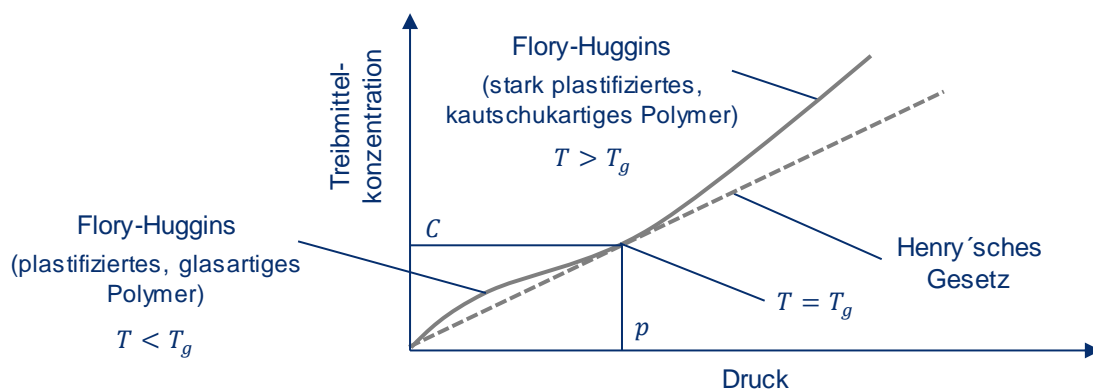


Bild 4: Sorptionsverhalten treibmittelbeladener Kunststoffschmelzen nach [23, 24]

Zur Beschreibung des nichtlinearen Löslichkeitsverhaltens unterhalb und oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g eignet sich bspw. das Modell nach Flory-Huggins [25]. Nach dem Henry'schen Gesetz in Gl. 2.1 kann das Sorptionsvermögen geringer Treibmittelkonzentrationen, wie sie bspw. in der Schaumextrusion vorkommen, durch das Verhältnis des Massenanteils des Treibmittels m_{Gas} und des Kunststoffes m_K im Sättigungszustand hinreichend genau beschrieben werden [12, 22].

$$C = \frac{m_{Gas}}{m_K} = L(T) \cdot p \quad \text{Gl. 2.1}$$

Hierbei gilt ein lineares Verhältnis zwischen der Sättigungskonzentration C und dem Partialdruck des Treibmittels p . Der temperaturabhängige Löslichkeitskoeffizient $L(T)$ ist der Proportionalitätsfaktor, welcher dem Kehrwert der Henry'schen Löslichkeitskonstante H_K entspricht. Die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitskoeffizienten $L(T)$ kann mit dem Arrhenius-Ansatz gemäß Gl. 2.2 beschrieben werden [22]. Dabei beschreibt L_∞ den Löslichkeitskoeffizienten (extrapoliert ins Unendliche), ΔH die Lösungsenthalpie und R_G die universelle Gaskonstante. [24–26]

$$L(T) = L_\infty \cdot e^{-\frac{\Delta H}{R_G \cdot T}} \quad \text{Gl. 2.2}$$

Die Lösungsenthalpie gängiger physikalischer Treibmittel (bspw. N_2 oder CO_2) ist aufgrund der Größe der Gasmoleküle negativ. Daher nimmt die Löslichkeit in den meisten treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen mit steigender Temperatur ab. Sato et al. [27, 28] zeigen dieses Verhalten für CO_2 mit Polypropylen (PP), Polyethylen

hoher Dichte (PE-HD) und Polystyrol (PS), wohingegen bei der Verwendung von N₂ und PS ein Anstieg der Löslichkeit mit steigender Temperatur beobachtet werden kann. Darüber hinaus nimmt die Löslichkeit mit steigendem Druck zu [23, 28].

Durch die Sorption des Treibmittels im Kunststoff verringern sich die Glasübergangs- und Kristallisationstemperatur sowie die Viskosität (hierauf wird in Kapitel 2.3.5 eingegangen). Dabei wirkt das Treibmittel wie ein Weichmacher im Werkstoff. Weiterführende Informationen zur Verringerung der Glasübergangs- und Kristallisationstemperatur können der Literatur [11, 22, 24, 29, 30] entnommen werden.

Diffusion

Nachdem das Treibmittel durch Sorptionsvorgänge im sog. freien Volumen, also dem freien Platz zwischen den Polymerketten [1], gelöst ist, wird es aufgrund von Diffusionsprozessen dort homogen verteilt. Die Diffusionsprozesse werden durch Konzentrationsgradienten innerhalb der Kunststoffschmelze getrieben und beschreiben dabei Platzwechselfvorgänge des Gases innerhalb des freien Volumens zwischen den Polymerketten. Diese Platzwechselprozesse sind maßgeblich abhängig von der Temperatur aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung. Mathematisch kann der Platzwechselprozess und somit die Geschwindigkeit der Diffusion mit dem ersten Fick'schen Gesetz nach Gl. 2.3 beschrieben werden. [11, 23, 25, 31]

$$\frac{dm}{dt} = D(T) \cdot A \cdot \rho \cdot \frac{dc}{dx} \quad \text{Gl. 2.3}$$

Der Diffusionsmassenstrom über die Zeit dm/dt wird anhand des temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten $D(T)$, der durchströmten Querschnittsfläche A , der Kunststoffdichte ρ und des Treibmittelkonzentrationsgefälles entlang der Ortskoordinate in x-Richtung dc/dx beschrieben. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $D(T)$ kann mithilfe eines Arrhenius-Ansatzes [11, 26], ähnlich zur Beschreibung der Löslichkeitskonstanten (vgl. Gl. 2.2), beschrieben werden. [14]

Der Diffusionsmassenstrom steigt mit höherer Temperatur an und die Zeit zur Bildung einer homogenen Kunststoff-Treibmittel-Lösung wird verkürzt. Im Fall von N₂ und PS würde die erhöhte Temperatur auch die Löslichkeit begünstigen [27, 28]. Eine Verkürzung der Diffusionszeiten innerhalb des Verarbeitungsprozesses wird zudem durch die mechanische Homogenisierung durch Scherung innerhalb der Schneckengänge/-spalte und einer feinen Verteilung mittels Mischelementen erlangt [14]. Die Sorptions- und Diffusionsvorgänge sind dabei zudem vom Zustand des Kunststoffs (Glas- oder gummielastischer Zustand), von der Struktur und vom Aufbau des Polymers (amorph, teilkristallin, linear oder verzweigt), von der Zusammensetzung

(Polymer, Additive und Füllstoffe) und von der Wechselwirkung zwischen Kunststoff und Treibmittel abhängig. [7, 32, 33]

Eine Übersicht zu Henry'schen Löslichkeitskonstanten und Diffusionskoeffizienten verschiedener treibmittelbeladener Kunststoffschmelzen kann der Literatur [23, 25, 27, 28, 34–38] entnommen werden.

2.2.2 Nukleierung stabiler und wachstumsfähiger Zellkeime

Unter der Nukleierung stabiler und wachstumsfähiger Zellkeime wird die Keimbildung, verursacht durch eine schlagartige Änderung des thermodynamischen Gleichgewichts der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze, verstanden. Durch eine schlagartige Druckverringering oder Temperaturerhöhung wird das freie Volumen vergrößert. Dadurch wird die Löslichkeit des Treibmittels herabgesetzt, wodurch sich die Gasphase ausbildet. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen wird die Nukleierung weniger über die Temperatur, sondern maßgeblich durch den Druckabfall bzw. die Druckabfallrate im Werkzeug hervorgerufen. [12, 14, 39]

Bei der Keimbildung wird zwischen der homogenen Nukleierung in einer homogenen treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze und der heterogenen Nukleierung in einer heterogenen treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze mit einer festen Phase (Nukleierungsmittel, chemisches Treibmittel oder Füllstoffe) unterschieden [40–42]. Bei der heterogenen Nukleierung erfolgt die Keimbildung an der Phasengrenze zwischen der festen Phase und der Kunststoffschmelze, wodurch die freie Energie der heterogenen Nukleierung ΔG_{het} deutlich verringert ist im Vergleich zur homogenen Nukleierung ΔG_{hom} (vgl. Bild 5). In Bild 5 wird zudem deutlich, dass sich die freie Energie in beiden Fällen mit einem steigenden Keimradius vergrößern muss, damit die gegen die Keimbildung und das Keimwachstum wirkende Oberflächenspannung bis zum Erreichen des kritischen Keimradius R^* überschritten werden kann. Anschließend fällt die freie Energie ab, wodurch stabile und wachstumsfähige Keime wachsen. [16]

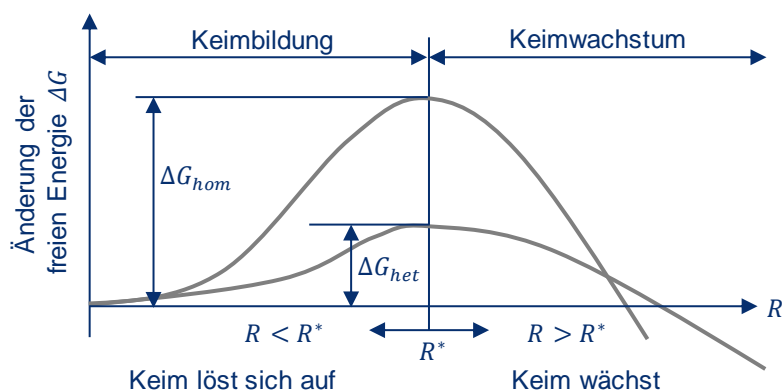


Bild 5: Änderung der freien Energie bei der homogenen und heterogenen Nukleierung nach [16, 41, 43]

Im Folgenden wird die für diese Arbeit wichtige homogene Nukleierung näher dargestellt. Weiterführende Informationen zur heterogenen Nukleierung finden sich unter den folgenden Literaturstellen [12, 40, 41].

Die freie Energie der homogenen Nukleierung ΔG_{hom} zur Keimbildung in der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze wird in der klassischen Nukleierungstheorie anhand von Gl. 2.4 beschrieben. Dazu wird ΔG_{hom} mittels der Druckdifferenz Δp zwischen dem Gasdruck im Keim p_G sowie dem Umgebungsdruck p_u des Keims mit dem Radius R und der Oberflächenspannung σ_O der Grenzfläche zwischen dem Keim und der Kunststoffschmelze berechnet. Dabei wird angenommen, dass die Keime als Kugelvolumen in der Kunststoffschmelze vorliegen. [39, 41]

$$\Delta G_{hom} = -\frac{4}{3}\pi R^3 \Delta p + 4\pi R^2 \sigma_O \quad \text{Gl. 2.4}$$

Die freie Energie der Nukleierung ist, wie in Bild 5 dargestellt, von der Größe des Keimradius abhängig. Bei kleinen Keimradien $R < R^*$, wobei R^* den kritischen Keimradius darstellt (vgl. Gl. 2.5), ist die Oberflächenspannung maßgeblich für das Wachsen oder Zusammenfallen des Keims. Daher fallen kleine Keime $R < R^*$ zusammen und lösen sich auf. Stabile Keime wachsen hingegen an, sobald der kritische Radius $R > R^*$ überschritten wird und die freie Energie somit größer ist als die entgegengewirkende Oberflächenspannung mit steigendem Keimradius. [11, 41]

$$R^* = \frac{2 \cdot \sigma_O}{\Delta p} = \frac{2 \cdot \sigma_O}{p_G - p_u} \quad \text{Gl. 2.5}$$

Im Fall der Schaumextrusion oder des Schaumspritzgießens fällt der Umgebungsdruck $p_u(t)$, also der Druck der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze, beim Durchströmen des Werkzeugs über die Zeit sehr schnell ab (vgl. Bild 6).

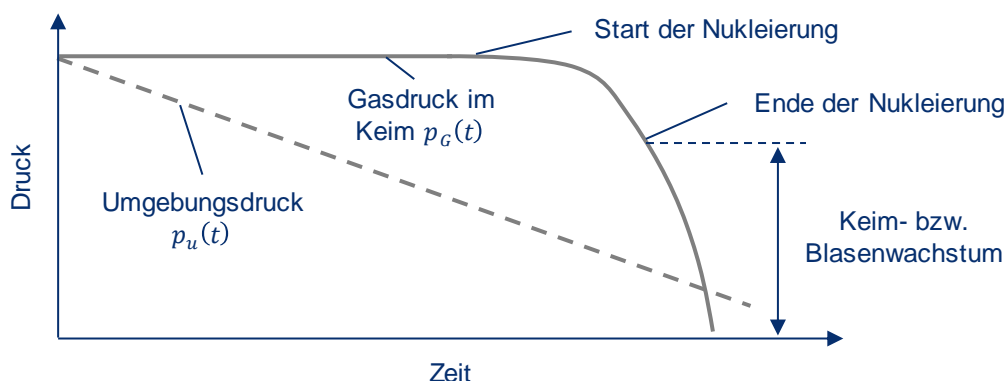


Bild 6: Änderung der Druckverhältnisse bei der Nukleierung nach [44]

Die für die Nukleierung notwendige zeitabhängige Druckdifferenz zum Startpunkt der Nukleierung $\Delta p(t)$ kann mit dem Gasdruck im Keim $p_G(t)$ (angenähert mit dem Henry'schen Gesetz in Gl. 2.1) und mittels des zeitabhängigen Umgebungsdrucks des

Keims $p_u(t)$ beschrieben werden [44]. Dabei ist $p_u(t)$ von der Druckabfallrate des Umgebungsdrucks Δp_u im Zeitintervall Δt abhängig [12, 44]. Die freie Energie der homogenen Nukleierung ΔG_{hom}^* zur Bildung eines stabilen Keims mit dem kritischen Radius R^* kann somit mit Gl. 2.1, Gl. 2.4 und Gl. 2.5 beschrieben werden.

Die Nukleierungsrate der homogenen Nukleierung, d. h. die Anzahl der nukleierten stabilen und wachstumsfähigen Keime pro Zeit und Volumenelement, kann durch einen Arrhenius-Ansatz und mittels der freien Energie der Nukleierung beschrieben werden [40, 41]. Eine niedrige freie Energie, hervorgerufen durch eine geringe Oberflächenspannung der Kunststoffschmelze oder durch eine hohe Druckdifferenz zwischen der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze und der Umgebung, resultiert in einer erhöhten Nukleierungsrate [12]. Darüber hinaus erhöht sich die Nukleierungsrate mit steigender Temperatur oder Treibmittelkonzentration, wohingegen die Nukleierungsrate mit steigender Viskosität gehemmt wird [11, 45].

2.2.3 Blasenwachstum

Das an die zuvor beschriebene Nukleierung anschließende Blasenwachstum kann gemäß Bild 7 in drei wesentliche Abschnitte über die Zeit aufgeteilt werden.

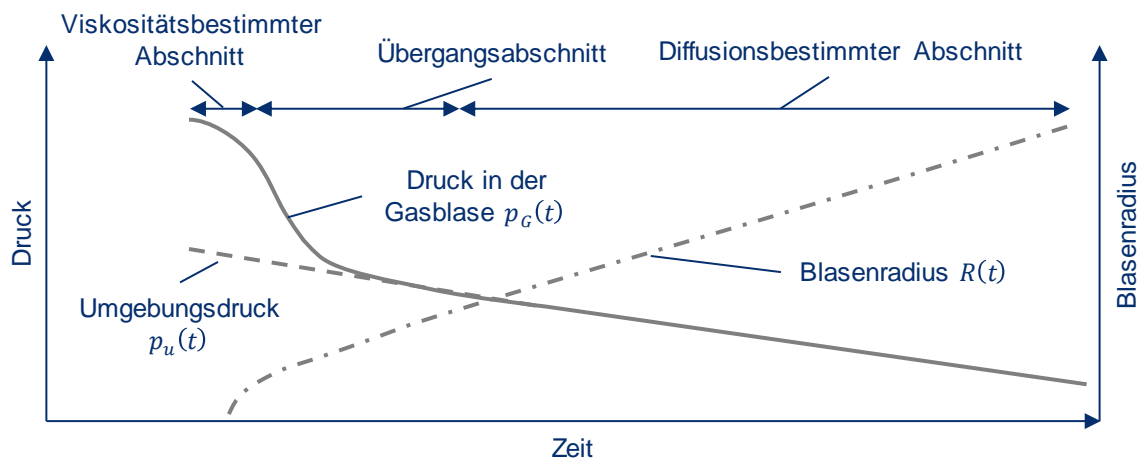


Bild 7: Änderung der Druckverhältnisse und des Blasenradius beim Blasenwachstum nach [44]

Zu Beginn des Blasenwachstumsprozesses dominieren die hydrodynamischen Kräfte und somit die wirkende Druckdifferenz Δp zwischen dem Druck in der Gasblase $p_G(t)$ und dem Umgebungs- bzw. Schmelzedruck $p_u(t)$. Die wachsenden Blasen können dabei als isolierte Blasen innerhalb einer sog. Einflusszelle der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze betrachtet werden. Es findet in diesem Wachstumsabschnitt noch keine Diffusion des Treibmittels aus der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze in die Gasphase statt. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Blase ist im viskositätsbestimmten Abschnitt maßgeblich von der sog. Dehnviskosität der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze, d. h. dem Fließwiderstand unter einer

Dehndeformation (hierauf wird in Kapitel 2.3.3 detailliert eingegangen) und der Oberflächenspannung an der Blasenwand abhängig. Dabei gilt, dass je größer die Dehnviskosität und die Oberflächenspannung ist, desto langsamer wächst die Blase an, wobei der Einfluss der Oberflächenspannung im Vergleich zur Dehnviskosität von Kunststoffschmelzen vernachlässigbar ist. [10, 44, 46]

Im zweiten Abschnitt, dem sog. Übergangsabschnitt, fällt der Druck in der Blase schnell über die Zeit ab und nähert sich dem Umgebungsdruck bzw. Schmelzedruck an. Der Konzentrationsgradient an der Phasengrenze zwischen der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze und der Gasblase wird dabei immer größer und der Diffusionsmassenstrom des Treibmittels in die Gasphase wird ermöglicht. Aufgrund der wirkenden Kräfte während des Blasenwachstums, hervorgerufen durch die Druckdifferenz zwischen dem Gasblaseninnendruck und dem Umgebungsdruck sowie der Diffusion, wird der zweite Abschnitt als Übergangsabschnitt bezeichnet. [44]

Der dritte Abschnitt wird als diffusionsbestimmter Abschnitt bezeichnet, in welchem die treibende Kraft des Blasenwachstums durch den Diffusionsmassenstrom des Treibmittels aus der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze in die Blase beschrieben wird. In diesem Abschnitt können die Blasen weiterhin als isolierte und kugelförmige Blasen betrachtet werden, jedoch wird ein größerer Bereich des kugelförmigen Einflusszellenvolumens durch die wachsende Blase beeinflusst [11]. Der Diffusionsprozess wird dabei solange aufrechterhalten, bis entweder das gesamte Treibmittel aus der Einflusszelle in die Blase diffundiert ist bzw. die Diffusionswege zu lang werden oder die Viskosität der Kunststoffschmelze aufgrund von Abkühleffekten während der Verarbeitung soweit erhöht wird, dass kein Wachstum mehr möglich ist. Bei allen drei Abschnitten des Blasenwachstums muss die treibende Kraft in der Blase größer sein, als die aus der Dehnviskosität resultierende Spannkraft am Blasenrand und somit der Widerstand gegen die Verformung der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze. Die Dehnviskosität unter einer äquibiaxialen Dehndeformation spielt bei der Blasenbildung und dem Blasenwachstum somit eine entscheidende Rolle [8]. [10, 46, 47]

Zur mathematischen Beschreibung des Blasenwachstums kann das sog. „Single-Cell-Modell“ [48–53], also ein Modell zur Beschreibung des Wachstums einer isolierten, stabilen und wachstumsfähigen Blase innerhalb einer Einflusszelle, herangezogen werden. Bei dieser Modellvorstellung, nach Bild 8, liegt zum Zeitpunkt $t = 0$ eine kugelförmige Gasblase mit dem Ausgangsradius R_0 in einem kugelförmigen Einflusszellenvolumen mit dem Radius S_0 und der durchschnittlich gelösten Treibmittelkonzentration c_0 in der Einflusszelle vor. Auf die Einflusszelle wirkt der Umgebungsdruck $p_u(t)$. Zum Zeitpunkt $t > 0$ wächst der Blasenradius $R(t)$ und der Einflusszellenradius $S(t)$ aufgrund der Druckdifferenz zwischen dem

Gasblaseninnendruck $p_g(t)$ und dem Umgebungsdruck $p_u(t)$ sowie durch den Diffusionsmassenstrom aus der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze in die Gasphase bzw. in die Blase an. Dabei stellt sich zwischen dem Blasenradius und dem Einflusszellenradius ein Konzentrationsgefälle $dc(r, t)$ in Abhängigkeit von dem Ort r und der Zeit t ein. Weiterhin wird die Annahme getroffen, dass außerhalb der Einflusszelle keine Diffusion bzw. kein Gasaustausch zu benachbarten Einflusszellen zulässig ist ($\partial c/\partial r = 0$). Zum Zeitpunkt $t \rightarrow \infty$ ist der finale Blasenradius R_{final} erreicht und das zur Verfügung stehende Treibmittel Δc ist in die Blase diffundiert.

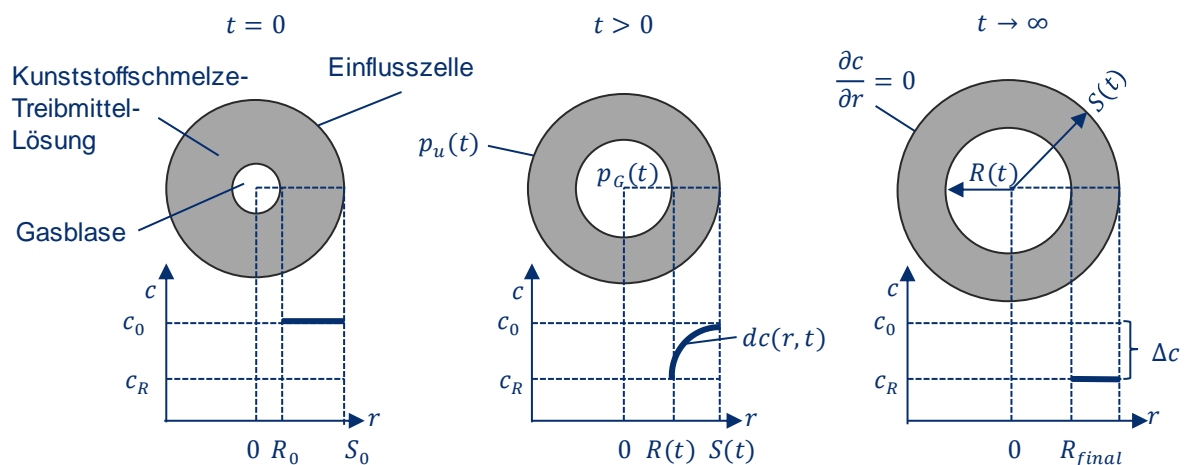


Bild 8: Modellvorstellung des „Single-Cell-Modells“ in drei Zeitabschnitten nach [48, 49, 52]

Zur Beschreibung des diffusionsgesteuerten Blasenwachstumsprozesses in Bild 8 muss ein komplexes Differentialgleichungssystem, bestehend aus der kombinierten Impuls- und Kontinuitätsgleichung (vgl. Gl. 2.6), der Gasmassenbilanz am Blasenrand (vgl. Gl. 2.7) und dem zweiten Fick'schen Gesetz (vgl. Gl. 2.8), gelöst werden. Zur Lösung des Differentialgleichungssystems werden folgende weitere Annahmen getroffen: Innerhalb der Blase gilt das ideale Gasgesetz und an der Blasenwand wirkt der Gasdruck $p_g(t)$. Der Gasdruck steht über das Henry'sche Gesetz im Verhältnis zur orts- und zeitabhängigen Treibmittelkonzentration am Blasenrand. Zudem wird angenommen, dass die Kunststoffschmelze inkompressibel ist, eine Newton'sche bzw. eine konstante Viskosität vorherrscht, Trägheitseffekte vernachlässigbar sind, die Materialeigenschaften (bspw. Diffusionskoeffizient oder Oberflächenspannung) unabhängig von der Treibmittelkonzentration, der Temperatur und dem Druck sind, die Treibmittelkonzentration homogen gelöst in der Einflusszelle vorliegt und der Wachstumsprozess isotherm abläuft. [49, 52, 54]

Eine ausführliche Herleitung der notwendigen Bilanzgleichungen sowie deren Start- und Randbedingungen für Kugelkoordinaten zur Beschreibung des Blasenwachstums mittels des „Single-Cell-Modells“ können der Literatur [49, 52, 55, 56] entnommen werden. An dieser Stelle werden die wichtigsten Zusammenhänge dargestellt.

Kombinierte Impuls- und Kontinuitätsgleichung

Anhand der Druckbilanz für die Einflusszelle kann der Gasblaseninnendruck $p_G(t)$ als Summe des Umgebungsdrucks $p_u(t)$ auf die Einflusszelle, des Druckanteils aus der Oberflächenspannung an der Grenzfläche und des dynamischen Drucks innerhalb der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze für jeden Zeitpunkt des Blasenwachstums gemäß Gl. 2.6 beschrieben werden [54].

$$p_G(t) = p_u(t) + \frac{2 \cdot \sigma_0}{R(t)} + 4 \cdot \frac{\partial R}{\partial t} \cdot R^2(t) \cdot \int_{z(R(t))}^{z(S(t))} \eta(z(t)) \cdot dz \quad \text{Gl. 2.6}$$

Zur Beschreibung des dynamischen Druckanteils wird das Viskositätsintegral mit der Ortskoordinate z als Funktion der radialen Distanz r zwischen $R(t)$ und $S(t)$ aufgestellt. Hiermit wird die Viskositätsänderung $\eta(z(t))$ innerhalb der Einflusszelle hinsichtlich des Orts (Änderung der Treibmittelkonzentration) und der Zeit (Änderung der zeitabhängigen Dehndeformation) beschrieben.

Gasmassenbilanz auf dem Blasenrand

Die Massenbilanz erfordert, dass die Änderung der Masse des Gases in der Blase gleich dem Diffusionsmassenstrom durch die Blasenoberfläche ist. Somit wird der Gasblaseninnendruck an der Blasenoberfläche mit dem Konzentrationsgradienten am Blasenrand $(\partial c / \partial r)_{r=R}$ in Beziehung gesetzt (vgl. Gl. 2.7). [54]

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4 \cdot \pi \cdot R(t)^3}{3} \cdot \frac{p_G(t) \cdot M}{R_G \cdot T} \right) = 4 \cdot \pi \cdot R(t)^2 \cdot D_0 \cdot \rho \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R} \quad \text{Gl. 2.7}$$

Dabei beschreibt ρ die Dichte der Schmelze, D_0 den Diffusionskoeffizienten, T die Temperatur, M die molare Masse des Gases und R_G die universelle Gaskonstante. Die Beschreibung des am Blasenrand vorherrschenden Konzentrationsgradienten $(\partial c / \partial r)_{r=R}$ (vgl. Bild 8) erfolgt mittels Gl. 2.8.

Diffusion des Gases innerhalb der Einflusszelle

Das orts- und zeitabhängige Konzentrationsprofil des Treibmittels innerhalb der Einflusszelle wird mit dem zweiten Fick'schen Gesetz nach Gl. 2.8 beschrieben [49].

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial R}{\partial t} \cdot \left(\frac{R(t)}{r} \right)^2 \cdot \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{D_0}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(r^2 \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad ; \quad r \geq R \quad \text{Gl. 2.8}$$

In der Realität beeinflussen sich die benachbarten wachsenden Blasen deutlich und können nicht realitätsnah mit dem „Single-Cell-Modell“ beschrieben werden. Liegen bspw. zwei gleich große Blasen in der Schmelze vor, so ist ihr umgebendes Volumen gleich. Demzufolge wachsen die Blasen so lange innerhalb des konstant bleibenden Volumens an, bis das Treibmittel aus dem umgebenden Volumen aufgebraucht ist.

Voraussetzung hierfür ist, dass die Nukleierung der beiden Blasen nahezu gleichzeitig abläuft und der mittlere Abstand zwischen den Blasen gleich groß ist [52]. Liegen jedoch zwei unterschiedlich große Blasen in der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze vor, wird aus energetischen Gründen die größere Blase durch Diffusionsprozesse weiter anwachsen und die kleinere wird kollabieren. Unter der Annahme einer gleichen Oberflächenspannung zwischen den beiden Blasen muss zudem der Gasdruck in der kleineren Blase größer sein. Darüber hinaus resultiert aus diesen Gründen die Blasenkoaleszenz und somit die Blasenvereinigung kleinerer zu größeren Blasen. Die Blasenkoaleszenz kann jedoch auch durch ein mögliches Aufreißen von Blasenwänden hervorgerufen werden. [2, 7, 11, 32]

In der Realität wird außerdem nicht das gesamte Treibmittel in die Blasen diffundieren, sondern auch in die Umgebung außerhalb der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze. Dies kann jedoch nicht durch Blasenwachstumsmodelle abgebildet werden [11].

Aufgrund der Komplexität und der Annahmen zur Lösung des „Single-Cell-Modells“, konnte sich dieses in der industriellen Anwendung nicht etablieren. Dies gilt auch für dessen Erweiterungen durch Amon und Denson [48] (Betrachtung von mehreren und unabhängigen Zellen) oder durch Shafi et al. [49, 51, 53] (Kopplung der Nukleierungs- und Blasenwachstumstheorie). Dennoch können die Effekte der Einflussgrößen auf das Blasenwachstum analysiert und theoretisch untersucht werden.

2.2.4 Stabilisierung des Schaums

Die Stabilisierung des Schaums erfolgt bei Thermoplasten durch eine Temperaturverringerung, wodurch die Viskosität und die Schmelzefestigkeit in den Zellwänden über die Zeit ansteigen. Somit ist der Gasdruck in der Blase und der Diffusionsmassenstrom des Gases in die Blase nicht mehr ausreichend groß, um die Blase weiter wachsen zu lassen. Ebenso werden eine erhöhte Viskosität und Schmelzefestigkeit der Zellwände benötigt, damit ein Aufreißen oder Kollabieren von Blasen verhindert werden kann. Bei teilkristallinen Werkstoffen führt die einsetzende Kristallisation bei der Abkühlung dazu, dass die Viskosität recht plötzlich ansteigt. Bei amorphen Werkstoffen hingegen muss der Bereich der Glasübergangstemperatur unterschritten werden. [2, 11, 16]

Wird eine Blase während der Stabilisierung beobachtet, wie in Bild 9 schematisch dargestellt, wird deutlich, dass an der Blasenwand eine äquibiaxiale Dehndeformation vorherrscht und somit in allen Raumrichtungen Zug- bzw. Druckkräfte in der Blasenwand, hervorgerufen durch den Gasdruck in der Blase, auftreten. Bei einer idealisierten Kugelannahme der Blase wird von einer äquibiaxialen Dehndeformation ausgegangen. Es wird somit deutlich, dass eine hohe äquibiaxiale Dehnaviskosität und

eine hohe Schmelzefestigkeit während des Blasenwachstums und der Stabilisierung des Schaums von Vorteil sind, um ein mögliches Kollabieren bereits wachsender Blasen, Einrisse in der Blasenwand und somit Gasverlust aus der Blase oder Blasenkoaleszenz zu vermeiden.

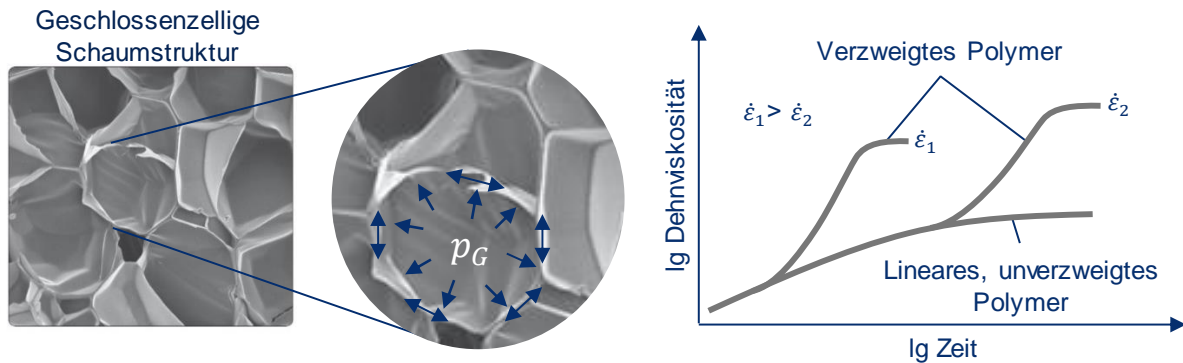


Bild 9: Wirkweise der Dehnverfestigung unter einer Dehndeformation zur Stabilisierung der Schaumstrukturen nach [7]

Die Stabilisierung der Schaumstruktur hängt zudem auch wesentlich vom dehn rheologischen Fließverhalten des Kunststoffes aufgrund des Aufbaus der Polymerketten ab, wie in Bild 9 (rechts) für zwei exemplarische Dehngeschwindigkeiten $\dot{\epsilon}$ zu sehen ist. Dabei weisen verzweigte Kunststoffe, also Kunststoffe mit einem verzweigten Aufbau der Polymerketten, mit einer steigenden Dehndeformation bzw. Hencky-Dehnung über die Zeit eine überproportionale Zunahme der Dehnviskosität im Vergleich zu unverzweigten Kunststoffen auf. Dieses sog. dehnverfestigende Fließverhalten wird hervorgerufen, da die verzweigten Polymerketten unter einer Dehndeformation schlechter aneinander abgleiten und sich schlechter entschlaufen können [1, 57]. Aufgrund dessen wirkt die Dehnverfestigung als Versteifungsmechanismus der Kunststoffschmelze bei der Stabilisierung der Schaumstruktur. Darüber hinaus wird mit verzweigten Kunststoffen eine homogenere Schaumstruktur und ein höherer Aufschäumgrad erlangt als mit linearen, unverzweigten Kunststoffen [8]. Dies liegt darin begründet, dass große Blasen, also Blasen bei einer hohen Hencky-Dehnung, eine hohe Dehnviskosität überwinden müssen, um weiter anwachsen zu können. Somit hemmt die Dehnverfestigung das Blasenwachstum ab einem gewissen Aufschäumgrad und fördert die Stabilisierung des Schaums. [7, 11, 29, 58, 59]

Anhand der beschriebenen Grundlagen von der Blasenbildung bis zum Blasenwachstum wird deutlich, dass die Kenntnis des rheologischen Fließverhaltens der Kunststoffschmelze für das Schäumen unerlässlich ist. Daher wird im folgenden Kapitel 2.3 detailliert auf das scher- und dehn rheologische Fließverhalten, dessen Messmethoden und Beschreibungsmodellen sowie dessen Abhängigkeiten von der Temperatur, dem Druck und der Treibmittelkonzentration eingegangen.

2.3 Rheologische und rheometrische Grundlagen

Unter der Rheologie wird die Wissenschaft zur Untersuchung und Beschreibung des Deformations- und Fließverhaltens von Flüssigkeiten zusammengefasst [60]. Mittels verschiedener sog. Rheometer können die Fließeigenschaften von Kunststoffschmelzen charakterisiert werden [61].

2.3.1 Scherrheologische und scherrheometrische Grundlagen

Eine entscheidende scherrheologische Kenngröße zur Charakterisierung des Fließverhaltens ist die Scherviskosität η . Diese kann als der Fließwiderstand gegen eine von außen wirkende Beanspruchung betrachtet werden [1]. Dabei werden Scherströmungen betrachtet, welche durch sog. Druck- oder Schleppestömungen hervorgerufen werden. Bei der Druckströmung (vgl. Bild 10, links) sind die Kanalwandungen fest (nicht bewegt), wohingegen bei der Schleppestömung (vgl. Bild 10, rechts) eine Platte des sog. Zwei-Platten-Modells fest und die andere mit der konstanten Plattengeschwindigkeit v_p bewegt ist. Die Druckströmung resultiert aus dem Druckgefälle entlang des Fließkanals, wohingegen die Schleppestömung durch die Wandhaftung der Kunststoffschmelze an der bewegten Platte hervorgerufen wird.

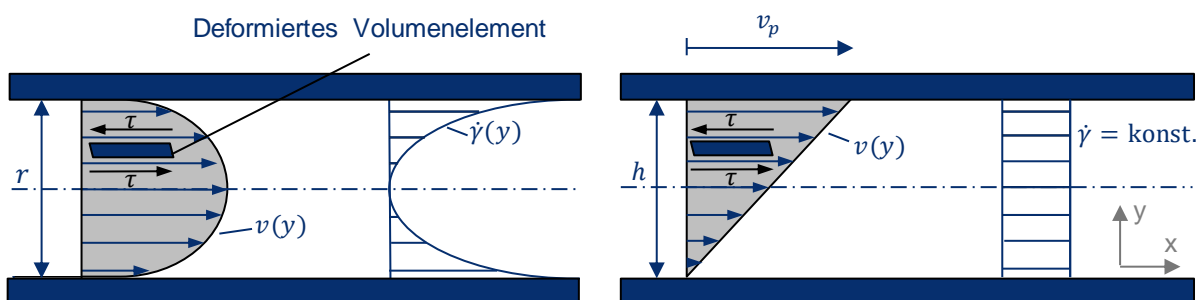


Bild 10: Darstellung der Scherströmung als Druckströmung im Flachschlitz (links) und im Zwei-Platten-Modell als Schleppestömung (rechts) nach [1]

Das Geschwindigkeitsprofil mit der Geschwindigkeit $v(y)$ innerhalb des Fließkanals geht aus der Annahme der Wandhaftung der Kunststoffschmelze hervor. Bedingt durch die Strömung und das damit einhergehende Geschwindigkeitsprofil sowie der daraus resultierenden und wirkenden Schubspannung τ werden die Volumenelemente deformiert. Durch Ableitung des Geschwindigkeitsprofils nach der Ortskoordinate y wird die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ berechnet. Aus der Schubspannung τ und der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ kann nun die Scherviskosität η gemäß Gl. 2.9 bestimmt werden. [1, 60]

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Gl. 2.9}$$

Schleppestömungen treten dabei üblicherweise innerhalb von Schneckengängen im Extrusions- oder Spritzgießprozess und Druckströmungen beim Durchströmen eines

Fließkanals, bspw. in einer Düse oder einem Werkzeug, auf. Beim Durchströmen solcher Geometrien weisen thermoplastische Kunststoffschmelzen im Vergleich zu Newton'schen Fluiden ein komplexes sog. strukturviskoses Fließverhalten mit steigender Schergeschwindigkeit auf. Hierdurch werden die Polymerketten in Fließrichtung verstreckt bzw. ausgerichtet und orientiert. Aufgrund der Ausrichtung und Orientierung können die Polymerketten unter einer Scherdeformation somit leichter aneinander abgleiten und die Scherviskosität verringert sich. [1, 60, 62]

Viskoelastisches Deformationsverhalten unter Scherung

Über das strukturviskose Fließverhalten hinaus weisen thermoplastische Kunststoffschmelzen unter einer Scherdeformation zusätzlich ein viskoelastisches Deformationsverhalten auf [1]. Dabei wird zwischen dem linear-viskoelastischen (Zeitabhängigkeit des Deformationsverhaltens bei kleinen Deformationen) und dem nichtlinear-viskoelastischen Deformationsbereich (Zeit- und Deformationsabhängigkeit des Deformationsverhaltens bei großen Deformationen, vgl. Kapitel 2.3.4) unterschieden. Die Viskoelastizität setzt sich dabei aus den Anteilen des elastischen Deformationsverhaltens von Festkörpern (Ersatzmodell Feder) und des viskosen Deformationsverhaltens von Flüssigkeiten (Ersatzmodell Dämpfer) zusammen [63]. Das sog. Maxwell-Modell in Bild 11 ist ein mögliches und einfaches Ersatzmodell zur Beschreibung des viskoelastischen Deformationsverhaltens.

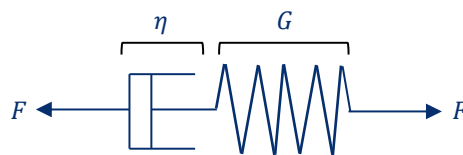


Bild 11: Reihenschaltung von Feder und Dämpfer gemäß des Maxwell-Modells nach [61]

Der viskose Anteil wird mit dem Newton'schen Gesetz für Flüssigkeiten aus Gl. 2.9 beschrieben und der elastische Anteil anhand des Hooke'schen Gesetzes in Gl. 2.10 mit dem Schubmodul G und der zeitabhängigen Deformation $\gamma(t)$.

$$\tau(t) = G \cdot \gamma(t) \quad \text{Gl. 2.10}$$

Zur Beschreibung des viskoelastischen Deformationsverhaltens mit dem Maxwell-Modell werden zwei wichtige Annahmen getroffen. Die Gesamtdeformation setzt sich additiv aus den Einzeldeformationen der Feder und des Dämpfers zusammen. Weiterhin ist die wirkende Schubspannung für die Feder und den Dämpfer identisch [61]. Detaillierte Herleitungen und Ausführungen zur Beschreibung der elastischen und viskosen Anteile und deren Kombinationsmöglichkeiten zur Beschreibung des sog. Relaxationszeitspektrums (hierauf wird in Kapitel 2.3.4 eingegangen) sind der Literatur [63, 64] zu entnehmen.

Rotationsrheometrie am Beispiel des Zwei-Platten-Modells

Das viskose und viskoelastische Deformationsverhalten von Kunststoffschmelzen kann durch die Rotationsrheometrie unter Anwendung des sog. Frequenz-Sweep charakterisiert werden. Dabei wird der Kunststoff zwischen zwei beheizten Platten im Platte-Platte-Aufbau eingebracht und aufgeschmolzen (vgl. Bild 12). Die untere Platte in Bild 12 ist feststehend, wohingegen die obere Platte oszilliert, wodurch eine Schleppströmung zwischen den Platten erzeugt wird (vgl. Bild 10, rechts). Dadurch wird eine Scherung der Kunststoffschmelze im Messspalt induziert.

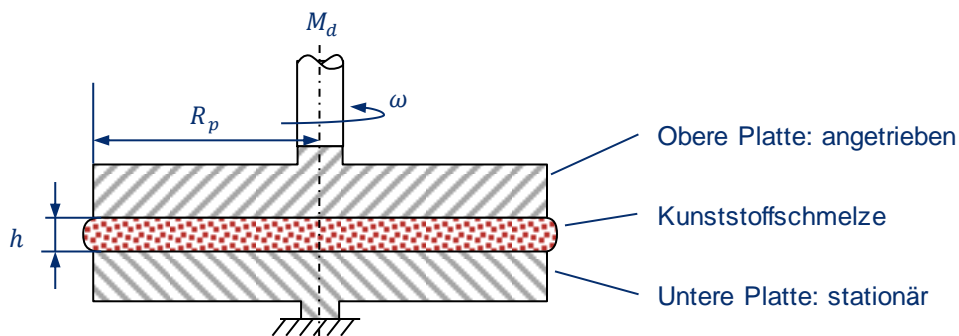


Bild 12: Darstellung des Platte-Platte-Aufbaus im Rotationsrheometer

Die Anregung erfolgt entweder durch die Vorgabe einer sinusförmigen Schubspannung oder Deformation. Wird mittels der Deformationsvorgabe (vgl. Gl. 2.11) die Scherdeformationsamplitude $\hat{\gamma}$ klein genug gewählt, können Messungen im linear-viskoelastischen Deformationsbereich durchgeführt werden. Wird eine sinusförmige Deformation vorgegeben, resultiert ebenso eine sinusförmige Schubspannung, welche um den Phasenwinkel δ aufgrund der viskoelastischen Eigenschaften von Kunststoffschmelzen verschoben ist (vgl. Gl. 2.12). Bei der Deformationsvorgabe wird somit der Auslenkwinkel vorgegeben und das um δ phasenverschobene Drehmoment M_d gemessen, wohingegen der um δ phasenverschobene Auslenkwinkel bei einer Schubspannungsvorgabe und somit einer Drehmomentvorgabe gemessen wird. [60, 61]

$$\gamma(t) = \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad \text{Gl. 2.11} \quad \tau(t) = \hat{\tau} \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad \text{Gl. 2.12}$$

Aus dem Verhältnis zwischen der Schubspannungsamplitude $\hat{\tau}$ und der Deformationsamplitude $\hat{\gamma}$ wird der Betrag des komplexen Schubmoduls $|G^*|$ berechnet. Hieraus werden der Speichermodul G' (vgl. Gl. 2.13) und somit das elastische Deformationsverhalten sowie der Verlustmodul G'' (vgl. Gl. 2.14) und somit das viskose Deformationsverhalten bestimmt [61].

$$G' = |G^*| \cdot \cos(\delta) \quad \text{Gl. 2.13} \quad G'' = |G^*| \cdot \sin(\delta) \quad \text{Gl. 2.14}$$

Darüber hinaus wird aus dem komplexen Schubmodul $|G^*|$ und der Winkelgeschwindigkeit ω nach Gl. 2.15 die komplexe Viskosität $|\eta^*|$ berechnet [64].

$$|\eta^*| = \frac{|G^*|}{\omega} = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \quad \text{Gl. 2.15}$$

Die Schubspannung und Schergeschwindigkeit können aus dem Drehmoment und der Drehzahl bzw. der Winkelgeschwindigkeit, je nach Geometrie und Aufbau des Rheometers, entsprechend berechnet werden. Hierzu wird auf weiterführende Literatur verwiesen [1, 60–62, 65].

Kapillarrheometrie am Beispiel des Flachschlitzes

Bei kapillarrheometrischen Messungen wird die Kunststoffschmelze mit einem Stempel und einer konstanten Stempelgeschwindigkeit durch eine beheizte Messdüse mit kreis- oder rechteckförmigem Fließkanalquerschnitt gedrückt. Durch die axiale Stempelbewegung bildet sich eine Druckströmung aus (vgl. Bild 10, links) und es werden die resultierenden Drücke entlang des Fließwegs in der Düse gemessen (vgl. Bild 13). Im Vergleich zu Rotationsrheometern kann mit Kapillarrheometern aufgrund der stationären Messweise lediglich das viskose Deformationsverhalten erfasst werden [61]. Die im Folgenden dargestellten Auswertungsgrundlagen beziehen sich auf sog. Flachschlitzdüsen. Die Messmethodik und Berechnungsgrundlagen für Rundlochdüsen können der Literatur [1, 60, 65, 66] entnommen werden.

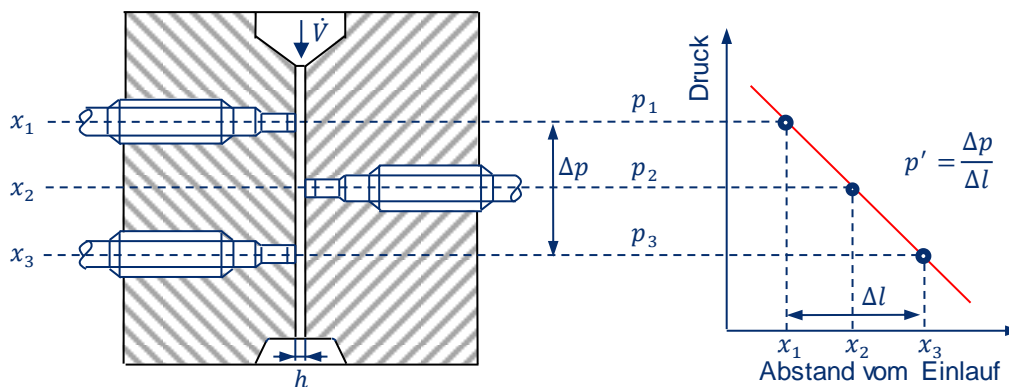


Bild 13: Darstellung der Viskositätsmessung mit einer Flachschlitzdüse

Bei der Messung mit einem Flachschlitz wird der Druckabfall der Kunststoffschmelze beim Durchströmen der Flachschlitzdüse direkt gemessen. Die Wandschubspannung wird dabei mittels des Druckgradienten p' (vgl. Bild 13, rechts) und der Schlitzhöhe h nach Gl. 2.16 berechnet. Dazu wird angenommen, dass eine stationäre und laminare Strömung, Wandhaftung, Isothermie und Inkompressibilität in der Kunststoffschmelze vorherrschen [60, 63]. Zur Berechnung der scheinbaren Wandschergeschwindigkeit nach Gl. 2.17 mit dem Volumenstrom \dot{V} , der Breite b und Höhe h des Flachschlitzes wird ein Newton'sches Fluid angenommen [60].

$$\tau_w = -p' \cdot \frac{h}{2} \quad \text{Gl. 2.16}$$

$$\dot{\gamma}_s = \frac{6 \cdot \dot{V}}{b \cdot h^2} \quad \text{Gl. 2.17}$$

Durch eine Volumenstromvariation können verschiedene definierte, scheinbare Wandschergeschwindigkeiten eingestellt und mit Gl. 2.16 bzw. Gl. 2.9 die jeweilige Wandschubspannung und scheinbare Scherviskosität η_s berechnet werden.

In der Realität weisen Kunststoffschmelzen ein strukturviskoses Fließverhalten und damit eine nichtlineare Schergeschwindigkeitsverteilung über der Fließkanalhöhe auf (vgl. Bild 10, links). Um die wahren Werte aus den scheinbaren Werten (Newton'sche Annahme) zu errechnen, wird die sog. Weissenberg-Rabinowitsch-Korrektur [67] durchgeführt. Dabei werden die Messpunkte der scheinbaren Fließkurve und auch die Steigung der scheinbaren Fließkurve $d\dot{\gamma}_s/d\tau_w$ gemäß Gl. 2.18 für Messungen mit einem Flachschnitt in wahre Werte überführt [68].

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cdot \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_s} \cdot \frac{d\dot{\gamma}_s}{d\tau_w} \right) \cdot \dot{\gamma}_s = \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cdot \frac{d \lg \dot{\gamma}_s}{d \lg \tau_w} \right) \cdot \dot{\gamma}_s \quad \text{Gl. 2.18}$$

Die Steigung der Schergeschwindigkeit und Schubspannung wird mit einer in jedem Messpunkt stetig differenzierbaren Gleichung approximiert. Eine Möglichkeit bieten heuristische Fließansätze (vgl. Kapitel 2.3.2) zur Bestimmung der Steigung, da in der scheinbaren Fließkurve bereits die gesamte Fließinformation enthalten ist. [68]

Cox-Merz-Regel

Durch Anwendung der empirischen Cox-Merz-Regel [69] können die komplexe Scherviskosität aus rotationsrheometrischen Oszillationsversuchen und die stationäre Scherviskosität der kapillarrheometrischen Messung ineinander überführt werden. Dabei gilt $\omega = \dot{\gamma}$, insofern der Betrag der frequenzabhängigen komplexen Viskosität $|\eta^*(\omega)|$ mit der schergeschwindigkeitsabhängigen stationären Viskosität $\eta(\dot{\gamma})$ übereinstimmt [61, 63, 64].

2.3.2 Scherrheologische Stoffwertfunktionen

Potenzansatz

Aufgrund der Strukturviskosität von thermoplastischen Kunststoffschmelzen fällt die Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit von der sog. Nullviskosität aus ab (Plateau im Bereich kleiner Schergeschwindigkeiten in Bild 14, rechts). Bei einer doppelt-logarithmischen Auftragung der Viskosität und Schergeschwindigkeit (sog. Viskositätskurve in Bild 14, rechts) stellt sich ein nahezu linearer Verlauf im Bereich hoher Schergeschwindigkeiten ein. Der sog. Potenzansatz in Gl. 2.19 nach Ostwald und de Waele [70] eignet sich zur Beschreibung genau dieses Bereichs, wie in Bild 14 als gestrichelte Linie dargestellt.

$$\eta = \phi^{-\frac{1}{m}} \cdot \dot{\gamma}^{\frac{1-m}{m}} = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{Gl. 2.19}$$

Zur Beschreibung der Fließkurve (Schergeschwindigkeit über Schubspannung in Bild 14, links) werden die Fluidität ϕ und der Fließexponent m benötigt.

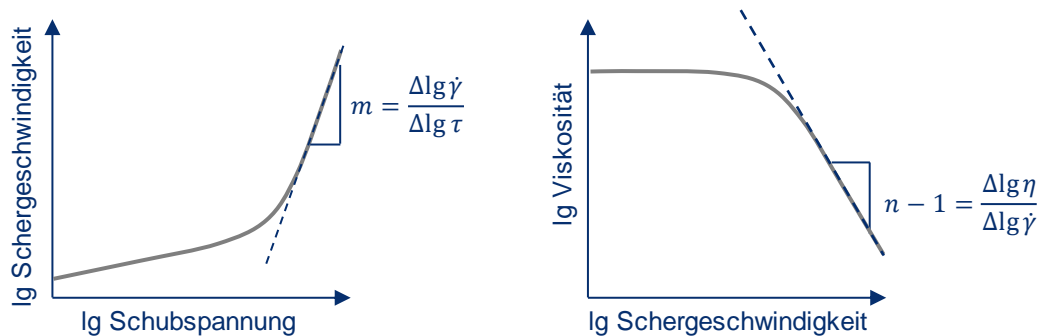


Bild 14: Beschreibung der Fließ- und Viskositätskurve durch den Potenzansatz nach [1, 71]

Wird die Viskositätskurve betrachtet (vgl. Bild 14, rechts), so werden stattdessen der Konsistenzfaktor k und der Viskositätsexponent n zur Beschreibung verwendet. Die entsprechende Umformung erfolgt über die Gl. 2.20 und Gl. 2.21 [60, 71].

$$n = \frac{1}{m} \quad \text{Gl. 2.20} \quad k = \phi^{-\frac{1}{m}} \quad \text{Gl. 2.21}$$

Zur Beschreibung von bspw. kapillarrheometrischen Messungen (Bereich hoher Schergeschwindigkeiten) mit einer Flachschrütdüse kann die Berechnung der wahren Fließkurve mittels der Weissenberg-Rabinowitsch-Korrektur direkt im Potenzansatz über die Fluidität (vgl. Gl. 2.22) oder Schergeschwindigkeit (vgl. Gl. 2.23) erfolgen. Der Fließexponent m wird aus der scheinbaren Fließkurve ermittelt. [68]

$$\phi = \frac{2+m}{3} \cdot \phi_s \quad \text{Gl. 2.22} \quad \dot{\gamma} = \frac{2+m}{3} \cdot \dot{\gamma}_s \quad \text{Gl. 2.23}$$

Carreau-Ansatz

Zur Beschreibung der Viskosität über den gesamten Schergeschwindigkeitsbereich hinweg, insbesondere auch das Newton'schen Plateau, eignet sich der Carreau-Ansatz nach Gl. 2.24. Die dazu notwendigen Parameter des Carreau-Ansatzes sind in Bild 15 dargestellt. [1, 60]

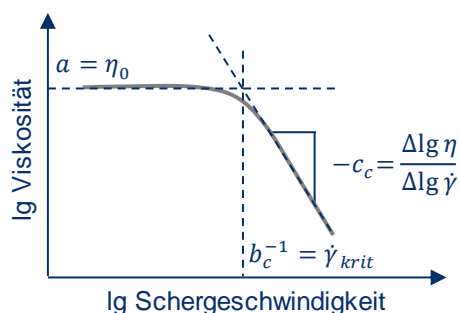


Bild 15: Darstellung und Beschreibung der Viskositätskurve durch den Carreau-Ansatz nach [1, 60]

Die Parameter des Carreau-Ansatzes werden durch die Nullviskosität $a = \eta_0$, der kritischen Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{krit} = b_c^{-1}$ als Übergangsbereich zwischen dem Newton'schen und dem strukturviskosen Fließverhalten sowie der Steigung c_c im strukturviskosen Fließbereich beschrieben. [60]

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{a}{(1 + b_c \cdot \dot{\gamma})^{c_c}} \quad \text{Gl. 2.24} \quad b_c = \left(\frac{3 - 2 \cdot c_c}{3 - 3 \cdot c_c} \right)^{\frac{1}{c_c} - 1} \cdot b_{c,s} \quad \text{Gl. 2.25}$$

Für den Carreau-Ansatz kann ebenso eine Weissenberg-Rabinowitsch-Korrektur für den scheinbaren Parameter $b_{c,s}$ bei bspw. kapillarrheometrischen Messungen mit einer Flachschrütdüse abgeleitet werden. Dies ist in Gl. 2.25 nach [68] dargestellt. Damit kann direkt die wahre Viskositätsfunktion aufgestellt werden. Die Steigung c_c und der Parameter a werden aus der Gleichung der scheinbaren Viskositätskurve entnommen.

In der Literatur [63, 68] sind weitere Ansätze zur Beschreibung des Fließverhaltens von bspw. verzweigten oder gefüllten Kunststoffschmelzen dargestellt. Diese berücksichtigen teilweise weitere Faktoren und/oder können gemessene Viskositätsverläufe noch genauer beschreiben. Für die modelltheoretische Anwendung hat sich jedoch bisher der Carreau-Ansatz bei den meisten Kunststoffschmelzen als ausreichend genau erwiesen.

2.3.3 Dehnrheologische und dehnrheometrische Grundlagen

Neben Scherströmungen bzw. Scherdeformationen treten in der Kunststofftechnik auch Dehnströmungen bzw. Dehndeformationen auf, wie beim Schäumen, Folienblasen, Faserspinnen, Thermoformen oder beim Durchströmen von Querschnittsprüngen [1, 60]. In Bild 16 sind die verschiedenen Dehndeformationsarten dargestellt.

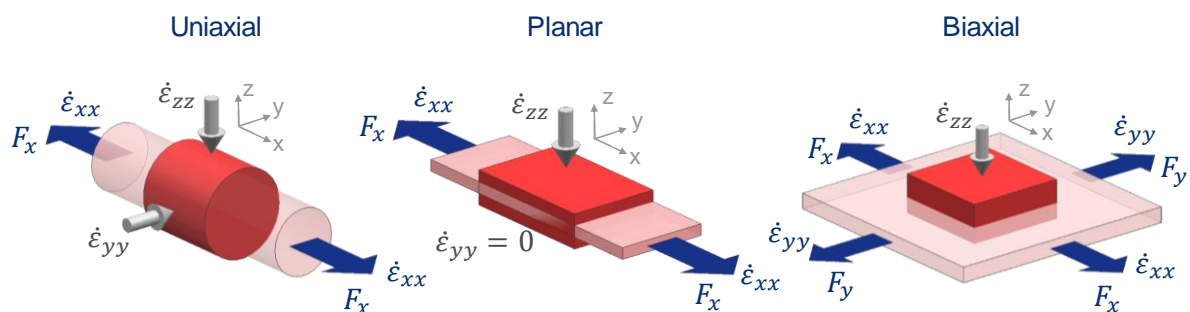


Bild 16: Darstellung der Dehndeformationsarten nach [63]

Unter einer uniaxialen Dehndeformation wird die Verstreckung der Kunststoffschmelze in eine Raumrichtung (vgl. blaue Pfeile in Bild 16) und eine Stauchung (vgl. graue Pfeile in Bild 16) in den beiden anderen Raumrichtungen verstanden. Wird die

Dimension der Kunststoffschmelze in einer Raumrichtung erhalten (bspw. durch eine feste Einspannung) und wirkt in einer zweiten Raumrichtung eine Dehnung sowie in einer dritten Raumrichtung eine Stauchung, wird von einer planaren Dehndeformation gesprochen. Unter einer biaxialen Dehndeformation erfolgt die Verstreckung in zwei Raumrichtungen und eine Stauchung in der dritten Raumrichtung. [63–65, 72]

Im Folgenden wird der Fokus auf uniaxiale und äquibiaxiale Dehndeformationen gelegt, da diese für diese Arbeit von besonderem Interesse sind. Weiterführende Informationen zur planaren Dehndeformationen sind [64, 72] zu entnehmen.

Die beschriebenen Deformationsarten können mit der allgemeingültigen Schreibweise des Deformationsgeschwindigkeitstensors $\underline{\underline{D}}$ in Gl. 2.26 mit der Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ und des sog. Dehnmomenparameters $m_E = \dot{\epsilon}_{yy}/\dot{\epsilon}_{xx}$ beschrieben werden.

$$\underline{\underline{D}} = \dot{\epsilon} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & m_E & 0 \\ 0 & 0 & -(1 + m_E) \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 2.26}$$

Dabei wird für eine uniaxiale Dehndeformation $m_E = -0,5$ sowie für eine äquibiaxiale $m_E = 1$ und für planare $m_E = 0$ gesetzt. So wird bspw. bei uniaxialen Dehndeformationen die Kunststoffschmelze mit der Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ in Hauptrichtung ($\dot{\epsilon}_{xx}$) verstreckt (vgl. blaue Pfeile in Bild 16) und in die beiden anderen Richtungen ($\dot{\epsilon}_{yy}$ und $\dot{\epsilon}_{zz}$) jeweils mit $-\dot{\epsilon}/2$ gestaucht (vgl. graue Pfeile in Bild 16). Die Summe aller Dehngeschwindigkeiten muss aufgrund der Volumenkonstanz der inkompressiblen Kunststoffschmelze null ergeben. [11, 72–75]

Unter einer Dehndeformation wird die Kunststoffschmelze verstreckt. Dies wird im Kontext der Dehnrheologie anhand der Hencky-Dehnung ϵ , d. h. dem natürlichen Logarithmus des sog. Verstreckungsgrads, beschrieben. Am Beispiel der uniaxialen Dehnung (vgl. Gl. 2.27) resultiert die uniaxiale Hencky-Dehnung ϵ_u aus der Längenänderung $l(t)$ der Kantenlänge eines Volumenelements im Bezug zur undeformierten Kantenlänge l_0 (vgl. Bild 16). Analog dazu kann dieser Zusammenhang ebenso für eine äquibiaxiale Dehndeformation mittels des Radius R in Gl. 2.28 aufgestellt werden. [11, 57, 60, 64]

$$\epsilon_u = \ln\left(\frac{l(t)}{l_0}\right) \quad \text{Gl. 2.27} \quad \epsilon_b = \ln\left(\frac{R(t)}{R_0}\right) \quad \text{Gl. 2.28}$$

Die Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ wird aus der zeitlichen Ableitung der Hencky-Dehnung $d\epsilon/dt$ berechnet und durch die auf den Momentanwert bezogene zeitliche Änderung der Kantenlänge $l(t)$ (uniaxial siehe Gl. 2.29) bzw. des Radius $R(t)$ (äquibiaxial siehe Gl. 2.30) des Volumenelements beschrieben [57, 60, 64].

$$\dot{\varepsilon}_u = \frac{1}{l(t)} \cdot \left(\frac{dl(t)}{dt} \right) \quad \text{Gl. 2.29} \quad \dot{\varepsilon}_b = \frac{1}{R(t)} \cdot \left(\frac{dR(t)}{dt} \right) \quad \text{Gl. 2.30}$$

Aus der wirkenden Dehnspannung σ (Kraft pro Fläche) und der Dehngeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}$ wird letztendlich die Dehnviskosität μ errechnet (vgl. Gl. 2.31).

$$\mu(t, \dot{\varepsilon}) = \frac{\sigma(t, \dot{\varepsilon})}{\dot{\varepsilon}} \quad \text{Gl. 2.31}$$

Zur Erlangung des reinen Zugspannungsanteils der uniaxialen Verstreckung (blaue Pfeile in Bild 16), muss der Spannungsanteil aufgrund der Stauchung (graue Pfeile in Bild 16) abgezogen werden. Somit kann gemäß Gl. 2.32 die uniaxiale Dehnviskosität und gemäß Gl. 2.33 die äquibiaxiale Dehnviskosität berechnet werden. [72, 74, 57]

$$\mu_u(t, \dot{\varepsilon}_u) = \frac{\sigma_{xx}(t, \dot{\varepsilon}) - \sigma_{yy}(t, \dot{\varepsilon})}{\dot{\varepsilon}_u} \quad \text{Gl. 2.32} \quad \mu_b(t, \dot{\varepsilon}_b) = \frac{\sigma_{xx}(t, \dot{\varepsilon}) - \sigma_{zz}(t, \dot{\varepsilon})}{\dot{\varepsilon}_b} \quad \text{Gl. 2.33}$$

Ein Zusammenhang zwischen der Scherviskosität und der Dehnviskosität ist durch das sog. Trouton-Verhältnis im Newton'schen Bereich bzw. bei kleinen Deformationsgeschwindigkeiten gegeben [60]. Dabei entspricht die uniaxiale Dehnviskosität der dreifachen Scherviskosität [57] und die äquibiaxiale Dehnviskosität der sechsfachen Scherviskosität [72].

Die zeit- und dehngeschwindigkeitsabhängigen Dehndeformationseigenschaften werden meist anhand des sog. Dehnspannungsversuchs im schmelzeflüssigen Zustand charakterisiert. Dazu werden in der Literatur [60, 63, 64, 66, 73, 74, 76] sog. Dehnrheometer beschrieben. Die wohl bekanntesten Dehnrheometer sind diejenigen nach Meissner oder nach Münstedt [76]. Bei dem Dehnrheometer nach Meissner wird ein rechteckiger und flächiger Prüfkörper waagrecht über einem Luftkissen oder schwimmend auf einem Ölbad verstreckt. Dahingegen wird beim Dehnrheometer nach Münstedt ein auf einer Metallplatte mittels Klebstoff fixierter zylindrischer Prüfkörper in einem Ölbad verstreckt. Bei beiden Dehnrheometern soll durch den Messaufbau verhindert werden, dass der schmelzeflüssige Prüfkörper aufgrund der wirkenden Gewichtskraft „absackt“. Nachteilig bei den beiden beschriebene Verfahren ist jedoch, dass es bei der Verwendung von Ölen zum Quellen des Prüfkörpers kommen kann. Ebenso sind der Einbau der Prüfkörper und die Versuchsdurchführung bei beiden beschriebenen Dehnrheometern äußerst komplex und aufwändig.

Dehnspannungsversuch anhand des Sentmanat Extension Rheometers (SER)

Sentmanat [77] entwickelte daraufhin ein Dehnrheometer, welches innerhalb des Ofens eines Rotationsrheometers eingebaut werden kann und ohne ein Ölbad oder tragendes Luftkissen auskommt. Dazu wird ein Walzenpaar, welches durch eine spezielle Kinematik mit dem Antrieb des Rotationsrheometers verbunden ist, anstelle

des herkömmlichen Platte-Platte-Aufbaus eingebaut. Hierdurch ergeben sich weitere Vorteile im Vergleich zu anderen Dehnrheometern. Zum einen bietet der Messaufbau im abgeschlossenen Ofen des Rotationsrheometers eine isotherme Prüfbedingung und zum anderen ist der Einbau des Prüfkörpers deutlich vereinfacht. Ebenso ist durch die exakte Steuerung und Regelung des Rotationsrheometers eine hohe Reproduzierbarkeit des Versuchsablaufs gegeben. [77, 78]

Zur SER-Messung wird ein rechteckiger und flächiger Prüfkörper zwischen zwei Walzen mit dem Walzenradius R_W befestigt (vgl. Bild 17, links, Frontansicht), im Ofen des Rotationsrheometers aufgeheizt und durch Drehen der Walzen mit einer konstanten Winkelgeschwindigkeit ω verstreckt (vgl. Bild 17, rechts, Draufsicht). Der Prüfkörper wird somit unter einer konstanten uniaxialen Dehngeschwindigkeit und Temperatur verstreckt und die resultierende Kraft bzw. das resultierende Drehmoment ($M_d = 2 \cdot R_W \cdot F$) über die Zeit erfasst.

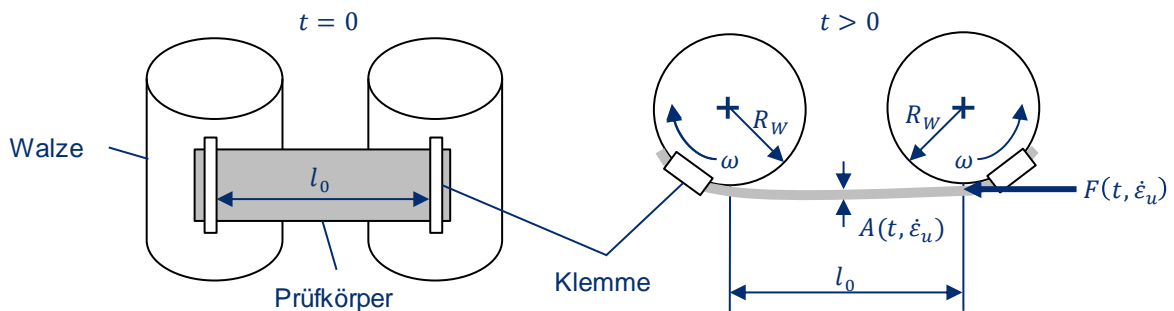


Bild 17: Darstellung und Ablauf des Dehnspanversuchs mit dem SER nach [77]

Die uniaxiale Dehngeschwindigkeit kann nach Gl. 2.34 und die zeit- und dehngeschwindigkeitsabhängige uniaxiale Dehnaviskosität mit Gl. 2.35 berechnet werden. Die Spannung wird aus der zeit- und dehngeschwindigkeitsabhängigen Kraft $F(t, \dot{\epsilon}_u)$ und der aktuellen Querschnittsfläche $A(t, \dot{\epsilon}_u)$ des Prüfkörpers berechnet. [77]

$$\dot{\epsilon}_u = \frac{2 \cdot \omega \cdot R_W}{l_0} \quad \text{Gl. 2.34} \quad \mu_u(t, \dot{\epsilon}_u) = \frac{F(t, \dot{\epsilon}_u)}{\dot{\epsilon}_u \cdot A(t, \dot{\epsilon}_u)} \quad \text{Gl. 2.35}$$

Die Änderung der zeit- und dehngeschwindigkeitsabhängigen Querschnittsfläche $A(t, \dot{\epsilon}_u)$ unter einer konstanten Dehngeschwindigkeit verläuft über die Zeit in Bezug zur Ausgangsquerschnittsfläche A_0 exponentiell und kann mithilfe von Gl. 2.36 beschrieben werden.

$$A(t, \dot{\epsilon}_u) = A_0 \cdot \left(\frac{\rho_S}{\rho_M} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \exp(-\dot{\epsilon}_u \cdot t) \quad \text{Gl. 2.36}$$

Die Ausgangsquerschnittsfläche A_0 des Prüfkörpers wird vor der Messung bei Raumtemperatur aus der Breite und Dicke des Prüfkörpers errechnet. Die Messung wird hingegen in Schmelze durchgeführt, wodurch es zu einer volumetrischen

Ausdehnung kommt. Dieser Umstand wird mit der Festkörperdichte ρ_S und der Schmelzedichte ρ_M bei der jeweiligen Messtemperatur korrigiert. Aufgrund dessen, dass die rechteckigen und flächigen Prüfkörper beim SER klein (Länge 18 mm, Breite 10 mm, Dicke 0,7 mm) und leicht sind sowie nicht waagrecht, sondern vertikal auf den Walzen befestigt werden, tritt nahezu kein Absacken der Prüfkörper auf [78]. Dieser Effekt tritt erst auf, wenn eine gewisse Prüftemperatur überschritten und somit die Schmelzefestigkeit zu stark verringert wird. [77]

In der Literatur [11, 76, 77, 79] wurde aufgezeigt, dass unter Zuhilfenahme des SER-Dehnrheometers die uniaxialen Dehndeformationseigenschaften von sowohl linearen, als auch von verzweigten Polymeren bzw. Kunststoffschmelzen in einem weiten Dehngeschwindigkeitsbereich $\dot{\epsilon}$ zwischen $0,01 \text{ s}^{-1}$ und 20 s^{-1} (je nach Kunststoff) und Hencky-Dehnungsbereich ($\epsilon_{max} = 4$) charakterisiert werden können.

Bei der uniaxialen Dehnavisitätsmessung, bspw. mittels des SER, d. h. unter einer konstanten Dehngeschwindigkeit über die Zeit, kann im Gegensatz zur Schervisitätsmessung bei konstanten Schergeschwindigkeiten kein Plateau zur zeitunabhängigen Viskositätsmessung messtechnisch erlangt werden [57, 64]. Daher kann die Dehnavisität nicht mit heuristischen Fließansätzen, wie in Kapitel 2.3.2 aufgezeigt, beschrieben werden. Die Beschreibung der zeit- und deformationsabhängigen Dehnavisität erfolgt daher durch sog. Tube-Modelle.

2.3.4 Theorie und Modellierung der nichtlinearen Viskoelastizität

Als Grundlage für die Einführung von Tube-Modellen dient das Reptationsmodell nach de Gennes [80]. Dabei sind die Polymerketten in ihrer Bewegungsmöglichkeit aufgrund der sie umgebenden Verschlaufungen der benachbarten Polymerketten beschränkt, welche sich außerdem nicht gegenseitig durchdringen können [1, 81]. Daher wird angenommen, dass die Bewegung einer vereinzelt Polymerkette innerhalb ihrer resultierenden Röhre (engl.: „tube“), also des freien Volumens, mit dem Durchmesser a_0 beschränkt ist (vgl. Bild 18).

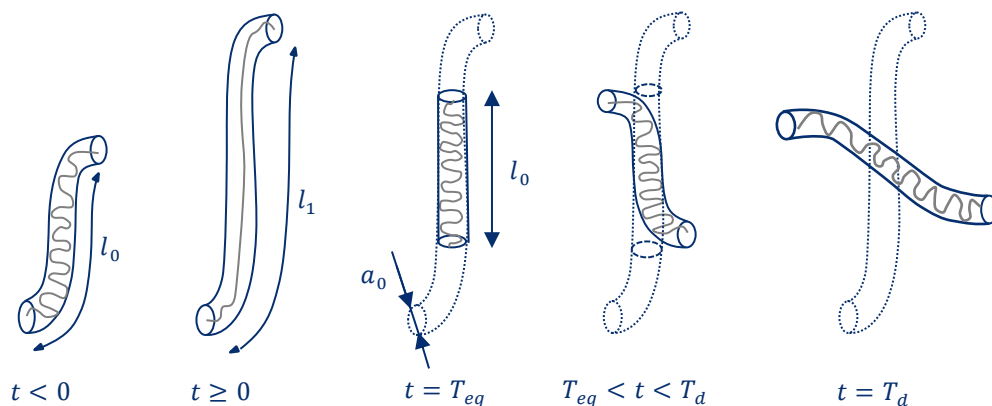


Bild 18: Darstellung des Relaxationsverhaltens einer Polymerkette im Tube nach [82, 83]

Die Mittellinie innerhalb des Tube wird als sog. „primitive path“ bezeichnet. Dabei schlängelt sich die Polymerkette innerhalb des Tube um den „primitive path“ herum, bei einer angenommenen Schrittlänge entsprechend des Durchmessers des Tube. Die Bewegung ist entlang des „primitive path“ beschränkt. Durch eine schlagartige Deformation, wie im Relaxationsversuch, wird die Polymerkette und deren Tube auf die Länge l_1 verstreckt (für $t > 0$). Unmittelbar nach der Deformation wirkt der erste Relaxationsmechanismus, wodurch sich die Polymerkette schnell innerhalb des weiterhin deformierten Tube auf die ursprüngliche Kettenlänge l_0 zurückzieht. Dieser Prozess ist nach der Ausgleichzeit T_{eq} (mit $T_{eq} \approx \bar{M}_w^2$) abgeschlossen. Der zweite, wesentlich langsamere Relaxationsprozess der Reptation wird durch die thermische Bewegung der Polymerkette (Brown'sche Molekularbewegung [1]) innerhalb des deformierten Tube beschrieben. Dabei verlassen die Kettenenden den deformierten Tube und bilden, gezwungen durch die umgebenen Polymerketten, einen neuen zufälligen Tube. Dieser Prozess ist nach der Reproduktionszeit T_d (mit $T_d \approx \bar{M}_w^3$) abgeschlossen und die Spannung ist vollständig relaxiert. Da T_{eq} lediglich quadratisch mit dem mittleren Molekulargewicht \bar{M}_w des betrachteten Polymers einhergeht, liegt T_d in einer deutlich veränderten Zeitskala, wodurch die Zeit-Verformungs-Separierung [84, 85] von Kunststoffschmelzen erklärt werden kann. [81–83]

Ein erstes Tube-Modell zur Beschreibung des ersten Relaxationsprozesses entwickelten Doi und Edwards [86]. Dabei wird die Annahme getroffen, dass der Betrag der Kraft nach der Relaxation, also nach dem Zusammenzug der Polymerkette innerhalb des Tube, gleich der Zugkraft im unbelasteten Gleichgewichtszustand ist. Allerdings wird hierdurch die deformations- und zeitabhängige Dämpfungsfunktion nicht ausreichend genau beschrieben [82]. Abhilfe wurde durch ein sog. „Slip-Link-Modell“, welches Schaeffer und Wagner [82, 87, 88] weiterentwickelten, geschaffen. Slip-Links sind dabei in der Vorstellung kleine Ringe (vgl. blaue Ringe in Bild 19, links), welche durch die gegenseitigen Verschlaufungen der Polymerketten im dreidimensionalen Raum zufällig verteilt sind und durch welche die freie Reptation der Polymerkette möglich ist.

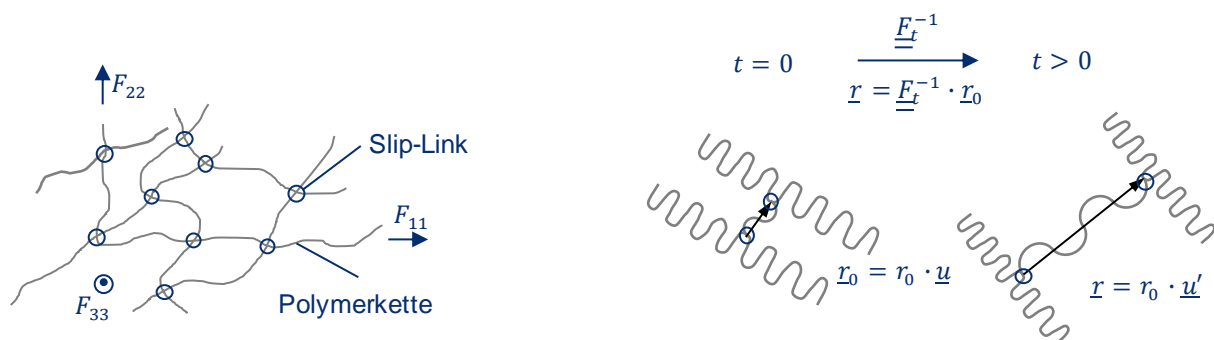


Bild 19: Darstellung von Slip-Links (links) und des Vektors \underline{r} , welcher zwei Slip-Links nach der Deformation verbindet (rechts) nach [82, 83]

Die deformations- und zeitabhängige Dämpfungsfunktion $h(\gamma, t)$ korrigiert dabei die Spannungsvorhersage bei höheren Deformationen, indem das Spannungsniveau reduziert wird [83, 89]. $h(\gamma, t)$ wird unter einer Scherdeformation aus dem Verhältnis $G(\gamma, t)/G(t)$ des nichtlinear-viskoelastischen zum linear-viskoelastischen Relaxationsmoduls aus Relaxationsversuchen im Rotationsrheometer ermittelt [57, 85]. Die Dämpfungsfunktion kann daher Werte zwischen 1 (bei sehr kleinen Deformationen, keine Orientierung der Polymerketten und alle gegenseitigen Verschlaufungen der Polymerketten liegen noch vor, siehe Bild 19, links) und 0 (sehr hohe Deformationen, hohe Orientierung der Polymerketten und größtenteils entschlaupte Polymerketten) einnehmen [85]. Dabei werden die Polymerketten aus ihrem unorientierten und gegenseitig verschlauften Zustand (vgl. Bild 19, links) durch eine steigende Deformation zum einen orientiert und zum anderen entschlauft. Im Fall einer Dehndeformation existiert keine zuverlässige direkte Messmethode wie unter einer Scherdeformation. Daher wird $h(\varepsilon, t)$ üblicherweise aus zeit- und dehngeschwindigkeitsabhängigen und somit aus sog. transienten Dehnviskositätsmessungen berechnet. Eine ausführliche Herleitung zur Berechnung von $h(\varepsilon, t)$ findet sich in der Literatur bei [81, 83, 85, 89–91].

Der Vektor \underline{r} zwischen zwei Slip-Links (vgl. Bild 19, rechts) wird aus deren Abstand r_0 und dem sog. deformierten Tangentialvektor \underline{u}' (entsprechend \underline{u} undeformiert) bestimmt. Die Länge des deformierten Tangentialvektors u' repräsentiert dabei die durchschnittliche Verstreckung der Mittellinie der Polymerkette. Zudem entspricht r_0 dem Tube-Durchmesser a_0 im undeformierten Zustand [82]. Mit dem inversen relativen Deformationsgradienten $\underline{\underline{F}}_f^{-1}(t')$ (vgl. Gl. 2.37) kann die Abstandsänderung zwischen zwei Slip-Links aufgrund der Deformation beschrieben werden [82].

$$\underline{\underline{F}}_f^{-1}(t') = \begin{pmatrix} e^\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & e^{\varepsilon \cdot m_E} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-(1+m_E) \cdot \varepsilon} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 2.37}$$

Da die Segmente der Polymerkette unter einer Deformation durch die Slip-Links gleiten können, wird sich die Anzahl an Segmenten zwischen den Slip-Links (siehe hierzu Kuhn'sche Segmente¹ in [81–83]) in Abhängigkeit von der Deformation ändern. Wird die gesamte Polymerkette im Slip-Link-Modell betrachtet, wird deutlich, dass die Deformation in eine Richtung eine Kraft in die beiden anderen Hauptrichtungen hervorrufen muss (vgl. Bild 19, links).

¹ Eine Polymerkette kann gedanklich in steife Segmente, sog. Kuhn'sche Segmente, innerhalb des Tube unterteilt werden. Das Kuhn'sche Segment kennzeichnet die Länge, ab welcher ein Segment der Polymerkette als steif betrachtet werden kann. Der Tube-Durchmesser kann mit der Anzahl der Kuhn'schen Segmente und deren Länge daher in Abhängigkeit von der Tube-Länge beschrieben werden. [82, 83, 92]

Ein weiterer Nachteil der bisher diskutierten Tube-Modelle im Hinblick auf die nichtlineare Viskoelastizität ist die Annahme eines konstanten Tube-Durchmessers, welcher von der Deformation unabhängig ist. Somit resultiert die Spannung lediglich durch eine Orientierung der Polymerketten [83]. Dadurch wird die Spannung und die Dämpfung vor allem bei Dehndeformationen unterschätzt [81, 93]. Abhilfe wurde geschaffen, indem die Beschreibung der Verstreckung der Polymerketten zusätzlich zur Orientierung entweder mit einer Abhängigkeit von der Deformationsgeschwindigkeit [94] oder der Deformation [95] erweitert wird.

Molekulares Spannungsfunktionsmodell (MSF-Modell)

Das MSF-Modell, welches in der Literatur an vielen Stellen [81–83, 87, 88, 93, 96–98] beschrieben wird, stellt eine generalisierte Form und Weiterentwicklung des Modells nach Doi und Edwards dar. Zur Beschreibung des aktuellen Spannungszustands $\underline{\underline{\sigma}}(t)$ eines Volumenelements zum Zeitpunkt t und der zurückgelegten Deformationshistorie in der Zeitspanne vom Zeitpunkt $t' = -\infty$ (undeformierter Zustand) bis hin zum aktuell deformierten Zustand $t' = t$ (Beobachtungszeitpunkt) wird Gl. 2.38 mit der linear-viskoelastischen Gedächtnisfunktion $m(t - t')$ und dem zeitabhängigen nichtlinear-viskoelastischen Deformationsmaß $\underline{\underline{S}}_{MSF}(t, t')$ herangezogen.

$$\underline{\underline{\sigma}}(t) = \int_{t'=-\infty}^{t'=t} m(t - t') \cdot \underline{\underline{S}}_{MSF}(t, t') \cdot dt' \quad \text{Gl. 2.38}$$

Die linear-viskoelastische Gedächtnisfunktion $m(t - t')$ gemäß Gl. 2.39 wird aus rotationsrheometrischen Messungen im linear-viskoelastischen Deformationsbereich (vgl. Kapitel 2.3.1) gewonnen und durch die zeitliche Ableitung des zeitabhängigen linear-viskoelastischen Schubrelaxationsmoduls $G(t - t')$ mittels des diskreten Relaxationszeitspektrums beschrieben. Dabei stellt g_i die Relaxationsstärke und λ_i die Relaxationszeit dar. [99–101]

$$m(t - t') = \frac{dG(t - t')}{dt'} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{g_i}{\lambda_i} \right) \cdot e^{-\frac{(t-t')}{\lambda_i}} \quad \text{Gl. 2.39}$$

Das zeitabhängige Deformationsmaß $\underline{\underline{S}}_m(t, t')$ enthält die Information über die nichtlinear-viskoelastische Deformation (Scherung oder Dehnung) [92]. Generell kann das nichtlineare und zeitabhängige Deformationsmaß nach Lodge [102] mit dem Finger'schen Deformationstensor $\underline{\underline{C}}_f^{-1}(t')$ nach Gl. 2.40 beschrieben werden [81, 103].

$$\underline{\underline{S}}_m(t, t') = \underline{\underline{C}}_f^{-1}(t') = \begin{pmatrix} e^{2 \cdot \varepsilon} & 0 & 0 \\ 0 & e^{2 \cdot \varepsilon \cdot m_E} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-2 \cdot (1+m_E) \cdot \varepsilon} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 2.40}$$

Das zeitabhängige Deformationsmaß wurde bspw. von Wagner [89] weiterentwickelt und als Produkt der Dämpfungsfunktion und des Finger'schen Deformationstensors definiert [85, 91]. Tube-Modelle unterscheiden sich dabei hinsichtlich der Definition des Deformationsmaßes. Das MSF-Modell zählt zu den deformationsabhängigen Tube-Modellen. Diese berücksichtigen eine Abnahme des Tube-Durchmessers bei einer Verstreckung der Polymerkette (vgl. Bild 20).

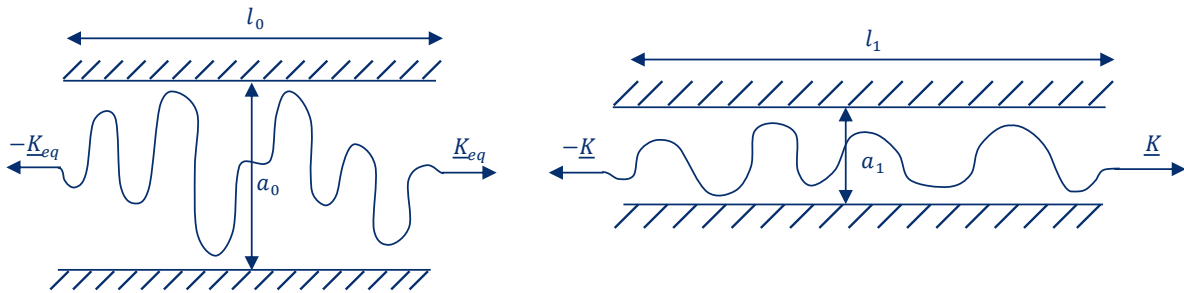


Bild 20: Darstellung der Verstreckung des Tube und der Polymerkette nach der MSF-Theorie nach [83]

Dabei wird der Tube-Durchmesser mit einer steigenden Deformation von seinem Ausgangsdurchmesser a_0 auf den Durchmesser a_1 verringert. Dieser Zusammenhang wird beim MSF-Modell mit der sog. molekularen Spannungsfunktion f beschrieben, welche das Verhältnis zwischen der an der Polymerkette wirkenden Kraft $|\underline{K}|$ und der Gleichgewichtskraft $|\underline{K}_{eq}|$ im undeformierten Zustand berücksichtigt (vgl. Gl. 2.41). Hierdurch nimmt beim MSF-Modell die Spannung im Tube bzw. in der Polymerkette mit einer steigenden Deformation und somit sinkendem Tube-Durchmesser zu. [83]

$$|\underline{K}| = |\underline{K}_{eq}| \cdot \frac{a_0}{a_1 \langle (u')_0 \rangle} = |\underline{K}_{eq}| \cdot f(\langle (u')_0 \rangle) \quad \text{Gl. 2.41}$$

Der Durchmesser des Tube wird aufgrund dessen Verstreckung durch $a_1 \langle (u')_0 \rangle$ unter Zuhilfenahme des Tangentialvektors und dessen durchschnittlicher Verstreckung $\langle (u')_0 \rangle$ des „primitive path“ der Polymerkette beschrieben [81, 90, 92]. Dabei steht $\langle \dots \rangle_0$ für eine durchschnittliche isotrope Verteilungsfunktion und somit für eine durchschnittliche Orientierung der Verstreckung [83, 92].

Zudem wird angenommen, dass alle Spannungen gleichmäßig im System verteilt sind und dass der Tube-Durchmesser unabhängig von der Ausrichtung der Tube-Segmente ist [79, 81]. Aufgrund der vorgestellten Annahmen und Bedingungen des MSF-Modells gilt für den Tube Volumenkonstanz (vgl. Gl. 2.42) zwischen dem deformierten Tube-Volumen V_1 und dem undeformierten Tube-Volumen V_0 [88].

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{a_1^2 \cdot l_1}{a_0^2 \cdot l_0} = 1 \quad \text{Gl. 2.42} \quad f^2 = \frac{a_0^2}{a_1^2} = \frac{l_1}{l_0} = \langle (u')_0 \rangle \quad \text{Gl. 2.43}$$

Aus der Volumenkonstanz kann Gl. 2.43 als Beschreibung für die quadratische molekulare Spannungsfunktion f^2 abgeleitet werden, welche mit der

durchschnittlichen Verstreckung $\langle u' \rangle_0$ linear ansteigt [83]. Bei sehr hohen Deformationen und damit einem minimalen Tube-Durchmesser wird die maximale molekulare Spannungsfunktion f_{max} erreicht.

Das zeitabhängige nichtlineare Deformationsmaß des MSF-Modells $\underline{\underline{S}}_{MSF}(t, t')$ ist nach [81, 83, 92] anhand von Gl. 2.44 durch die quadratische molekulare Spannungsfunktion f^2 und das Deformationsmaß $\underline{\underline{S}}_{DE}^{IA}(t, t')$ nach Doi und Edwards mit dem sog. „Independent Alignment (IA)“ (unabhängige Ausrichtung) beschrieben.

$$\underline{\underline{S}}_{MSF}(t, t') = 5 \cdot f^2 \cdot \left\langle \frac{u' \cdot u'}{u'^2} \right\rangle_0 = f^2 \cdot \underline{\underline{S}}_{DE}^{IA}(t, t') \quad \text{Gl. 2.44}$$

Unter IA wird verstanden, dass die Segmente einer Polymerkette und somit der Tangentialvektor des Slip-Link-Modells (vgl. Bild 19) unabhängig von denen anderer Segmente einer Polymerkette deformiert werden können [81]. Die Erweiterung im MSF-Modell um die quadratische molekulare Spannungsfunktion f^2 stellt damit eine Korrektur der Dämpfungsfunktion des Doi und Edwards Modells dar [85], da im MSF-Modell der Tube-Durchmesser aufgrund einer Deformation neben der Tube-Länge veränderlich ist. Die zeitabhängige Änderungsrate der quadratischen molekularen Spannungsfunktion des MSF-Modells kann mittels Gl. 2.45 für polydisperse (Polymere mit einer Molmassenverteilung) lineare (unverzweigte) und verzweigte Polymere beschrieben werden. Eine detaillierte Herleitung ist der Literatur [81–83, 92] zu entnehmen.

$$\frac{\partial f^2}{\partial t} = \dot{\epsilon} \frac{\beta \cdot f^2}{1 + \frac{\beta - 1}{f^4}} \left(S_{11} + m_E \cdot S_{22} - (1 + m_E) \cdot S_{33} - \frac{f^2 - 1}{f_{max}^2 - 1} \sqrt{S_{11} + m_E^2 \cdot S_{22} + (1 + m_E)^2 \cdot S_{33}} \right) \quad \text{Gl. 2.45}$$

Der nichtlineare Parameter β ist dabei ein Maß, welches die durchschnittliche Anzahl an verzweigten Kettensegmenten (Seitenketten) desselben sog. „Backbone“ (Hauptkette) innerhalb des Tube darstellt [98]. Dabei beschreibt $1/\beta$ den Anteil der verstreckten Kettensegmente [104]. Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass β die Steigung des transienten Dehnviskositätsverlaufs ab dem Beginn des dehnverfestigenden Fließverhaltens beschreibt [92, 98]. Für polydisperse lineare (unverzweigte) Polymere gilt $\beta = 1$, woraus das sog. LMSF-Modell (lineares MSF-Modell) resultiert [83]. Wird neben $\beta = 1$ auch $f_{max}^2 = 1$ gewählt, resultiert das Modell nach Doi und Edwards [92]. Je nach Verzweigungsgrad wurden in der Literatur bei polydispersen und langkettenverzweigten Polymeren Werte bis $\beta = 4$ ermittelt [92, 103]. f_{max}^2 entspricht dem theoretischen stationären Wert der Dehnviskosität und beschreibt somit die maximal mögliche und gespeicherte Energie im Polymersystem unter einer nichtlinearen-viskoelastischen Dehndeformation [96, 103]. Dabei entspricht

$\dot{\varepsilon}$ der Dehngeschwindigkeit in Hauptrichtung entlang der Hauptkette und S_{11} , S_{22} und S_{33} den entsprechenden Komponenten des Orientierungstensors \underline{S} in Richtung parallel (S_{11}), quer (S_{22}) und senkrecht (S_{33}) zur Verstreckrichtung [92].

Dabei gelten bei linearen (unverzweigten) Polymeren die bisher dargestellten Annahmen zur Beschreibung der Verstreckung der Hauptkette entlang des „primitive path“. Zur Beschreibung von verzweigten bzw. langkettenverzweigten Polymeren wird die Annahme getroffen, dass die Hauptkette innerhalb des Tube unter einer Dehndeformation verstreckt und die Seitenketten innerhalb des Tube gestaucht werden (vgl. Bild 21) [98]. Dadurch, dass dieser Mechanismus unabhängig von der Dehndeformationsart (bspw. uniaxial oder biaxial) abläuft, kann das MSF-Modell anhand von transienten und uniaxialen Dehnavisositätsmessungen (vgl. SER in Kapitel 2.3.3) kalibriert und auf eine transiente biaxiale Dehndeformation übertragen werden. Anhand der Kalibrierung erfolgt die Bestimmung der nichtlinearen MSF-Modellparameter in Gl. 2.45 und durch Umstellung des Dehnmolenparameters m_E wird die Dehndeformationsart berücksichtigt.

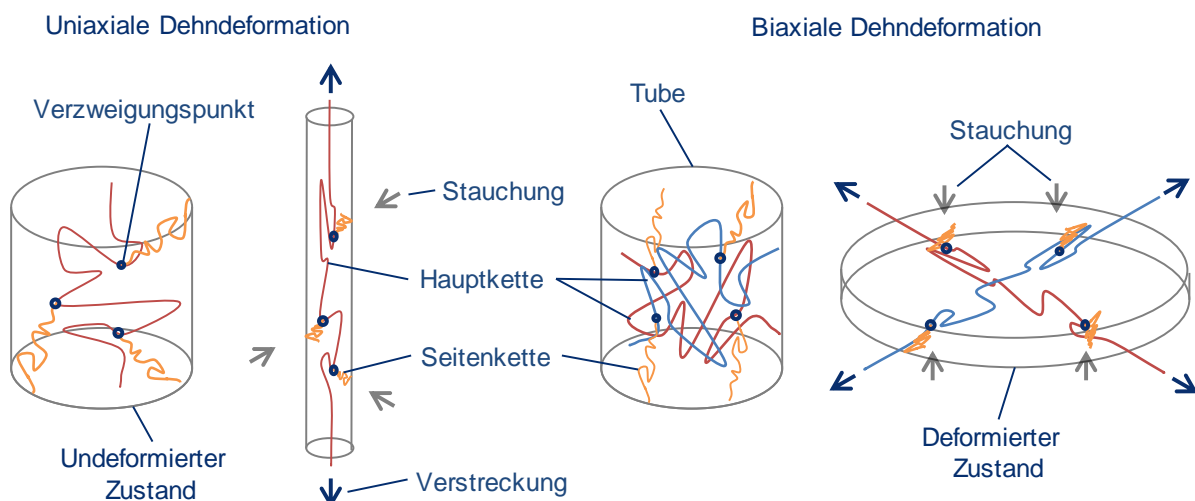


Bild 21: Schematische Darstellung des Dehndeformationsverhaltens von verzweigten Polymeren bei Tube-Modellen unter einer uniaxialen und biaxialen Dehndeformation [105]

2.3.5 Beschreibung der veränderlichen Viskosität bei der Verarbeitung von treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen und beim Schäumen

Während der Verarbeitung und des Schäumens ist die Viskosität von der Temperatur, dem Druck, der Treibmittelkonzentration und der Zeit abhängig. Die Viskositätskurven, bspw. unter einer Scherdeformation aus rotationsrheometrischen Messungen, können dabei in doppelt-logarithmischer Darstellung durch eine Verschiebung unter -45° in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck und der Treibmittelkonzentration verschoben und somit ineinander überführt werden. Dies ist in Bild 22 schematisch dargestellt. [106, 107]

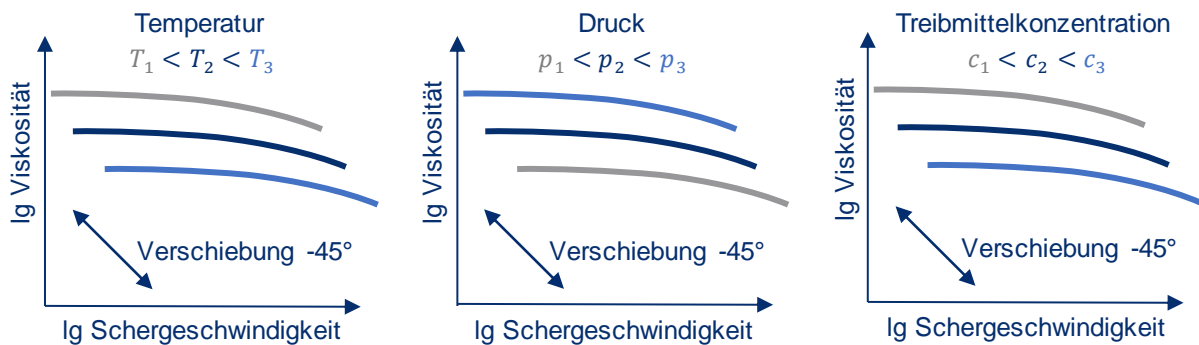


Bild 22: Einflussgrößen auf die Viskosität beim Schäumen nach [1]

Der Einfluss der Temperatur auf die Scherviskosität kann mit der Brown'schen Molekularbewegung erklärt werden [1]. Wird die Temperatur ausgehend von einer Referenztemperatur erhöht, so verstärkt sich die Brown'sche Molekularbewegung. Dadurch wird das freie Volumen erhöht und zugleich werden die zwischenmolekularen Kräfte reduziert. Bei einer von außen wirkenden Kraft können die Polymerketten daher leichter aneinander abgleiten und die Viskosität wird reduziert.

Die Änderung des freien Volumens ist darüber hinaus vom Druck abhängig. Dabei sinkt das freie Volumen mit steigendem Druck, ausgehend von einem Referenzdruck [108]. Durch die Reduktion des freien Volumens mit steigendem Druck, steigt die Viskosität an. Liegt zwischen den Polymerketten ein Treibmittel vor, so erhöht dies das freie Volumen und wirkt ähnlich wie eine Druckverringerung auf die Viskosität. Somit wirkt die Treibmittelkonzentration dem Druckeinfluss entgegen [108]. Aufgrund des größeren freien Volumens von amorphen Thermoplasten (auch in der Schmelze) ist die Abhängigkeit von deren Viskosität und somit von der Temperatur, dem Druck und der Treibmittelkonzentration stärker ausgeprägt, als die bei teilkristallinen Thermoplasten [106, 109, 110]. Die Änderung des freien Volumens und die Einflussnahme auf die Nullviskosität η_0 kann mit der Doolittle-Gleichung [111] beschrieben werden (vgl. Gl. 2.46). Hierbei sind A' und B' werkstoffspezifische Konstanten und f' entspricht dem Verhältnis des freien Volumens zum Gesamtvolumen.

$$\eta_0 = A' \cdot \exp\left(\frac{B'}{f'}\right) \quad \text{Gl. 2.46}$$

Die Einflussnahme der beschriebenen Einflussgrößen in Bild 22 auf die Scherviskosität $\eta(T, p, c)$ bzw. auf den Scherviskositätsverlauf $\eta(\dot{\gamma}, T, p, c)$ kann mit sog. Verschiebungsfaktoren beschrieben werden [30, 57, 112, 113]. Dem zugrunde liegt das sog. Superpositionsprinzip, welches besagt, dass alle Relaxationsprozesse innerhalb des Werkstoffs dieselbe Abhängigkeit von der Zeit, der Temperatur, dem Druck und der Treibmittelkonzentration aufweisen. Dies konnte bspw. von Handge und

Altstädt [107], von Park und Dealy [108] sowie von Park et al. [106] für verschiedene Kunststoffe gezeigt werden.

Temperaturverschiebung

Zur Beschreibung des Temperaturverschiebungsfaktors a_T für amorphe Thermoplaste bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur findet die Gleichung von Williams, Landel und Ferry [114] (WLF-Gleichung) nach Gl. 2.47 Anwendung. Für teilkristalline Thermoplaste oberhalb der Kristallitschmelztemperatur wird hingegen der Arrhenius-Ansatz [62] in Gl. 2.48 verwendet. Unterhalb $T = T_g + 100$ K weist die Aktivierungsenergie des Arrhenius-Ansatzes bei amorphen Thermoplasten hingegen eine Temperaturabhängigkeit auf und ist nicht anwendbar [60, 115].

$$\log_{10} a_T(T) = \frac{-c_{WLF,1} \cdot (T - T_0)}{c_{WLF,2} + (T - T_0)} \quad \text{Gl. 2.47} \quad a_T(T) = \exp\left(\frac{E_A}{R_G} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad \text{Gl. 2.48}$$

Hierbei beschreibt T die Temperatur, T_0 die Referenztemperatur, $c_{WLF,1}$ und $c_{WLF,2}$ sind Werkstoffkonstanten, E_A ist die Fließaktivierungsenergie und R_G steht für die universelle Gaskonstante. Standardwerte für $c_{WLF,1}$ und $c_{WLF,2}$ der WLF-Gleichung können [60] entnommen werden. Generell gilt jedoch, dass $c_{WLF,1}$, $c_{WLF,2}$ und E_A für jeden Kunststoff im betrachteten Temperaturbereich gesondert ermittelt werden müssen.

Druckverschiebung

Der Druckverschiebungsfaktor a_p kann analog zur WLF-Gleichung (vgl. Gl. 2.47) mit dem Modell nach Penwell et al. [116] ermittelt werden. Dabei wird anstatt der Referenztemperatur T_0 die Glasübergangstemperatur T_g verwendet. Hierbei wird der Effekt ausgenutzt, dass die Glasübergangstemperatur mit steigendem Druck ansteigt [113]. Nachteilig ist, dass die Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von dem Druck bestimmt werden muss. [107, 112, 113]

Eine direkte Methode zur Superposition des Druckeinflusses auf die Viskosität stellt die Gleichung nach Barus [117] gemäß Gl. 2.49 dar. Dabei wird das Zeit-Druck-Superpositionsprinzip ausgenutzt, um den Druckkoeffizienten β_p zur Verschiebung der Viskositätskurve zwischen dem Druck p und dem Referenzdruck p_0 zu erhalten. [110]

$$a_p(p) = \exp\left(\beta_p(p - p_0)\right) \quad \text{Gl. 2.49}$$

Treibmittelkonzentrationsverschiebung

Zur Beschreibung der Viskositätsreduktion aufgrund einer Treibmittelkonzentration wird der Verschiebungsfaktor der Treibmittelkonzentration a_c verwendet. Zu dessen Ermittlung werden verschiedene Möglichkeiten in der Literatur beschrieben. Gerhardt

et al. [118] zeigen, dass der Verschiebungsfaktor der Treibmittelkonzentration $a_c = \eta_0(c)/\eta_0$ aus dem Verhältnis der Nullviskosität bei kleinen Schergeschwindigkeiten unter einer Treibmittelbeladung $\eta_0(c)$ zur Nullviskosität η_0 des Werkstoffs ohne eine Treibmittelbeladung beschrieben werden kann. Dieser Ansatz ist generell auch für die Temperatur- und Druckverschiebung gültig. Neben diesem recht einfachen Ansatz werden in der Literatur zwei weitere Ansätze zur Ermittlung der Treibmittelkonzentrationsverschiebung aufgezeigt. Erstens auf Basis der Änderung des freien Volumens in Kombination mit der Doolittle-Gleichung und zweitens auf Basis der Glasübergangstemperaturreduktion in Abhängigkeit von der Treibmittelkonzentrationszunahme in Kombination mit dem WLF-Ansatz (sog. WLF-Chow-Modell [30]). [112]

Zur Beschreibung des Treibmitteleinflusses mithilfe des WLF-Ansatzes aufgrund der Reduktion der Glasübergangstemperatur mit steigendem Treibmittelgehalt [22] muss die Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Treibmittelkonzentration und dem Druck gemessen [107] oder mit dem Modell nach Chow [30] berechnet werden. In der Literatur finden sich hierzu diverse Arbeiten, auf welche an dieser Stelle verwiesen wird [22, 24, 107, 112, 113].

Exemplarisch wird einer der ersten Ansätze nach Fujita und Kishimoto [119], welcher die Änderung des freien Volumens aufgrund einer Treibmittelbeladung beachtet, vorgestellt. Dabei wird der Verschiebungsfaktor $a_c(c)$ gemäß Gl. 2.50 mittels des Verhältnisses aus dem freien Volumen zum Gesamtvolumen f' , der Treibmittelkonzentration c und dem Parameter θ errechnet, welcher den Beitrag des gelösten Treibmittels zur Zunahme des freien Volumens beschreibt [108].

$$\ln a_c(c) = \frac{(-1/f') \cdot c}{f'/\theta + c} \quad \text{Gl. 2.50}$$

Unerlässlich für diese Art von Ansatz ist die Bestimmung des freien Volumens der treibmittelbeladenen und unbeladenen Kunststoffschmelze. Da die Messung des freien Volumens von treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen nicht direkt möglich ist, werden häufig Ansätze zur Vorhersage eingesetzt, welche auf Quellversuchen (hervorgerufen durch das Treibmittel) und einer Modellierung des freien Volumens basieren [120–122]. In der Literatur [106, 108, 119–124] wird diese Art von Treibmittelverschiebungsfaktor in verschiedenen Ausführungen und für verschiedene Kunststoff-Treibmittel-Kombinationen angewandt.

Unter Zuhilfenahme der vorgestellten Verschiebungsfaktoren für die Temperatur a_T , den Druck a_p und die Treibmittelkonzentration a_c kann nun die temperatur-, druck- und treibmittelkonzentrationsinvariante Masterkurve der Viskositätsfunktion $\eta(\dot{\gamma}, T, p, c)$ mit Gl. 2.51 bei den Referenzbedingungen T_0 , p_0 und c_0 dargestellt werden.

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}, T, p, c)}{a_T \cdot a_p \cdot a_c} = \eta(\dot{\gamma} \cdot a_T \cdot a_p \cdot a_c, T_0, p_0, c_0) \quad \text{Gl. 2.51}$$

Dabei konnten Park et al. [58] zeigen, dass die Zeit-Temperatur- und Zeit-Druck-Superposition der Scherviskosität auch für Kunststoffe mit langkettenverzweigten Polymerketten, neben Kunststoffen mit unverzweigten Polymerketten, anwendbar sind. Park und Dealy [106] sowie Raps et al. [115, 125] zeigten dies ebenso für die Zeit-Treibmittel-Superposition. Darüber hinaus konnten Münstedt und Laun [57, 126] zeigen, dass die Zeit-Temperatur-Superposition prinzipiell auch auf die transiente und uniaxiale Dehnaviskosität anwendbar ist.

2.3.6 Messtechnische Erfassung der veränderlichen Viskosität bei der Verarbeitung von treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen

Zur messtechnischen Erfassung der Scherviskosität in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck und der Treibmittelkonzentration werden üblicherweise Inline-Messmethoden im Spritzgießprozess [23, 110, 124, 127, 128], in der Einschnecken- [113, 115, 123, 125, 129–132] oder in der Doppelschneckenextrusion [133] eingesetzt. Dem gegenüber stehen die Methoden der Offline-Messung mittels modifizierter Kapillarrheometer [118, 121, 134] oder mit sog. „Pressure-Cell-Systemen“ (Druckkammersystemen) im Rotationsrheometer [107, 112].

Bei der Inline-Viskositätsmessung ergeben sich gegenüber der Offline-Messung einige entscheidende Vorteile. Zum einen kann bei Offline-Messungen nicht dieselbe Homogenisierungsgüte der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze, wie im realen Verarbeitungsprozess und somit der Inline-Messung, erlangt werden. Zum anderen garantiert die Inline-Viskositätsmessung eine Erfassung der Scherviskosität unter realen Prozessbedingungen hinsichtlich der Zeit, der Deformation, der Temperatur, dem Druck und der Treibmittelkonzentration [32].

Üblicherweise werden Rundloch- oder Flachschritzdüsen, analog zur Kapillarrheometrie (vgl. Kapitel 2.3.1), innerhalb des Verarbeitungsprozesses als Inline-Messdüse oder im Werkzeug integriert verwendet. Es wurden jedoch auch Methoden entwickelt, bei welchen die Scherviskositätsmessung direkt im Schneckenkanal zwischen zwei Schneckenstegen in der Einschneckenextrusion erfolgt [131]. Alle Methoden basieren dabei auf der Messung des Druckabfalls entlang des Fließwegs. Durch eine entsprechende Variation des Massendurchsatzes kann dabei die Schergeschwindigkeit oder der Druck eingestellt werden. Analog kann die Verarbeitungstemperatur und die Treibmittelkonzentration variiert werden.

In der Literatur sind ebenso Inline-Messdüsen zur Bestimmung der planaren Dehnaviskosität unter einer Treibmittelbeladung beschrieben [135]. Hierzu wurden von Raps et al. [125] und Wang [8] spezielle Messdüsen im Extrusionsprozess vorgestellt.

Dabei ist zu beachten, dass über den Massendurchsatz des Extruders die Dehngeschwindigkeit lediglich in gewissen Grenzen eingestellt werden kann (bei Wang [8] zwischen $0,5 \text{ s}^{-1}$ und 10 s^{-1} sowie bei Raps et al. [125] zwischen 1 s^{-1} und 10 s^{-1}) und die Hencky-Dehnung durch die Geometrie der Düse vorgegeben ist. Somit kann die Ermittlung des transienten Dehnviskositätsverlaufs und der Dehnverfestigung mit solchen Düsen im Verarbeitungsprozess nicht erfolgen.

Ramesh und Lee [46] entwickelten darüber hinaus ein Verfahren zur Messung der uniaxialen Dehnviskosität, indem ein extrudierter treibmittelbeladener Schmelzestrang abgezogen und die uniaxiale Dehnviskosität in Abhängigkeit von der Dehngeschwindigkeit und der Treibmittelbeladung aus der Verstreckung des Schmelzestrangs ermittelt wird [136]. Jedoch ist zu beachten, dass der Schmelzestrang während des Abziehversuchs abkühlt und das Gas bereits expandiert, wodurch keine definierten Prozess- und Messbedingungen vorherrschen.

2.4 Wissenschaftliche Untersuchungen zur Blasenbildung und des Blasenwachstums in Abhängigkeit von der Viskosität

Der Einfluss der Viskosität und Schmelzefestigkeit auf das Schäumverhalten, den Aufschäumgrad und die Stabilisierung der Schaumstruktur wurde unter anderem von Murillo Castellón [7] anhand verschiedener modifizierter amorpher und teilkristalliner Polylactid-Typen (PLA) untersucht. Durch die Modifikation wurde die Konstitution (chemisches Aufbauprinzip der Polymerkette – Art der Kettenatome, deren Länge und Art der Aneinanderreihung [1]) des Polymers verändert, wodurch die Viskosität und Schmelzefestigkeit erhöht wurde. Es zeigte sich, dass erst oberhalb einer kritischen Grenzviskosität von ca. $3.400 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ein Kollabieren der Schaumstruktur verhindert wird. Bei Schäumversuchen mit CO_2 in einem Autoklav und der Schaumextrusion wurde die beste Schaumqualität mit verzweigten (modifizierten) PLA-Typen erlangt. Als Grund hierfür wurde die erhöhte Schmelzefestigkeit nach der Modifikation angeführt.

Ähnliche Erkenntnisse konnte Stange [11] bei seinen Untersuchungen zum Einfluss der rheologischen Eigenschaften verschiedener linearer und langkettenverzweigter PP-Typen auf das Aufschäumvermögen und der resultierenden Schaumstrukturen erlangen. Zur Versuchsdurchführung wurden ein modifiziertes Kapillarrheometer und eine Schaumfolienextrusionsanlage sowie CO_2 und chemisches Treibmittel verwendet. Der Aufschäumgrad der Extrudate stieg signifikant mit dem Grad der Langkettenverzweigungen an. Bei zu geringen Temperaturen sank der Aufschäumgrad aufgrund der ausgeprägten Dehnverfestigung und der somit erhöhten Dehnviskosität jedoch ab. Wang [8] kam zu denselben Erkenntnissen wie Stange [11] bei seinen Aufschäumversuchen im Extrusionsprozess mit CO_2 und PLA, welches in

linearer, schwach verzweigter und stark verzweigter Konstitution vorlag. Zudem folgerte Wang [8], dass durch die Erhöhung des Verzweigungsgrads die Viskosität und somit auch die Druckabfallrate im Werkzeug ansteigt, wodurch die Nukleierungsrate begünstigt und somit der Aufschäumgrad erhöht wird.

Den Einfluss der Viskosität und Konstitution des Polymers auf die resultierende Blasengröße untersuchten Duborper et al. [137] im Extrusionsschäumprozess unter Verwendung verschiedener biobasierter Polybutylensuccinate (PBS) und herkömmlicher PE-Typen. Es zeigte sich, dass eine geringe Viskosität tendenziell zu größeren Blasen und geringeren Zelldichten führte, während hochviskose und langkettungsverzweigte Polymere einen gegenteiligen Trend aufwiesen.

Neben dem Einfluss der Konstitution des Polymers untersuchten Yao et al. [138] den Einfluss der Schergeschwindigkeit auf das Blasenwachstumsverhalten. Dazu wurde Polyethylenterephthalat (PET) mit CO₂ als geschäumter Strang extrudiert. Dieser wurde ca. 0,9 s nach dem Düsenaustritt abgeschreckt und die resultierende Schaumstruktur entlang des Querschnitts ausgewertet. Im Bereich hoher Schergeschwindigkeiten (Randbereiche) wurde das Blasenwachstum aufgrund einer geringeren Scherviskosität und der wirkenden Schubspannung weniger stark gehemmt. Daher wuchsen die Blasen im Randbereich schneller an und es lagen größere Blasen vor, als im mittleren Bereich (geringere Schergeschwindigkeiten).

Es existieren ebenso Untersuchungen zur Analyse der Blasenbildung und des Blasenwachstumsverhaltens über die Zeit, welche nicht nur die resultierende Struktur und Blasengröße erfassen und diese auf die Werkstoffeigenschaften bzw. Prozessbedingungen beziehen. Emami et al. [45] untersuchten das Nukleierungs- und Blasenwachstumsverhalten unterschiedlicher PE-Typen und chemischer Treibmittel unter Umgebungsdruck mittels eines Heitzischmikroskops. Dabei zeigte sich, dass die Nukleierungsrate und das spätere Blasenwachstum mit sinkender Viskosität und Schmelzeelastizität beschleunigt wurden. Xu et al. [139] zeigten dies weiterhin anhand von Versuchen in einer beheizten und kameraüberwachten Druckglocke auf. Dabei stiegen die Blasenanzahl, das Gasvolumen und der mittlere Blasendurchmesser beim Aufschäumen von PE-HD mit n-Hexan und einer steigenden Temperatur zu jedem Beobachtungszeitpunkt (zwischen 0 s bis 220 s) im Vergleich zur niedrigeren Temperatur und dadurch erhöhten Viskosität an.

Tuladhar und Mackley [54] untersuchten das Blasenwachstum von Pentan in PS mithilfe eines speziellen Doppelkolben-Kapillarrheometers. Innerhalb des Aufschmelzzylinders, zwischen den beiden Kolben, wurde ein Sichtfenster mit einer Kamera eingebracht. Das PS-Pentan-System wurde komprimiert, bis eine homogene Lösung vorlag, die anschließend, ausgelöst durch einen Kolbenhub, expandierte.

Dabei konnte festgestellt werden, dass das Blasenwachstum (im Zeitbereich zwischen ca. 0,6 s und ca. 200 s) durch die verringerte Viskosität bei 150 °C im Vergleich zu 140 °C deutlich schneller ablief und die mittlere Blasengröße anstieg. Die Einflussnahme der Viskosität auf das Blasenwachstumsverhalten und den resultierenden mittleren Blasendurchmesser, wie bisher beschrieben, konnte zudem in einem modifizierten Autoklav von Ramesh et al. [56] für PS mit N₂ als Treibmittel im Zeitintervall zwischen ca. 10 s und 300 s nach dem Druckabfall und ebenso von Leung et al. [140] beobachtet werden. Leung et al. [140] verwendeten eine Hochgeschwindigkeitskamera zur Beobachtung des Blasenwachstums von CO₂ in PS im Zeitbereich zwischen ca. 0,083 s und 1 s nach dem Druckabfall im Autoklav.

Taki et al. [141] und Taki [44] beobachteten die Nukleierung und das Blasenwachstumsverhalten von CO₂ in PP mit einem Mikroskop in einem modifizierten Autoklavprozess. Aufgrund der aufgenommenen Bilder zu einem frühen Zeitpunkt des Aufschäumens (ca. 0,1 s nach dem Druckabfall), schlossen die Autoren darauf, dass die Nukleierung und das Blasenwachstum gleichzeitig stattfinden müssen (vgl. auch [142]). Die Nukleierungsrate und das Blasenwachstum wurden weiterhin durch eine steigende Druckabfallrate beschleunigt und setzten somit früher ein. Dies zeigten auch weitere Untersuchungen in Abhängigkeit vom Druck und der Druckabfallrate [14, 39, 54]. Das Wachstum der mittleren Blasenfläche über die Zeit zeigte bei den Versuchen von Taki [44] und Taki et al. [141] einen nahezu linearen Verlauf. Die Autoren [44, 141] führten dies auf ein rein diffusionsgetriebenes Wachstum der Blasen zurück. Zur Übertragung der Erkenntnisse des Autoklavprozesses auf reale Verarbeitungsverfahren wurden Schaumextrusionsversuche mit einer Flachschießdüse und Glaseinsätzen zur Beobachtung des Aufschäumens von CO₂ in einem verzweigten PP durchgeführt [141]. Mit einer steigenden Druckabfallrate am Eintritt der Flachschießdüse setzten die Nukleierung und das Blasenwachstum entlang des Fließwegs verzögert ein. Dies widerspricht den Erkenntnissen aus dem Autoklavprozess und lässt vermuten, dass die Nukleierung und das Blasenwachstum schubspannungs- bzw. schergeschwindigkeitsinduziert sind (vgl. hierzu die bereits beschriebenen Untersuchungen von Yao et al. [138]). Des Weiteren konnten Shimoda et al. [143] mit einem ähnlichen Aufbau zu dem von Taki et al. [141] in der Schaumextrusion von PP und Isobutan zeigen, dass sich die Nukleierung und das Blasenwachstum verlangsamten, wenn der Eingangsdruck und somit der Druckgradient entlang des Fließwegs erhöht wurde.

Verschiedene Wissenschaftler untersuchten daher das Blasenwachstumsverhalten einzelner oder mehrerer beobachtbarer Blasen im realen Schaumspritzgieß- oder Schaumextrusionsprozess. Erste Untersuchungen des Blasenwachstums wurden beim Durchströmen eines rechteckigen Fließkanals innerhalb eines Werkzeugs mit

Glaseinsätzen von Villamizar und Han [144] anhand von PS, Polycarbonat (PC) und PE-HD sowie von Han und Yoo [145] mit PS und jeweils mit chemischer Treibmittel durchgeführt. Die frühestmögliche Beobachtungszeit lag bei Villamizar und Han [144] bei ca. 1,5 s bis 2 s sowie bei Han und Yoo [145] bei ca. 0,5 s bis 2 s nach dem Einspritzen. Die Expansionszeit betrug ca. 10 s bis 60 s, je nach Prozessbedingungen. Bei einer isothermen Prozessführung lagen die Füll- und Expansionszeiten sogar bei bis zu fünf Minuten. Da das verwendete Werkzeug als geschlossenes Werkzeug ausgelegt wurde, ist das Blasenwachstum maßgeblich abhängig von der Einspritzgeschwindigkeit und dem resultierenden Werkzeuginnendruck. Dennoch konnte festgestellt werden, dass die frühe Phase des Blasenwachstums im Verarbeitungsprozess in großem Maße abhängig von der Viskosität ist und mit einer steigenden Viskosität das Blasenwachstum gehemmt wird.

Auch Shaayegan et al. [146–148] untersuchten das Nukleierungs- und Blasenwachstumsverhalten von CO₂ in PS mit einem neuartigen Werkzeugkonzept im Schaumspritzgießprozess. Dabei wurde eine Kamera in die stationäre Werkzeughälfte und die Kavität in die bewegliche Werkzeughälfte eingebracht. Die Beobachtung der Blasen während des Einspritzvorgangs fand im Zeitbereich zwischen 0,5 s und 9 s bis hin zu 25 s, je nach Prozessbedingungen, statt. Es konnte gezeigt werden, dass der Nukleierungsbeginn und somit das Blasenwachstum mit steigendem Werkzeuginnendruck bzw. längerer Haltedauer des Werkzeuginnendrucks verzögert bzw. gehemmt wird.

Lee et al. [47] untersuchten das Expansionsverhalten verschiedener PP- und PE-Typen mit unterschiedlichen Molekulargewichtsverteilungen. Dabei wurde ein Schmelzestrang senkrecht nach unten in ein beheiztes Wasserbad extrudiert, umgelenkt und abgezogen. Auf der senkrecht nach unten ausgerichteten Strecke wurde der Schmelzestrang gefilmt und die Expansion in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen und den Werkstoffeigenschaften beurteilt. Es zeigte sich, dass mit einer steigenden Verarbeitungstemperatur und somit verringerten Viskosität die Blasengröße und der Expansionsgrad zunahm. Hingegen wurden mit einem steigenden Molekulargewicht und somit einer höheren Viskosität eine verringerte Blasengröße und ein verringerter Expansionsgrad über die Zeit bei gleichbleibenden Prozessbedingungen ermittelt.

Gruber [149] sowie Gruber und Piesche [150] filmten das austretende und expandierende Extrudat aus einer Breitschlitzdüse, wobei die Expansion mit einer steigenden Treibmittelbeladung erhöht wurde und schneller ablief. Das Expansionsverhalten wurde weiterhin simulativ untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass die Viskosität und das zugrunde gelegte Viskositätsmodell der Scherviskosität (Newton'sche Annahme und Carreau-Ansatz) einen maßgeblichen Einfluss auf die

Vorhersage des Expansionsverhaltens aufweisen. Durch das Viskositätsmodell kann eine Viskositätsverringerung aufgrund der Schergeschwindigkeitsverteilung beim Durchströmen der Breitschlitzdüse mitbeachtet werden. Dies zeigten auch die Untersuchungen von Alokü und Yuan [151], welche mit dem Bird-Carreau-Modell zur Beschreibung der Scherviskosität (T , p und c Einflüsse blieben unberücksichtigt) die Strangaufweitung [152] und das gleichzeitige Aufschäumen in der Extrusion abbildeten. Ähnlich hierzu versuchten Breuer et al. [153] das Aufschäumen in der Extrusion vorherzusagen und glichen die Ergebnisse mit dem Düsendruck der treibmittelbeladenen Schmelze ab. Die veränderliche Scherviskosität wurde mit dem Carreau-Ansatz und der Treibmittel-, Druck- und Temperatureinfluss mit dem WLF-Chow-Modell [30] beschrieben.

Neben der simulativen Berücksichtigung der Viskositätsfunktion und Beschreibung deren Einflusses auf die Expansion, wie bisher gezeigt, existieren weitere simulative und teils rein auf theoretischen Werten basierte Untersuchungen hinsichtlich der Beeinflussungsfaktoren auf das Blasenwachstum. Diese sind bspw. die Viskosität, die Diffusion, die Löslichkeit, die Oberflächenspannung, der Gasblaseninnendruck, der Umgebungsdruck, die Temperatur, die Treibmittelkonzentration und die Relaxationszeit der Kunststoffschmelze. Zahlreiche wissenschaftliche Untersuchungen verwendeten zur theoretischen Untersuchung Blasenwachstumsmodelle, wie in Kapitel 2.2.3 vorgestellt und nahmen die oben genannten Beeinflussungsfaktoren als konstant an. So zeigten bspw. Tuladhar und Mackley [54] in ihren theoretischen Vorhersagen unter isothermen Bedingungen des Blasenwachstums, dass je geringer der Diffusionskoeffizient, je höher die Viskosität und je geringer die Treibmittelkonzentration angenommen wurde, desto stärker wurde das Blasenwachstum gehemmt. Wurde die Treibmittelkonzentration verringert, resultierten zudem geringere Blasengrößen. Der Einfluss der Henry'sche Löslichkeitskonstante kann jedoch bspw. gegenüber dem Einfluss des Diffusionskoeffizienten vernachlässigt werden [54]. Mit zunehmendem Einflusszellenvolumen stieg die resultierende Blasengröße an, die Blasenwachstumsgeschwindigkeit war davon nicht beeinflusst. Wurde der Anfangsradius der nukleierten Blase variiert, so startete das Blasenwachstum auf dem Niveau des gewählten Anfangsradius, jedoch ohne Einfluss auf die resultierende Blasengröße. Die Blasenwachstumsgeschwindigkeit war hierdurch jedoch stark beeinflusst.

In der Realität sind die oben genannten Beeinflussungsfaktoren über das Blasenwachstum hinweg nicht konstant, sondern veränderlich, und beeinflussen sich zudem gegenseitig. Zhang et al. [154] untersuchten daher den Einfluss eines isothermen und nichtisothermen Blasenwachstumsmodells auf das Blasenwachstum und stellten fest, dass die Änderung der Viskosität, der Diffusion, der Löslichkeit und

der Oberflächenspannung aufgrund der Temperaturabhängigkeit einen bedeutenden Einfluss auf das Blasenwachstumsverhalten aufweisen, wobei der Einfluss der Viskosität überwiegt. Daher wird im Folgenden der Fokus auf die Beschreibung und Erfassung der Viskosität während der Blasenbildung und des Blasenwachstums gelegt.

Zhang et al. [154], Ataei et al. [155] und Leung et al. [140] berücksichtigten die veränderliche Viskosität anhand eines Ansatzes zur Nullviskositätsreduktion in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck und der Treibmittelkonzentration nach Lee et al. [122]. Dabei konnte eine veränderliche, repräsentative Viskosität, basierend auf der Nullviskosität, während des Blasenwachstums bestimmt werden. Einen ähnlichen auf der veränderlichen Nullviskosität basierenden Ansatz verwendeten auch Ferasat et al. [156]. Weiterhin konnten Leung et al. [140], Han et al. [145] und Kim et al. [157] simulativ zeigen, dass die Relaxationszeiten der Kunststoffschmelze den Einfluss der Viskosität auf das Blasenwachstum deutlich beeinflussen. Vor allem bei geringen Relaxationszeiten ist der Viskositätseinfluss besonders ausgeprägt. Ramesh et al. [56] verwendeten und verglichen Modelle unter der Annahme einer effektiven Nullviskosität, eines Potenzansatzes sowie eines viskoelastischen Modells zur Beschreibung der Viskosität. Dabei stellten sie fest, dass das viskoelastische Modell das beobachtete Blasenwachstum in einem Autoklavprozess am besten abbildete. Darüber hinaus beschrieben Shimoda et al. [143] ein Scherviskositätsmodell auf Basis eines Potenzansatzes, welcher eine Abhängigkeit von der Temperatur, der Schergeschwindigkeit und der Treibmittelkonzentration aufwies.

Die Beschreibung eines Modells zur Berücksichtigung der beim Blasenwachstum vorherrschenden sowie veränderlichen zeit- und dehngeschwindigkeitsabhängigen Dehnviskosität erfolgte in der wissenschaftlichen Literatur bisher nicht. Jedoch wird genau dieses benötigt, da bspw. mittels des Trouton-Verhältnisses (vgl. Kapitel 2.3.3) keine Aussage über das veränderliche sowie zeit- und dehngeschwindigkeitsabhängige Dehndeformationsverhalten während des Blasenwachstums, vor allem bei verzweigten Polymeren, getroffen werden kann. Es lässt sich hierzu lediglich die Erfassung der Dehngeschwindigkeit, wie von Kropp [22] aufgezeigt, in der Literatur finden. Dabei wird die beim Blasenwachstum vorherrschende Dehngeschwindigkeit anhand einer extrudierten Schaumfolie aus PS und CO₂ abgeschätzt. Die entstehenden Blasen innerhalb der Folie wurden in Abhängigkeit von der Abzugsgeschwindigkeit mittels einer Kamera gefilmt und daraus die Dehngeschwindigkeit der Blasen zwischen 9 s^{-1} und $0,5 \text{ s}^{-1}$ laut [22, S. 80] abgeschätzt. Die Dehngeschwindigkeit ist dabei jedoch in großem Maße von der Abkühlung der Schaumfolie und den Prozessbedingungen abhängig. Weitere Arbeiten schätzten die Dehngeschwindigkeit am Blasenrand während des Blasenwachstums

auf $\leq 10 \text{ s}^{-1}$ [8] oder leiteten die Dehngeschwindigkeit ($\leq 4 \text{ s}^{-1}$) aus Simulationen [46, 54] ab.

2.5 Ableitung des weiteren Forschungsbedarfs und Zielsetzung

In den Ausführungen des Stands der Technik und der Wissenschaft konnte eindeutig aufgezeigt werden, dass das Blasenbildungs- und Blasenwachstumsverhalten maßgeblich von dem vorherrschenden und veränderlichen dehnreologischen Fließverhalten der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze abhängt. Jedoch beruhen nahezu alle experimentellen und theoretischen Untersuchungen des Blasenbildungs- und Blasenwachstumsverhaltens auf der Betrachtung der Scherviskosität, einer effektiven und veränderlichen Viskosität auf Basis der Nullviskosität oder der uniaxialen Dehnviskosität.

Eine experimentelle Erfassung und theoretische Beschreibung der bei der Expansion des Treibmittels vorherrschenden und veränderlichen Dehndeformation und somit der äquibiaxialen Dehnviskosität ist aus der wissenschaftlichen Literatur nicht bekannt. Insbesondere erfolgte bisher keine Beschreibung der beim Blasenwachstum vorherrschenden transienten und äquibiaxialen Dehnviskosität in Abhängigkeit von den während der Blasenbildung und des Blasenwachstums veränderlichen Beeinflussungsfaktoren. Hierzu zählen vor allem die Dehndeformation, die Dehngeschwindigkeit, der Druck, die Temperatur und die Treibmittelkonzentration. Dies bestätigen auch Wang (2009) [8], Raps et al. (2017) [125], Ataei et al. (2019) [155] und Yao et al. (2021) [138]. Die Autoren weisen auf die Wichtigkeit der Kenntnis der Scher- und vor allem der transienten und äquibiaxialen Dehnviskosität in Abhängigkeit von den Beeinflussungsfaktoren und der Konstitution des Polymers bei der Blasenbildung und des Blasenwachstums hin. Dabei ist die Kenntnis des am Blasenrand vorherrschenden Dehndeformationsverhaltens über die Zeit unabdingbar.

Ziel dieser wissenschaftlichen Arbeit ist es daher, erstmalig im realen Verarbeitungsprozess das während des initialen, hochdynamischen und instationären Blasenwachstums am Blasenrand vorherrschende Dehndeformationsverhalten und die vorherrschende transiente und äquibiaxiale Dehnviskosität ganzheitlich zu analysieren und modellbasiert zu beschreiben. Die modellbasierte Beschreibung soll dabei insbesondere in Abhängigkeit von der am Blasenrand vorherrschenden Dehndeformation, der Zeit, der Temperatur, dem Druck, der Treibmittelkonzentration und der Konstitution des Polymers möglich sein. Hierdurch soll das initiale Blasenwachstumsverhalten ganzheitlich analysiert und mittels eines geeigneten viskositäts- und diffusionsgesteuerten Blasenwachstumsmodells vorhergesagt werden.

3 Forschungshypothese und Modellbildung

Der Verfasser dieser wissenschaftlichen Arbeit ist der Meinung, dass durch die Erweiterung des MSF-Modells mit Superpositionsprinzipien und unter Beachtung des am Blasenrand vorherrschenden und veränderlichen Dehndeformationsverhaltens der transiente und äquibiaxiale Dehnviskositätsverlauf am Blasenrand während des Blasenwachstums erstmalig und ganzheitlich vorhergesagt werden kann.

Das zu erarbeitende Modell, gemäß Bild 23, soll die ganzheitliche Berücksichtigung und Beschreibung der über den gesamten Blasenwachstumsprozess hinweg vorherrschenden transienten und äquibiaxialen Dehnviskosität in Abhängigkeit von der Konstitution des Polymers, der Dehndeformation, der Zeit, der Temperatur, dem Druck und der Treibmittelkonzentration ermöglichen.

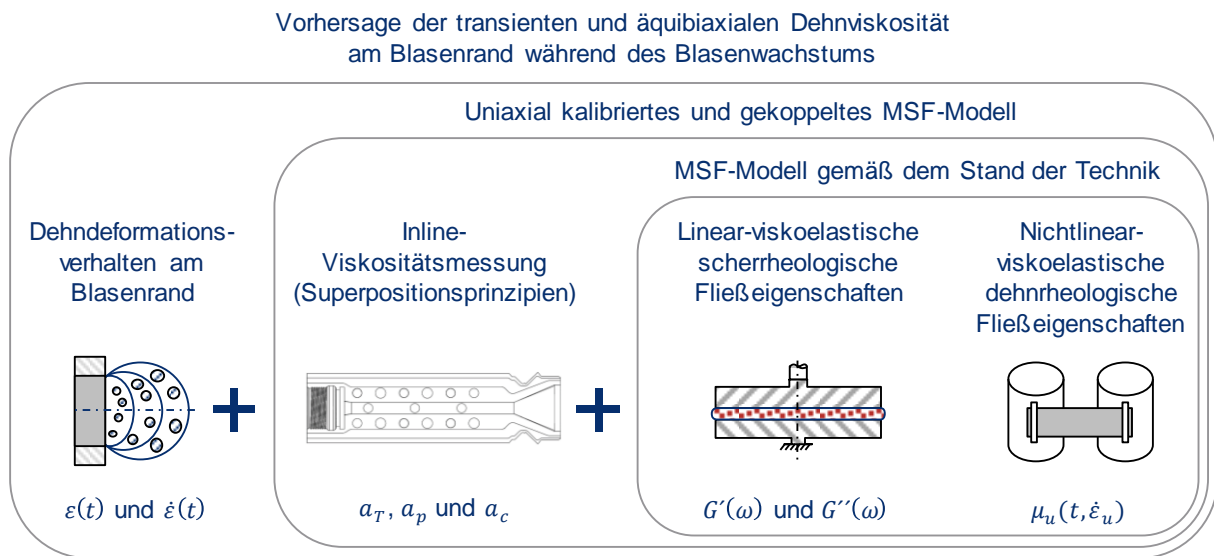


Bild 23: Modellbildung zur Vorhersage der transienten und äquibiaxialen Dehnviskosität am Blasenrand während des Blasenwachstums

Hierzu wird zum einen ein Modell zur Beschreibung des Dehndeformationsverhaltens am Blasenrand während der Expansion des Treibmittels im realen Verarbeitungsprozess aufgestellt. Zum anderen wird ein Modell zur Berücksichtigung des Temperatur-, des Druck- und des Treibmitteleinflusses aus Inline-Viskositätsmessungen erarbeitet.

Die Beschreibung des transienten dehnreologischen Fließverhaltens der Kunststoffschmelze erfolgt mittels des MSF-Modells. Hierzu werden die linear- und nichtlinear-viskoelastischen Fließeigenschaften anhand von scher- und dehnreometrischen Untersuchungen zur Ermittlung der MSF-Modellparameter herangezogen. Zur Berücksichtigung des dehnreologischen Fließverhaltens aufgrund der Konstitution der Polymerketten des jeweiligen betrachteten Kunststoffes wird zudem eine Kalibrierung der nichtlinearen MSF-Modellparameter benötigt.

3.1 Beschreibung des initialen Dehndeformationsverhaltens am Blasenrand während der Expansion des Treibmittels

Die Modellvorstellung zur erstmaligen und ganzheitlichen Erfassung und modellbasierten Beschreibung des initialen Dehndeformationsverhaltens am Blasenrand während der Expansion des Treibmittels ist ein wesentlicher Baustein, welcher zur exakten Vorhersage der am Blasenrand vorherrschenden transienten und äquibiaxialen Dehnviskosität benötigt wird. Hierzu wird der Düsenaustritt bzw. eine Bohrung auf der Lochplatte (vgl. Bild 24) in der Wasserbox einer Unterwassergranulierungsanlage (UWG) bei verschiedenen Prozessbedingungen zwischen zwei aufeinanderfolgenden Schnitten der Messer visuell und inline beobachtet (vgl. Kapitel 4.2). Dabei wird die aus der beobachteten Bohrung austretende Kunststoffschmelze von auf der Lochplatte rotierenden Messern abgeschnitten. Der Startzeitpunkt der Inline-Beobachtung ist dabei durch den Zeitpunkt, ab welchem das Messer die ausgetretene Kunststoffschmelze abgeschnitten hat und die Bohrung wieder freigibt, vorgegeben. Der letzte Beobachtungszeitpunkt entspricht demjenigen, bei welchem die über die Zeit ausgetretene Kunststoffschmelze unmittelbar vor dem Abschneiden steht.

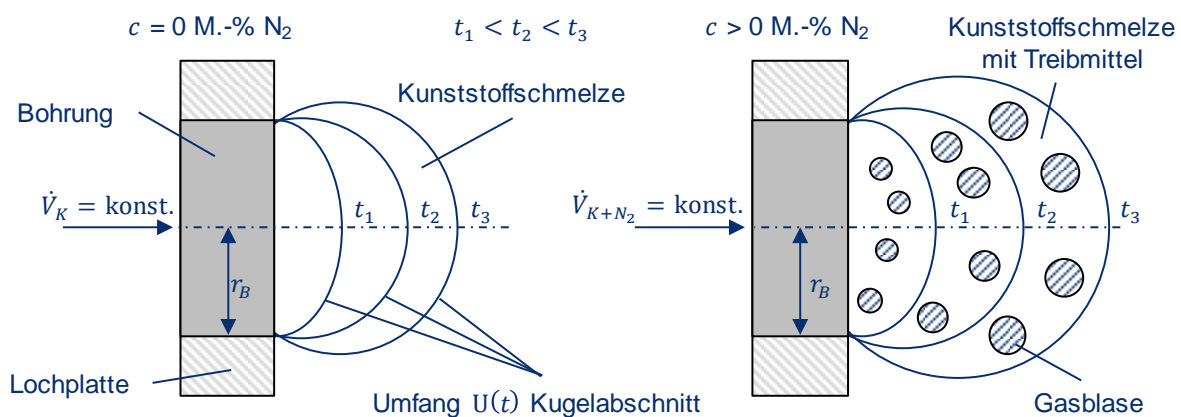


Bild 24: Modellvorstellung zur Analyse des initialen Expansions- und Dehndeformationsverhaltens zu drei exemplarisch gewählten Zeitpunkten ohne Treibmittel (links) und mit Treibmittel (rechts)

Die Beobachtung der Granulatenstehung in der Unterwassergranulierung ohne Treibmittel (vgl. Bild 24, links) wurde grundlegend von Geiger und Grünschloss [18, 158] sowie Kast et al. [19] am Institut für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart entwickelt und erforscht. Diese Grundlagen werden hier aufgegriffen, erweitert und erstmalig auf den Fall einer treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze (vgl. Bild 24, rechts) anhand der im Folgenden beschriebenen Modellvorstellung übertragen.

Die für die Erfassung und Beschreibung des Dehndeformationsverhaltens während des Blasenwachstums maximal zur Verfügung stehende Zeit ist diejenige zwischen zwei aufeinanderfolgenden Schnitten t_s der Messer. Diese kann in Abhängigkeit von

der Messerwellendrehzahl n_M und der verwendeten Messeranzahl a_M nach Gl. 3.1 ermittelt werden.

$$t_S = \frac{1}{a_M \cdot n_M} \quad \text{Gl. 3.1}$$

Die Beobachtung der Granulatentstehung an einer Bohrung erfolgt somit im Zeitbereich $0 \leq t \leq t_S$. Aufgrund der sehr kurzen Schnittzeiten in der UWG kann der Granulatentstehungsprozess als nahezu isotherm im Zeitbereich $0 \leq t \leq t_S$ betrachtet werden (vgl. Anhang B5) [18].

Im Zeitbereich $0 \leq t \leq t_S$ wird die projizierte Fläche (vgl. Bild 24) des aus der Bohrung der Lochplatte in die Wasserbox austretenden Volumens der Kunststoffschmelze $V_K(t)$ bzw. der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze $V_{K+N_2}(t)$ visuell beobachtet und analysiert. Unter der Annahme, dass das austretende Volumen kugelförmig ist, kann aus der projizierten Fläche ein Kugelradius und somit ein Kugelvolumen zu jedem Zeitpunkt berechnet werden. Der Anteil des Volumens des expandierten Treibmittels $V_{N_2}(t)$ zu jedem Zeitpunkt im Zeitbereich kann daher als Differenz aus einem Versuch ohne Treibmittel und einem Versuch mit Treibmittel bei ansonsten gleichbleibenden Prozessbedingungen nach Gl. 3.2 berechnet werden.

$$V_{K+N_2}(t) = V_K(t) + V_{N_2}(t) \quad \text{Gl. 3.2}$$

Eine Änderung des spezifischen Volumens kann zudem aufgrund der verwendeten Treibmittelkonzentrationen von $c \leq 0,34$ M.-% N_2 (vgl. Kapitel 4.2.2) vernachlässigt werden. Des Weiteren wird der Druck vor der Lochplatte aufgrund der zunehmenden Viskositätsreduktion mit einer steigenden Treibmittelbeladung (vgl. Tabelle 14 des Anhangs B6) verringert. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass der Massendurchsatz aufgrund des verwendeten Nutbuchsenextruders konstant bleibt [1].

Die Anteile der Dehndeformation in Bild 24 werden im Zeitbereich $0 \leq t \leq t_S$ und in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen sowie dem verwendeten Kunststoff analysiert. Dabei setzen sich die Anteile bei einer überlagerten Hencky-Dehnung additiv zusammen [159]. Zur Beschreibung der gesamten Hencky-Dehnung der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze $\varepsilon_{K+N_2}(t)$ gemäß Gl. 3.3 wird somit der Anteil der Hencky-Dehnung der Kunststoffschmelze $\varepsilon_K(t)$ und des expandierenden Treibmittels $\varepsilon_{N_2}(t)$ für jeden Beobachtungszeitpunkt benötigt.

$$\varepsilon_{K+N_2}(t) = \varepsilon_K(t) + \varepsilon_{N_2}(t) \quad \text{Gl. 3.3}$$

Die entsprechenden Anteile in Gl. 3.3 werden aus Versuchen mit und ohne Treibmittel bei ansonsten gleichbleibenden Prozessbedingungen nach Gl. 3.4 im Zeitbereich $0 \leq t \leq t_S$ berechnet. Dazu wird analog zu den in Kapitel 2.3.3 dargestellten dehnreologischen Grundlagen die Dehndeformation der entsprechenden Anteile aus

Gl. 3.3 als logarithmiertes Verhältnis der Längenänderung berechnet. Hierzu wird der projizierte zeitabhängige Umfang des Kugelabschnitts $U(t)$ der aus der Bohrung der Lochplatte austretenden Kunststoffschmelze bzw. der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze (vgl. Bild 24) im Zeitbereich $0 \leq t \leq t_S$ analysiert und ins Verhältnis zur Länge l_0 zum Zeitpunkt $t = 0$ s gesetzt. Diese entspricht dem Bohrungsdurchmesser bzw. dem doppelten Bohrungsradius r_B , da zum Zeitpunkt $t = 0$ s noch keine Kunststoffschmelze aus der Bohrung in die Wasserbox ausgetreten ist. Die korrelierende Dehngeschwindigkeit der jeweiligen Anteile aus Gl. 3.3 zu jedem Zeitpunkt t im Zeitbereich $0 \leq t \leq t_S$ werden entsprechend mit Gl. 3.5 beschrieben.

$$\varepsilon(t) = \ln\left(\frac{l(t)}{l_0}\right) = \ln\left(\frac{U(t)}{2 \cdot r_B}\right) \quad \text{Gl. 3.4} \quad \dot{\varepsilon}(t) = \frac{\varepsilon(t)}{t} \quad \text{Gl. 3.5}$$

Somit kann die Hencky-Dehnung und die Dehngeschwindigkeit der austretenden Kunststoffschmelze bzw. der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze in Abhängigkeit von der Zeit, den Prozessbedingungen und vom verwendeten Kunststoff erfasst und analysiert werden. Zudem kann die Dehndeformation aufgrund der Expansion des Treibmittels beschrieben werden, wodurch die mittlere vorherrschende Hencky-Dehnung am Blasenrand $\varepsilon_{N_2}(t)$ während des Blasenwachstums repräsentiert wird.

Der wesentliche Vorteil des hier vorgestellten Modells ist, dass der Bezug des Modells zur Ermittlung der Dehndeformation zum Zeitpunkt $t = 0$ s erstmals eindeutig durch den Bohrungsradius definiert ist (vgl. Gl. 3.4). In der Literatur hingegen ist dies nicht der Fall. So ist der Zeitpunkt $t = 0$ s der Beobachtung der Expansion bei bspw. Kropp [22] von dem frühestmöglich beobachtbaren Zeitpunkt mehrerer expandierender Blasen in einer extrudierten Folie und den vorherrschenden Prozessbedingungen abhängig. Bei bspw. Ramesh und Lee [46] wird zur Berechnung der Dehndeformation auf einen simulativ ermittelten Anfangsradius zurückgegriffen, welcher jedoch experimentell nicht ermittelt wurde und somit nicht bewiesen werden kann.

3.2 Beschreibung der Superpositionsprinzipien aus Inline-Viskositätsmessungen

Zur Ermittlung der Superpositionsprinzipien sollen Inline-Viskositätsmessungen zur Analyse des Fließverhaltens unter einer Scherdeformation in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit, der Temperatur, dem Druck und der Treibmittelkonzentration durchgeführt werden (vgl. Kapitel 4.3). Ein wesentlicher Grund hierfür ist die einfache und direkte messtechnische Zugänglichkeit bei der Anwendung von Inline-Viskositätsmessdüsen unter einer Scherdeformation. Die ermittelten Superpositionsprinzipien sollen anschließend auf eine Dehndeformation übertragen werden, worauf in Kapitel 3.3 eingegangen wird.

Aufgrund dessen, dass zur Beschreibung des Treibmitteleinflusses kein geeignetes und rein auf Prozessdaten basierendes Superpositionsprinzip existiert, wird ein geeignetes Modell entwickelt. Dieses soll nicht, wie in Kapitel 2.3.5 aufgezeigt, auf Modellen zur Beschreibung des freien Volumens oder der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Treibmittelbeladung basieren, sondern soll eine direkte Bestimmung des Treibmitteleinflusses auf die Scherviskosität aus reinen Prozessdaten während des Verarbeitungsprozesses ermöglichen.

Das in dieser Arbeit neu entwickelte Modell zur Beschreibung des Treibmitteleinflusses auf die Scherviskosität im Verarbeitungsprozess basiert auf der Annahme, dass der Treibmitteleinfluss dem Einfluss des Drucks entgegenwirkt. Dieses prinzipielle Konzept basiert auf der Annahme, dass mit einer zunehmenden Treibmittelkonzentration das freie Volumen zwischen den Polymerketten durch das gelöste Treibmittel und dessen Partialdruck vergrößert wird, wohingegen ein zunehmender Druck (von außen wirkender Schmelzedruck) das freie Volumen zwischen den Polymerketten verringert (vgl. Kapitel 2.3.5) [57]. Damit der Treibmitteleinfluss im Sinne eines Superpositionsprinzips aus reinen Prozessdaten und somit aus Inline-Viskositätsmessdaten ermittelt werden kann, wird die Barus-Gleichung (vgl. Gl. 2.49) zur Beschreibung des Treibmitteleinflusses in Abhängigkeit von den getroffenen Annahmen gemäß Gl. 3.6 neu definiert.

$$a_c = \exp(-\beta_c(c - c_0)) \quad \text{Gl. 3.6}$$

Dabei beschreibt c die Treibmittelkonzentration der Messung in M.-% und c_0 (frei wählbar im Messbereich) die Referenztreibmittelkonzentration in M.-%. Anhand des Treibmittelkoeffizienten β_c wird der Einfluss der Treibmittelbeladung auf die Scherviskosität in Abhängigkeit von c und c_0 beschrieben. Dieser weist ein negatives Vorzeichen auf, wodurch der Verschiebungsfaktor der Treibmittelkonzentration a_c demjenigen zur Beschreibung der Druckabhängigkeit a_p entgegenwirkt.

Eine Validierung der ermittelten Superpositionsprinzipien ist durch die Bildung einer temperatur-, druck- und treibmittelkonzentrationsinvarianten Masterkurve der Inline-Viskositätsmessungen und deren Vorhersage gegeben. Hierzu werden geeigneten rheologische Stoffwertfunktionen durch die Superpositionsprinzipien erweitert. Je nach Schergeschwindigkeitsbereich (vgl. Kapitel 2.3.2) wird hierzu der Carreau-Ansatz (vgl. Gl. 3.7) oder der Potenzansatz (vgl. Gl. 3.8 oder Gl. 3.9) mit dem Verschiebungsfaktor der Temperatur a_T (vgl. Arrhenius-Ansatz in Gl. 2.48), des Drucks a_p (vgl. Barus-Gleichung in Gl. 2.49) und der Treibmittelkonzentration a_c (neu entwickelter Ansatz in Gl. 3.6) zur mathematischen Beschreibung der Scherviskositätsfunktion $\eta(\dot{\gamma}, T, p, c)$ kombiniert.

$$\eta(\dot{\gamma}, T, p, c) = \frac{a \cdot a_T \cdot a_p \cdot a_c}{(1 + b_c \cdot a_T \cdot a_p \cdot a_c \cdot \dot{\gamma})^{c_c}} \quad \text{Gl. 3.7}$$

Der Potenzansatz kann je nach Schreibweise mit den beschriebenen Zusammenhängen in Kapitel 2.3.2 gemäß Gl. 3.8 oder Gl. 3.9 definiert werden.

$$\eta(\dot{\gamma}, T, p, c) = (a_T \cdot a_p \cdot a_c)^{\frac{1}{m}} \cdot \phi^{-\frac{1}{m}} \cdot \dot{\gamma}^{\frac{1}{m}-1} \quad \text{Gl. 3.8}$$

$$\eta(\dot{\gamma}, T, p, c) = a_T \cdot a_p \cdot a_c \cdot K \cdot (a_T \cdot a_p \cdot a_c \cdot \dot{\gamma})^{n-1} = K \cdot (a_T \cdot a_p \cdot a_c)^n \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{Gl. 3.9}$$

Der Vorteil des hier vorgestellten und neu entwickelten Modells zur Beschreibung des Temperatur-, Druck- und Treibmitteleinflusses auf die Scherviskosität während der Verarbeitung ist, dass keine zusätzlichen Mess- und Beschreibungsmethoden, wie in Kapitel 2.3.5 vorgestellt, notwendig sind. Alle benötigten Informationen können somit direkt aus Inline-Viskositätsmessdaten im Verarbeitungsprozess gewonnen werden.

3.3 Vorhersage der vorherrschenden transienten und äquibiaxialen Dehnviskosität am Blasenrand während des Blasenwachstums

Zur erstmaligen und ganzheitlichen Beschreibung der transienten und äquibiaxialen Dehnviskosität während des Blasenwachstums wird das MSF-Modell (vgl. Kapitel 2.3.4) mit den Superpositionsprinzipien aus Kapitel 3.2 erweitert. Damit wird sichergestellt, dass die transiente und äquibiaxiale Dehnviskosität während des initialen, hochdynamischen und instationären Blasenwachstumsprozesses unter Beachtung des am Blasenrand vorherrschenden Dehndeformationsverhaltens aus Kapitel 3.1 exakt beschrieben werden kann (vgl. Bild 23).

Hierzu wird eine Kalibrierung der nichtlinearen MSF-Modellparameter anhand von transienten und uniaxialen Dehnviskositätsmessdaten benötigt. Anschließend kann die Kopplung der Superpositionsprinzipien mit dem kalibrierten MSF-Modell und eine Vorhersage des am Blasenrand während des Blasenwachstums vorherrschenden transienten Dehnviskositätsverlaufs aufgrund der Dehndeformation erfolgen.

Uniaxiale Kalibrierung des transienten MSF-Modells

Die Kalibrierung der nichtlinearen MSF-Modellparameter β und f_{max}^2 (vgl. Bild 25) erfolgt für den Fall einer transienten und uniaxialen Dehndeformation. Ein wesentlicher Grund hierfür ist die messtechnische Zugänglichkeit von transienten und uniaxialen Dehnviskositätsdaten anhand von SER-Messungen. Hierdurch ist ein Modellabgleich zwischen den SER-Messungen und der MSF-Modellvorhersage in Abhängigkeit von β und f_{max}^2 möglich. Mittels der nichtlinearen MSF-Modellparameter kann zudem, wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben, zwischen polydispersen linearen (unverzweigten) und verzweigten bzw. langkettenverzweigten Polymeren unterschieden und somit die Konstitution des Polymers in das Modell miteinbezogen werden. Dadurch wird ein

mögliches dehnverfestigendes Deformationsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur, der Hencky-Dehnung und der Dehngeschwindigkeit mitbeachtet.

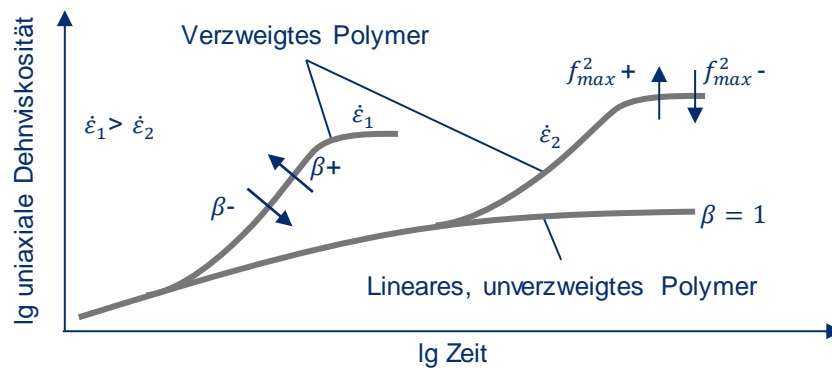


Bild 25: Nichtlineare MSF-Modellparameter zur transienten und uniaxialen Kalibrierung

Die Kalibrierung des transienten und uniaxialen MSF-Modells ist erfolgreich, wenn über einen weiten Temperatur-, Deformations- und Dehngeschwindigkeitsbereich hinweg mit einer Einstellung der nichtlinearen MSF-Modellparameter β und f_{max}^2 die gemessene transiente Dehnviskosität wahrheitsgetreu durch das MSF-Modell beschrieben wird. Gilt dieser Zusammenhang, kann weiterhin durch die transiente und uniaxiale Kalibrierung die transiente und äquibiaxiale Dehnviskosität mit dem MSF-Modell beschrieben werden. Dies wurde für verschiedene unbeladene (ohne Treibmittel) Kunststoffschmelzen in [81, 83, 160, 161] aufgezeigt.

Kopplung des kalibrierten MSF-Modells mit den Superpositionsprinzipien

Ist die transiente und uniaxiale Kalibrierung des MSF-Modells erfolgt, kann das MSF-Modell mit den Superpositionsprinzipien gemäß Gl. 3.10 erweitert werden. Dabei werden die unter einer Scherdeformation beschriebenen Superpositionsprinzipien in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck und der Treibmittelbeladung mit der transienten und uniaxialen Dehnviskositätsfunktion $\mu_u(t, \dot{\epsilon}, T, p, c)$ wie folgt gekoppelt.

$$\mu_u(t, \dot{\epsilon}, T, p, c) = a_T \cdot a_p \cdot a_c \cdot \mu_u(t \cdot a_T \cdot a_p \cdot a_c, \dot{\epsilon}, T_0, p_0, c_0) \quad \text{Gl. 3.10}$$

Unter Anwendung von Gl. 3.10 kann zudem eine Masterkurve der transienten und uniaxialen SER-Messdaten mit den Verschiebungsfaktoren aus Kapitel 3.2 gebildet werden. Dabei müssen die Verschiebungsfaktoren ebenso auf die Dehngeschwindigkeit nach Gl. 3.11 angewandt werden [126].

$$\dot{\epsilon}(T, p, c) = \frac{\dot{\epsilon}(T_0, p_0, c_0)}{a_T \cdot a_p \cdot a_c} \quad \text{Gl. 3.11}$$

Die Masterkurve der transienten und uniaxialen SER-Messdaten muss somit mittels des um die Superpositionsprinzipien erweiterten und uniaxial sowie transient kalibrierten MSF-Modells für alle Dehngeschwindigkeiten abgebildet werden können.

Ist dies gegeben, kann das transient und uniaxial kalibrierte MSF-Modell durch die Umstellung von Gl. 2.45 auf den Fall einer äquibiaxialen Dehndeformation (vgl. Dehnmomenparameter m_E in Kapitel 2.3.3 und Kapitel 2.3.4) übertragen werden. Dabei gilt der Zusammenhang aus Gl. 3.10 weiterhin und wird auf die Beschreibung der Masterkurve der transienten und äquibiaxialen Dehnviskositätsfunktion $\mu_b(t, \dot{\varepsilon}, T, p, c)$ gemäß Gl. 3.12 übertragen. Auch hier muss der Zusammenhang in Gl. 3.11 mitbeachtet werden.

$$\mu_b(t, \dot{\varepsilon}, T, p, c) = a_T \cdot a_p \cdot a_c \cdot \mu_b(t \cdot a_T \cdot a_p \cdot a_c, \dot{\varepsilon}, T_0, p_0, c_0) \quad \text{Gl. 3.12}$$

Letztendlich kann mit dem kalibrierten und gekoppelten MSF-Modell und unter Beachtung des ermittelten Dehndeformationsverhaltens (Hencky-Dehnung $\varepsilon(t)$ und Dehngeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}(t)$) der während des initialen Blasenwachstumsprozesses über die Zeit vorherrschende, transiente und äquibiaxiale Dehnviskositätsverlauf am Blasenrand exakt beschrieben und vorhergesagt werden. Der transiente und äquibiaxiale Dehnviskositätsverlauf am Blasenrand während des initialen Blasenwachstums wird zudem als Eingangsgröße für das Blasenwachstumsmodell (vgl. „Single-Cell-Modell“ in Kapitel 2.2.3) in Gl. 2.6 herangezogen. Somit kann das initiale Blasenwachstumsverhalten erstmals in Abhängigkeit von der tatsächlich vorherrschenden und veränderlichen äquibiaxialen Dehnviskosität am Blasenrand untersucht und über die Zeit beschrieben und vorhergesagt werden.

4 Werkstoffeigenschaften und experimentelles Vorgehen

4.1 Verwendete Kunststoffe und deren Eigenschaften

In dieser Arbeit werden das amorphe Polystyrol PS 168N der Firma Ineos Styrolution Group GmbH, Frankfurt am Main, Deutschland, sowie das teilkristalline Polylactid PLA Ingeo™ Biopolymer 2003D der Firma NatureWorks LLC, Minnetonka, USA, zur Überprüfung der Modellbildung verwendet. PS stellt dabei einen in verschiedenen Industriebereichen weit verbreiteten Werkstoff für Schaumanwendungen dar, wohingegen PLA als biobasierter und bioabbaubarer Werkstoff für Schaumwendungen immer bedeutender wird.

Aufgrund der geringen Viskosität und Schmelzefestigkeit von PLA, muss PLA für Schaumanwendungen derart modifiziert werden (vgl. Kapitel 4.1.1), dass nach der Modifikation eine erhöhte Viskosität und ein dehnverfestigendes Fließverhalten unter einer Dehndeformation vorliegt [7]. Durch die Modifikation von PLA wird somit die Konstitution der Polymerketten von einer linearen (unverzweigten) in eine verzweigte bzw. langkettenverzweigte Konstitution überführt und somit das Fließverhalten unter einer Scher- oder Dehndeformation grundlegend verändert (vgl. Kapitel 4.1.3). Die zur Beschreibung des Fließverhaltens verwendeten rheologischen Modelle müssen daher dazu in der Lage sein, das Fließverhalten unter einer Scher- und Dehndeformation aufgrund der Konstitution der Polymerketten abzubilden. Unter Verwendung von PS (amorph, lineare Polymerketten) und des modifizierten PLA (teilkristallin, verzweigte Polymerketten) soll die Allgemeingültigkeit und Übertragbarkeit der verwendeten und entwickelten rheologischen Modelle zur Beschreibung des Fließverhaltens unter einer Scher- und Dehndeformation auf weitere amorphe, teilkristalline sowie stark modifizierte Kunststoffe auch hinsichtlich der Konstitution sichergestellt werden.

Die Kunststoffauswahl ist zudem zur Beurteilung der Untersuchungsmethoden in Bezug auf die Erfassung der Dehndeformation am Blasenrand während des Blasenwachstums (vgl. Kapitel 4.2) und der Superpositionsprinzipien von treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen im Verarbeitungsprozess (vgl. Kapitel 4.3) geeignet. So müssen die Untersuchungsmethoden im realen Verarbeitungsprozess das jeweilige unterschiedliche Fließverhalten erfassen und weiterhin auch für thermisch- und schersensitive Werkstoffe, wie PLA, geeignet sein. Bei dem verwendeten PS handelt es sich um ein hochmolekulares, thermisch stabilisiertes PS, wodurch ein möglicher Abbau aufgrund der Temperatur oder durch Scherung im Verarbeitungsprozess nahezu ausgeschlossen werden kann. Die Verarbeitungstemperatur des verwendeten PS liegt zwischen 180 °C und 280 °C im Spritzgießprozess und bei maximal 250 °C im Extrusionsprozess. Für PLA wird eine generelle Verarbeitungstemperatur von 210 °C empfohlen (vgl. Anhang A).

4.1.1 Modifikation von Polylactid

Das verwendete Verfahren zur Modifikation von PLA wurde am Institut für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart erforscht und entwickelt [7, 162]. Dabei wird PLA mit in Toluol gelöstem Dicumylperoxid (DCUP) der Firma Sigma Aldrich, St. Louis, USA, mit einem Doppelschneckenextruder des Typs ZSK 26 der Firma Coperion GmbH, Stuttgart, Deutschland, reaktiv aufbereitet. Der Doppelschneckenextruder weist dabei ein L/D-Verhältnis von 40 auf und wird mit 300 min^{-1} betrieben.

Das PLA wird vor und nach der Aufbereitung in einem Vakuumtrockner bei 40 °C über acht Stunden getrocknet. Das getrocknete PLA wird anschließend in den Einzug des Doppelschneckenextruders (vgl. Bild 26) mit dem gravimetrischen Dosiersystem des Typs PE-C2/060-00 der Firma Coperion K-Tron GmbH, Stuttgart, Deutschland, und der Steuerung des Typs LAB-Master der Firma Scholz Dosiertechnik GmbH, Niedernberg, Deutschland, dosiert (7 kg/h). Das in 50 ml Toluol gelöste DCUP (14 g) wird mit einer Infusionspumpe des Typs Perfusor® compactplus der Firma B. Braun Melsungen AG, Melsungen, Deutschland, ebenfalls in den Einzug des Doppelschneckenextruders zusammen mit dem Kunststoff dosiert.

Das verwendete Schneckenkonzept und die Temperaturführung sind in Bild 26 dargestellt. Das gewählte Temperaturprofil hat sich in [7] in Kombination mit den drei funktionellen Zonen (schwarze Bereiche in Bild 26) als zielführend zur Erlangung verzweigter Polymerketten mittels reaktiver Extrusion erwiesen. Weiterführende Informationen zum Schneckenkonzept sind [7] zu entnehmen.



Bild 26: Schneckenkonzept der reaktiven Extrusion von PLA

4.1.2 Charakterisierung der scher- und dehnrheologischen Fließeigenschaften

Damit die Aussagekraft der rheologischen Untersuchungen gegeben ist, wurden alle Messungen drei Mal durchgeführt und jeweils der Mittelwert analysiert.

Rotationsrheometrische Untersuchungen

Zur rotationsrheometrischen Charakterisierung von PS und PLA (modifiziert) wird das Rotationsrheometer Discovery HR-2 der Firma TA Instruments, New Castle, USA, im Platte-Platte-Aufbau verwendet. Zu Beginn wird der linear-viskoelastische Deformationsbereich mithilfe des sog. Deformations-Sweep ermittelt. Lediglich in

diesem Deformationsbereich sind rotationsrheometrische Messungen zulässig. Die Deformation wird für alle Messungen auf 5 % festgelegt (vgl. Anhang B1). Des Weiteren wird durch den sog. Temperatur-Sweep sichergestellt, dass über die Messzeit von 90 Minuten kein thermischer Abbau auftritt (vgl. Anhang B1). Nur bei PLA wurde ein thermischer Abbau festgestellt. Die komplexe Viskosität verringert sich bei 220 °C nach zehn Minuten um ca. 10 %, weshalb die Verweilzeit von PLA auf max. zehn Minuten und 220 °C begrenzt wird. Zur Analyse der komplexen Viskosität in Abhängigkeit von der Winkelgeschwindigkeit und der Temperatur werden Messungen mittels des sog. Frequenz-Sweep im Winkelgeschwindigkeitsbereich zwischen 628 rad/s und minimal 0,001 rad/s durchgeführt. Die minimal messbare Winkelgeschwindigkeit wird in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Kunststoff angepasst, sodass kein thermischer Abbau über die Messzeit auftritt und die Nullviskosität erfasst werden kann (vgl. Bild 27).

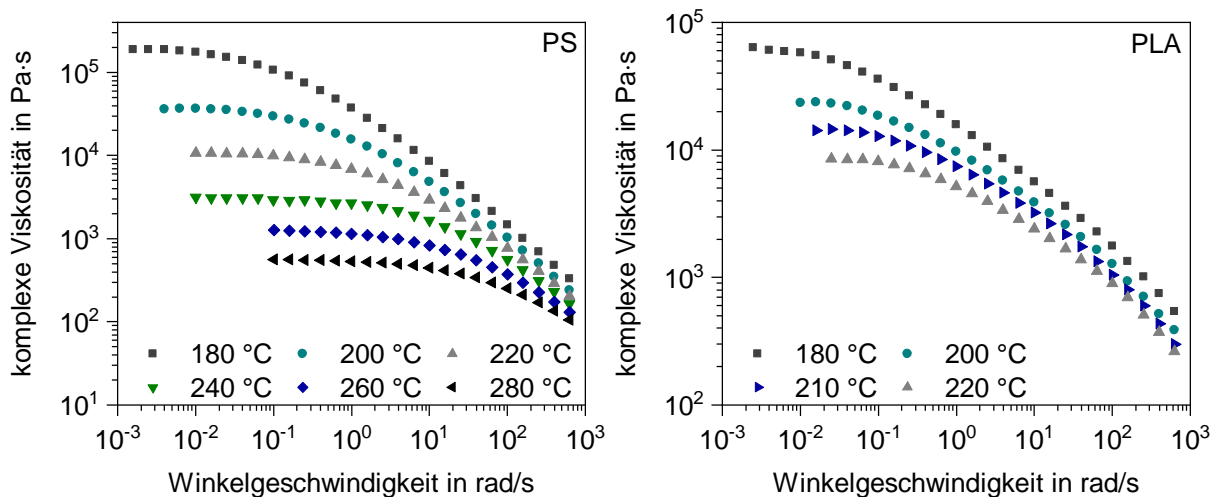


Bild 27: Gegenüberstellung der komplexen Viskosität von PS und PLA

Die rotationsrheometrischen Messdaten werden zur Ermittlung der linear-viskoelastischen Gedächtnisfunktion des MSF-Modells (vgl. Gl. 2.39) und in Kombination mit den Messungen am Kapillarrheometer zur Überprüfung und Validierung der Cox-Merz-Regel (vgl. Kapitel 2.3.1), der Inline-Viskositätsmessungen im Spritzgießprozess sowie der Superpositionsprinzipien (vgl. Kapitel 4.3) benötigt.

Scherrheologische Messungen am Kapillarrheometer

Zur Analyse des Fließverhaltens bei hohen Schergeschwindigkeiten wird der scheinbare Schergeschwindigkeitsbereich von jeweils 10 s^{-1} bis 3.000 s^{-1} für PS und bis 2.000 s^{-1} für PLA am Kapillarrheometer des Typs RG50 der Firma Göttfert GmbH, Buchen, Deutschland, mit einer Flachschrützdüse (Breite 10 mm, Höhe 1 mm und effektiven Länge 50 mm) analysiert. Dabei wurden dieselben Temperaturen, wie im Rotationsrheometer gewählt (vgl. Bild 27). Der gemessene scheinbare Scherviskositätsverlauf wird mittels der Weissenberg-Rabinowitsch-Korrektur (vgl. Gl.

2.18) in wahre Werte überführt. So ist ein Vergleich mit den Inline-Viskositäts- und Rotationsrheometermessungen möglich, wodurch die Cox-Merz-Regel, die Inline-Viskositätsmessungen und die Superpositionsprinzipien validiert werden können.

Dehnrheologische Messungen am Sentmanat Extensional Rheometer (SER)

Die transiente und uniaxiale Dehnaviskosität wird mit dem SER-Messaufbau (vgl. Kapitel 2.3.3) der Firma TA Instruments, New Castle, USA, im Rotationsrheometer charakterisiert. Dazu werden Prüfkörper (Länge 18 mm, Dicke 0,7 mm und Breite 10 mm) mit der Plattenpresse des Typs 200 E der Firma COLLIN Lab & Pilot Solutions GmbH, Maitenbeth, Deutschland, hergestellt (vgl. Anhang B2).

Zur Charakterisierung der transienten und uniaxialen Dehnaviskosität wird der sog. Dehnspanversuch angewandt. Dieser ist in Bild 28 für vier exemplarische Hencky-Dehnungen dargestellt. Dazu wird die Spannungszunahme in Abhängigkeit von der ansteigenden Hencky-Dehnung und somit der zunehmenden Zeit unter einer konstanten Temperatur und Dehngeschwindigkeit gemessen.

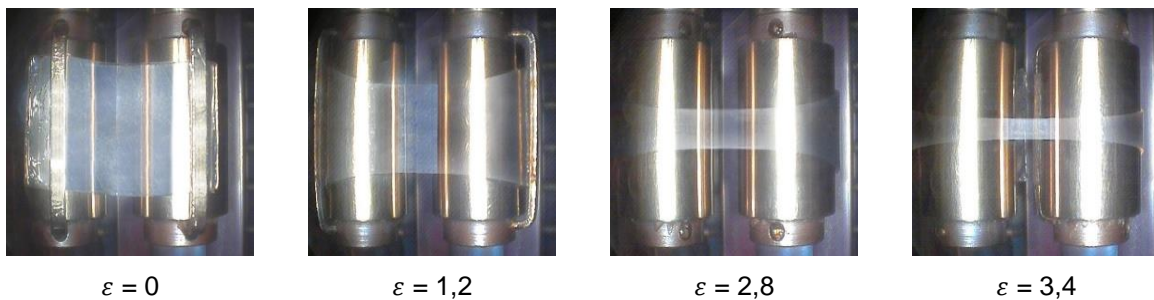


Bild 28: Ablauf der SER-Messung am Beispiel von PLA bei 180 °C und bei 0,1 s⁻¹

Vor jeder Messung wird eine homogene Temperaturverteilung innerhalb des Prüfkörpers und somit eine isotherme Prüfbedingung innerhalb des Ofens des Rotationsrheometers sichergestellt. Dazu muss die Temperatur am Prüfkörper über 10 s im Bereich $T_{set} \pm 0,2$ K liegen. Anschließend wird die sog. „Soak Time“ über 60 s abgewartet. Zudem muss ein möglichst spannungsfreier Prüfkörper vorliegen. Hierzu wird ein Relaxationsversuch mit einer Dehngeschwindigkeit von 0,01 s⁻¹ und einer Relaxationszeit von 10 s durchgeführt. Anschließend startet die transiente und uniaxiale Messung bei den gewählten Prüfbedingungen (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1: SER-Prüfbedingungen von PS und PLA

	PS	PLA
Messtemperatur in °C	180, 200, 220, 240	180, 200, 220
Dehngeschwindigkeit in s ⁻¹	0,01 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12	
Hencky-Dehnung	0 bis maximal 3,8	

Zur Berechnung des transienten und uniaxialen Dehnavisositätsverlaufs muss die Querschnittsfläche des Prüfkörpers aufgrund dessen thermischer Ausdehnung gemäß Gl. 2.36 korrigiert werden. Die hierzu benötigten Festkörper- und Schmelzedichten finden sich in Tabelle 11 des Anhangs B3.

Anhand der SER-Messdaten erfolgt die Bestimmung des zeitabhängigen nichtlinearen Deformationsmaßes des MSF-Modells sowie die transiente und uniaxiale Kalibrierung der nichtlinearen MSF-Modellparameter in Abhängigkeit von der Temperatur, der Dehngeschwindigkeit und der Zeit. Zudem wird mit den SER-Messdaten die Übertragbarkeit der unter einer Scherdeformation ermittelten Superpositionsprinzipien auf eine Dehndeformation und deren Kopplung mit dem MSF-Modell bewiesen.

4.1.3 Charakterisierung des strukturellen Aufbaus des modifizierten PLA

Das zahlen- (M_n) und gewichtsgemittelte Molekulargewicht (M_w) in Tabelle 2 wurde mithilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) [1] des Typs Aligent 1260 der Firma Aligent Technologies Deutschland GmbH, Waldbronn, Deutschland, analysiert.

Tabelle 2: GPC-Analyse der verwendeten Kunststoffe

	M_w in g/mol	M_n in g/mol	Polydispersität (M_w/M_n)
PS	306.000	122.000	2,50
Unmodifiziertes PLA	225.000	127.000	1,77
Modifiziertes PLA	316.000	140.000	2,26

Als Eluent wurde Chloroform bei 30 °C und PS als Mess- und Kalibrierstandard verwendet. Mithilfe des PSS SeCurtiy 1260 Differentialdetektors der Firma PSS, Mainz, Deutschland, wurden die absoluten Molekulargewichte ermittelt. Da PS zur Kalibrierung verwendet wurde, handelt es sich um PS-äquivalente Molekulargewichte und somit bei PLA um relative Molekulargewichte. Dennoch ist in Tabelle 2 zu erkennen, dass das relative zahlengemittelte Molekulargewicht des mod. PLA leicht erhöht ist im Vergleich zum unmod. PLA, wohingegen das gewichtsgemittelte Molekulargewicht des mod. PLA deutlich erhöht ist. Somit wurde durch die Modifikation die mittlere Kettenanzahl geringfügig verändert, wohingegen die Kettenlänge und die Verzweigungen der Hauptkette das gewichtsgemittelte Molekulargewicht deutlich erhöhen. Dies zeigt sich ebenso durch die erhöhte Polydispersität des modifizierten gegenüber des unmodifizierten PLA.

Die Analyse der Speicher- und Verlustmoduln (vgl. Bild 29, links) zeigt, dass das mod. PLA einen erhöhten Speichermodul gegenüber dem unmod. PLA und dadurch ein erhöhtes elastisches Deformationsverhalten aufweist, wodurch auf verzweigte

Polymerketten geschlossen werden kann [57]. Dies wird ebenso durch das uniaxiale Trouton-Verhältnis ($3 \cdot \eta$) und durch die SER-Messungen in Bild 29 (rechts) bestätigt. Dabei ist die Scherviskosität bei geringen Schergeschwindigkeiten und somit das Trouton-Verhältnis bei langen Zeiten des mod. PLA deutlich erhöht gegenüber dem unmod. PLA. Darüber hinaus zeigen die SER-Messungen des mod. PLA bei den exemplarischen Dehngeschwindigkeiten 1 s^{-1} und 12 s^{-1} und hohen Hencky-Dehnungen bzw. langen Zeiten ein dehnverfestigendes Fließverhalten, welches bei dem unmod. PLA nicht zu erkennen ist. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird lediglich das mod. PLA neben PS betrachtet und zur Vereinfachung mit PLA abgekürzt.

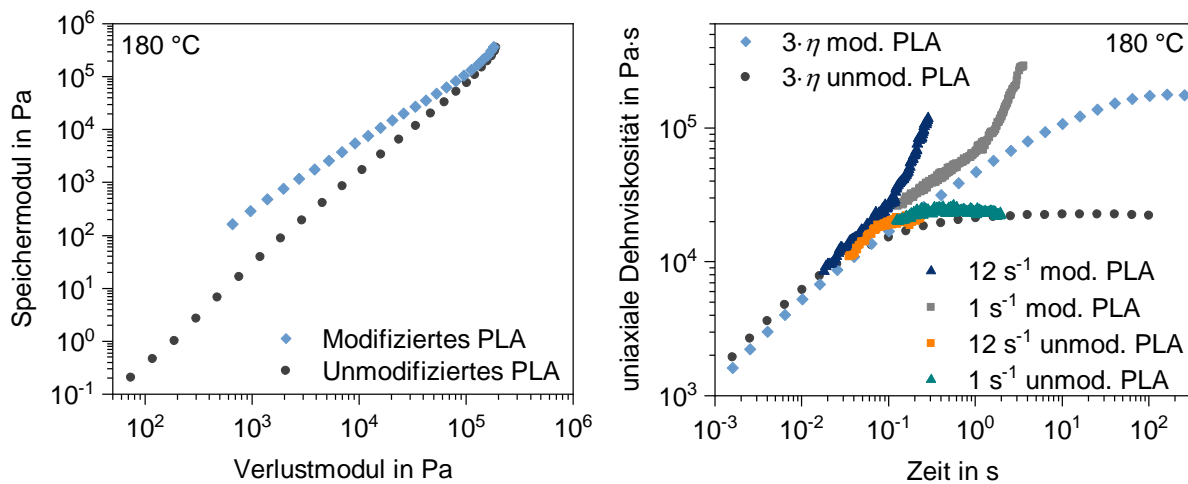


Bild 29: Charakterisierung der Modifikation von PLA

4.2 Methode zur Inline-Charakterisierung des initialen Expansions- und Blasenwachstumsverhaltens beim Schäumen

4.2.1 Versuchsaufbau zur visuellen Beobachtung und Inline-Charakterisierung des initialen Expansionsverhaltens des Treibmittels

Der verwendete Versuchsaufbau der Unterwassergranulierung zur visuellen Inline-Beobachtung des initialen, hochdynamischen und transienten Expansions- und Blasenwachstumsverhaltens im realen Verarbeitungsprozess ist in Bild 30 dargestellt. Der Unterwassergranulierungsprozess bietet sich hierfür besonders an, da über eine modifizierte Wasserbox ein direkter visueller Zugang zum Düsenaustritt bzw. zu den Bohrungen auf der Lochplatte des vorgeschalteten Extrusionsprozesses geschaffen wurde. Zudem kann das initiale Expansionsverhalten des Treibmittels in der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze innerhalb der Wasserbox ohne den Einfluss eines Gegendrucks (ca. 1 bar Wasserdruck) und bei nahezu isothermen Bedingungen innerhalb des Granulats visuell beobachtet und inline charakterisiert werden. Dabei nimmt die kalorische Mitteltemperatur im Granulat während der Granulierung (Schnittzeit ca. 6,7 ms) im Mittel um lediglich 4,1 K ab (vgl. Tabelle 13 des Anhangs B5). Werden darüber hinaus die Prozessbedingungen der Granulierung konstant

gehalten, kann der Einfluss der Extrusionsbedingungen (Temperatur, Druck und Treibmittelbeladung) auf das initialen Expansions- und Blasenwachstumsverhalten analysiert und zwischen verschiedenen Kunststoffen verglichen werden.

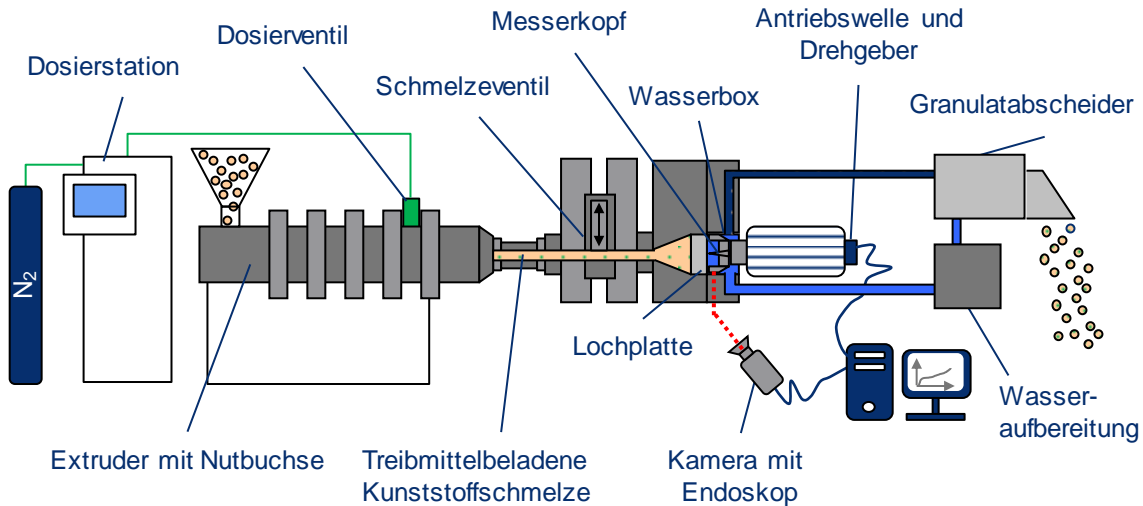


Bild 30: Aufbau der Unterwassergranulierung für die Schäumversuche

Zur Verarbeitung der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze wird ein Einschneckenextruder $\varnothing 60 \times 30D$ mit einer Nutbuchse der Firma Göttfert GmbH, Buchen, Deutschland, verwendet. Der gasförmige Stickstoff (N_2) wird mithilfe des Gasdosiersystems DSD 500 der Firma Linde GmbH, Pullach, Deutschland, in die Kunststoffschmelze massenstromgeregelt injiziert. Zwischen dem Extruder und der Unterwassergranulierungsanlage des Typs Sphero 70 der Firma Maag Deutschland GmbH, Xanten, Deutschland, ist ein Schmelzeventil mit Bypass zum Anfahren des Unterwassergranulierungsprozesses zwischengeschaltet. Die treibmittelbeladene Kunststoffschmelze wird durch eine Lochplatte in die Wasserbox extrudiert und von den auf der Lochplatte rotierenden Messern abgeschnitten. Aufgrund des Druckabfalls beim Durchströmen der Lochplatte, vom Extrusionsdruck (vgl. Anhang B6) bis auf den Umgebungsdruck in der Wasserbox (ca. 1 bar), wird die Nukleierung der Blasen initiiert. Die nukleierten Blasen wachsen anschließend während der Granulierung an, wodurch das initiale Expansionsverhalten aufgrund der Prozessbedingungen direkt nach der Nukleierung der Blasen visuell beobachtet werden kann. Letztendlich werden die expandierten Granulate über den Granulatabscheider aus dem Prozess nach ca. 4,52 s entnommen, abgeschreckt und analysiert.

Die entwickelte visuelle Inline-Beobachtungseinrichtung besteht aus der Kamera des Typs GS3-U3-23S6M-C der Firma Flir, Wilsonville, USA, einem TVA-HD-35 Objektiv der Firma Endo Industrial GmbH, Spaichingen, Deutschland, und einem starren 8 mm Endoskop der Firma Karl Storz, Tuttlingen, Deutschland. Zur Ansteuerung, Triggerung der Kamera und Datenerfassung wurde ein Regel- und Datenerfassungsprogramm mit

der Software LabView 2019 der Firma National Instruments, Austin, USA, entwickelt. Zur Triggerung der Kamera wird die Winkelposition der Messerwelle und somit der Messer im Bezug zur beobachteten Bohrung auf der Lochplatte (vgl. Bild 31) mit dem Inkremental-Drehgeber des Typs BHG 1P.05A16384-E2-A der Firma Baumer, Frauenfeld, Schweiz, erfasst. Die Impulse des Inkremental-Drehgebers je Winkelschritt werden durch die Multifunktionszählerkarte APCIE-1711 der Firma ADDI-DATA GmbH, Rheinmünster, Deutschland, verarbeitet. Hierdurch kann zu jeder beliebigen Winkelposition der Messerwelle und somit der Messer zur beobachteten Bohrung auf der Lochplatte ein Bild aufgenommen werden. Somit kann der gesamte Granulatbildungsprozess und daher das initiale Expansions- und Blasenwachstumsverhalten zu jedem Zeitpunkt inline beobachtet und analysiert werden.

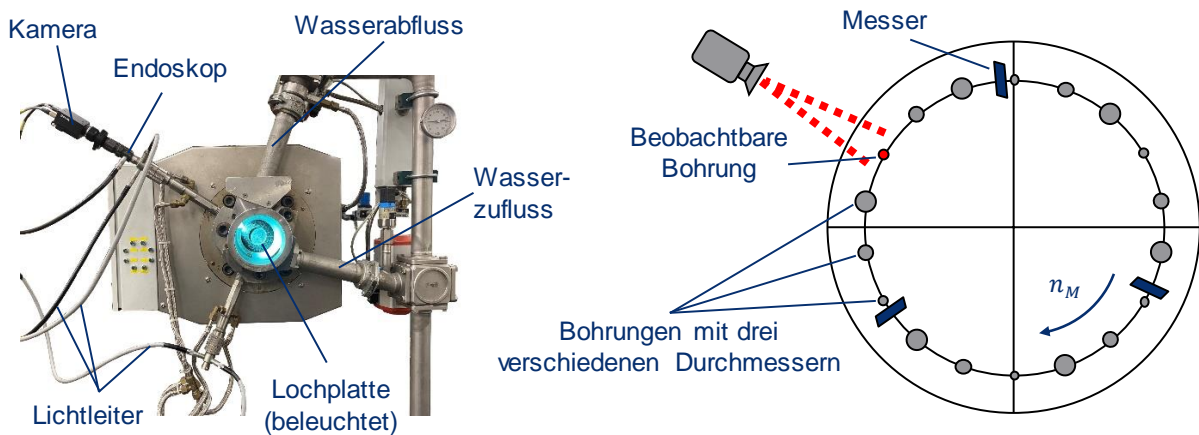


Bild 31: Darstellung der modifizierten Wasserbox und Aufbau der Lochplatte nach [20]

Die Lochplatte weist insgesamt 18 Bohrungen (vgl. Bild 31, rechts) mit drei Durchmessern (2,3 mm, 2,7 mm und 3,1 mm) auf, welche jeweils durch Passstifte einzeln verschlossen oder geöffnet werden können.

Aufgrund der Auflösung und Analyse von 65.536 Winkelimpulsen pro Umdrehung der Messerwelle, kann eine max. Winkelauflösung von ca. $0,005^\circ$ mit dem entwickelten System erreicht werden. Wichtig zu beachten ist, dass pro Umdrehung genau ein Bild zu einer Winkelposition aufgenommen wird. Nach einer vollständigen Umdrehung der Messerwelle wird der Zähler gelöscht und es wird somit ein neues im Schnittprozess befindliches Granulat zur selben oder zu einer weiteren Winkelposition beobachtet. Es wird dabei davon ausgegangen, dass sich die Granulatbildung im stationären Zustand befindet, wodurch der Schneidvorgang bei jeder Umdrehung identisch verläuft.

4.2.2 Prozessparameter und Versuchsplan

Zur Inline-Charakterisierung des initialen Expansions- und Blasenwachstumsverhaltens von N_2 in PS und in PLA sowie zu dessen Vergleich zwischen PS und PLA müssen gleichbleibende Prozessbedingungen in der Unterwassergranulierung bei

allen Versuchen vorherrschen. Nur so kann der Einfluss der Extrusionsbedingungen hinsichtlich des initialen Expansions- und Blasenwachstumsverhaltens beurteilt werden. Die Prozessbedingungen der Unterwassergranulierung wurden in Vorversuchen ermittelt und sind nachfolgend beschrieben.

Bei allen Versuchen ist lediglich eine Bohrung mit 2,3 mm Durchmesser auf der Lochplatte zur visuellen Inline-Beobachtung geöffnet (vgl. Bild 31, rechts). Dadurch kann verhindert werden, dass einzelne nicht beobachtbare Bohrungen (außerhalb des Sichtfelds des Beobachtungssystems) einfrieren und somit der Massendurchsatz der verbleibenden Bohrungen variiert. Dies würde die bildtechnische Auswertung der projizierten Fläche des austretenden Volumens aus der Bohrung im Zeitbereich zwischen zwei Schnitten erheblich verfälschen. Außerdem werden drei Messer und eine Messerdrehzahl von 3.000 min^{-1} verwendet. Hierdurch ist eine relativ lange Beobachtungszeit bei gleichzeitig realen Granulierungsbedingungen gegeben. Die Wassertemperatur wird konstant auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einem Wasservolumenstrom von $25 \text{ m}^3/\text{h}$ gehalten. Die Lochplattentemperatur wird konstant auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten, damit ein lokales Einfrieren der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze am Bohrungsaustritt aufgrund der Wassertemperatur vermieden werden kann.

Die Schneckendrehzahl des Extruders wurde auf 30 min^{-1} und die Extrusionstemperaturen auf $220 \text{ }^\circ\text{C}$ und $240 \text{ }^\circ\text{C}$ für PS sowie auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$ und $220 \text{ }^\circ\text{C}$ für PLA festgelegt. Bei diesen Prozessbedingungen konnte kein lokales Einfrieren der visuell beobachteten Bohrung festgestellt werden. Bei Temperaturen unterhalb von $220 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte bei PS ein lokales und wiederkehrendes Einfrieren der Bohrung beobachtet werden. Eine höhere Temperatur als $220 \text{ }^\circ\text{C}$ ist aufgrund des thermischen Abbaus bei PLA nicht zielführend. Die gewählte Lochplattentemperatur von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ stellt hier eine Ausnahme dar, da die Verweilzeit in der Lochplatte mit $5,01 \text{ ms}$ (berechnet nach [39]) bei PLA sehr gering ist und kein lokales Einfrieren der Bohrung bewirkt. Die Verweilzeit im Extruder bei einer Schneckendrehzahl von 30 min^{-1} liegt bei PS bei ca. 89 s und bei PLA bei ca. 71 s . Somit kann weiterhin davon ausgegangen werden, dass kein thermischer Abbau bei PS und PLA während der Extrusion auftritt (vgl. Bild 76 des Anhangs B1). Aufgrund der konstanten Schneckendrehzahl wird außerdem sichergestellt, dass beide Kunststoffe während der Extrusion gleichbleibend auf Scherung belastet werden. Dadurch ist ein direkter Vergleich eines jeden Kunststoffs über dessen Prozessparametervariation hinweg gegeben, wie auch zusätzlich zwischen den Werkstoffen PS und PLA bei $220 \text{ }^\circ\text{C}$.

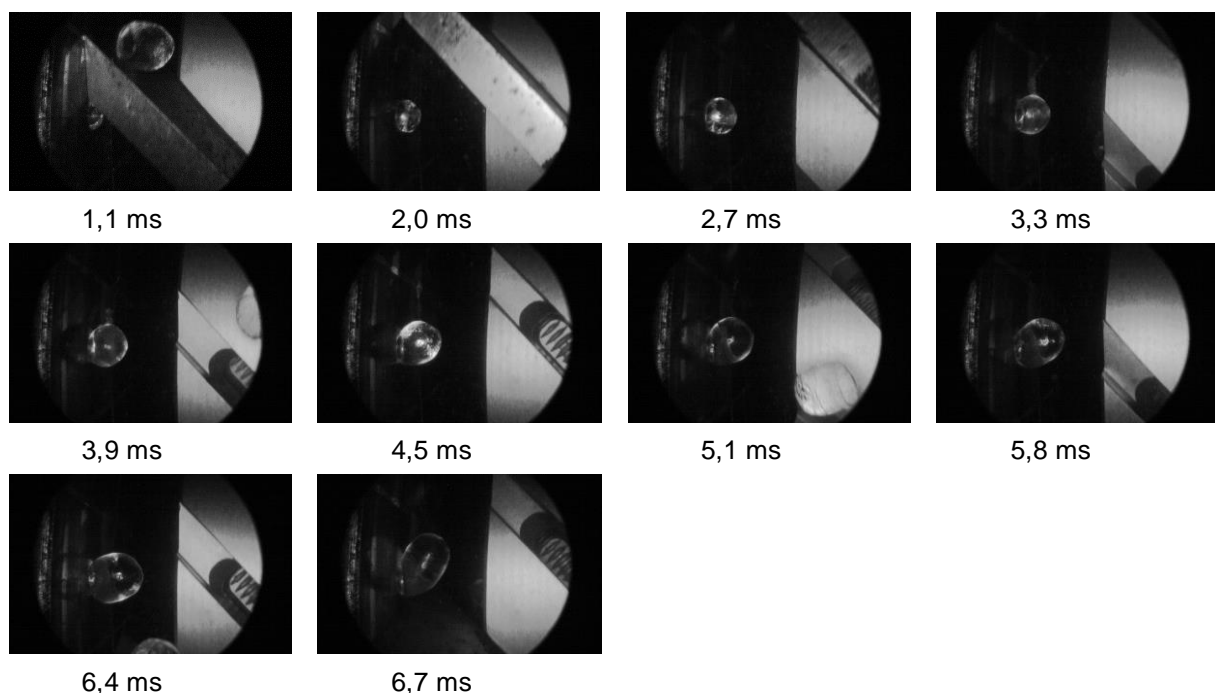
Aufgrund der konstanten Schneckendrehzahl und der daraus resultierenden Massendurchsätze (vgl. Tabelle 3) muss der Dosiermassenstrom des in die Kunststoffschmelze injizierten Stickstoffs zwischen den Versuchen mit PS und PLA angepasst werden, um vergleichbare N_2 -Konzentrationen zu erlangen.

Tabelle 3: Massenverhältnisse der Extrusionsversuche mit treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen

	Massendurchsatz Extruder in kg/h bei 30 min ⁻¹	Dosiermassenstrom N ₂ in kg/h	Massenanteil Treibmittel in M.-% N ₂
PS	29,8	0,0 ; 0,07 und 0,1	0,0 ; 0,23 und 0,33
PLA	35,7	0,0 ; 0,08 und 0,12	0,0 ; 0,22 und 0,34

Höhere Dosiermengen sind aufgrund von Löslichkeitsproblemen, welche als Gasstöße in der Wasserbox auftraten, nicht möglich. Aufgrund des Regelbereichs und der Regelgenauigkeit der Dosierstation stellt sich eine maximale Abweichung von ca. 0,01 M.-% N₂ zwischen den Versuchen mit PS und PLA bei einer vergleichbaren Treibmittelkonzentration ein. Hierdurch ist ein direkter Vergleich des Expansions- und Blasenwachstumsverhalten bei einer nahezu konstanten Treibmittelkonzentration zwischen den Versuchen mit PS und PLA möglich. Zur Sensibilitätsanalyse der visuellen Inline-Beobachtungsmethode wird bei PS ein zusätzlicher Dosiermassenstrom von 0,08 kg/h N₂ (0,27 M.-% N₂) bei 240 °C analysiert.

Anhand der gewählten Prozessbedingungen im Unterwassergranulierungsprozess ist für alle Versuche eine visuelle Inline-Beobachtung zu den Beobachtungszeiten, wie exemplarisch in Bild 32 für PS dargestellt, gegeben. Zum Beobachtungszeitpunkt 1,1 ms nach dem Düsenaustritt der Kunststoffschmelze gibt das Messer die Bohrung frei, wobei das alte, abgeschnittene Granulat noch am Messer anliegt. Zum Beobachtungszeitpunkt 6,7 ms ist das Granulat kurz vor dem Abschnitt und wird aufgrund des nahenden Messers deformiert.

Bild 32: Bilder zwischen zwei Schnitten in der UWG von PS bei 220 °C und 0 M.-% N₂ [20]

Die Wiederholgenauigkeit und Aussagekraft der visuellen Inline-Beobachtung ist dadurch gegeben, dass je Versuch und zu jedem Beobachtungszeitpunkt (von 1,1 ms bis 6,7 ms) jeweils 30 Bilder aufgenommen bzw. nach der Granulierung (nach 4,52 s) 30 exemplarisch aufgeschäumte Granulate entnommen und analysiert werden. Somit werden zu jedem Zeitpunkt der Beobachtung jeweils 30 verschiedene wachsende Granulate, wie zuvor in Kapitel 4.2.1 erläutert, beobachtet und analysiert. Die späteren Auswertungen zu jedem Beobachtungszeitpunkt stellen daher einen Mittelwert aus jeweils 30 Einzelanalysen zu jedem Beobachtungszeitpunkt dar (vgl. Anhang B7).

Durch die gewählten Prozessparameter kann letztendlich sichergestellt werden, dass die visuelle Inline-Beobachtung des initialen Expansions- und Blasenwachstumsverhaltens wenige Millisekunden nach der Nukleierung erfolgt. Dies begründet sich in der Verweilzeit beim Durchströmen der Bohrung, welche bei ca. 4,97 ms für PS und ca. 5,01 ms für PLA liegt. Bedingt durch den Druckabfall vom Extrusionsdruck (vgl. Anhang B6) auf den Umgebungsdruck von ca. 1 bar in der Wasserbox muss die Nukleierung während des Durchströmens der Bohrung stattfinden. Die visuelle Inline-Beobachtung erfolgt somit wenige Millisekunden nach der Nukleierung, wodurch eine reproduzierbare und initiale Beschreibung des Expansions-, Blasenwachstums- und Dehndeformationsverhaltens gegeben ist.

4.2.3 Methoden zur Analyse des initialen Blasenwachstums- und Dehndeformationsverhaltens während der Expansion des Treibmittels

In diesem Kapitel werden die Methoden zur bildtechnischen Analyse der mit der visuellen Inline-Beobachtungsmethode aufgenommenen Bilder während der Granulatbildung und der Expansion des Treibmittels in der Kunststoffschmelze dargestellt. Darüber hinaus werden die Methoden zur Untersuchung des Stickstoffvolumens, der Dichte, der mittleren Blasenanzahl und der mittleren Blasengröße der geschäumten Granulate nach der Entnahme aus dem Unterwassergranulierungsprozess erläutert. Anhand der dargestellten Methoden ist es letztendlich möglich das Expansions- und Dehndeformationsverhalten sowie das mittlere initiale Blasenwachstumsverhalten zu ermitteln.

Bildtechnische Analyse der aufgenommenen Bilder während der Granulierung

Zur Auswertung der projizierten Fläche der mittels der visuellen Inline-Beobachtungsmethode während der Granulatbildung im Zeitbereich von 1,1 ms bis 6,7 ms aufgenommenen Bilder, wie in Bild 32 exemplarisch dargestellt, wird die Bildverarbeitungs- und Bildanalysesoftware Fiji ImageJ verwendet. Hierzu wird eine Kalibrierung zur Umrechnung der Bildinformation von Pixel in Millimeter für das verwendete Beobachtungssystem benötigt (vgl. Anhang B8). Die bildtechnisch ausgewertete projizierte Fläche $A_{proj}(t)$ des aus der Bohrung austretenden Volumens

$V(t)$ im Zeitbereich von 1,1 ms bis 6,7 ms wird in eine idealisierte Kreisfläche bzw. einen korrelierenden projizierten Kreisradius $r_{proj}(t)$ überführt, wie in Gl. 4.1 und Bild 33 dargestellt.

$$A_{proj}(t) = \pi \cdot r_{proj}^2(t) \quad \text{Gl. 4.1} \quad V(t) = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{proj}^3(t) \quad \text{Gl. 4.2}$$

Das entsprechende Volumen zu jedem Beobachtungszeitpunkt eines jeden Versuchs wird als Kugelvolumen $V(t)$ nach Gl. 4.2 beschrieben. Die Annahme der Kugelförmigkeit wurde ebenfalls von Geiger und Grünschloss [18] sowie Kast et al. [19] bei der Analyse der Granulatbildung von unbeladenen Kunststoffschmelzen verwendet. Zur Annahme eines Ellipsoids wird zwingend die Information einer dritten Raumrichtung benötigt, welche jedoch nicht durch die Inline-Beobachtung mit nur einer Kamera gegeben ist.

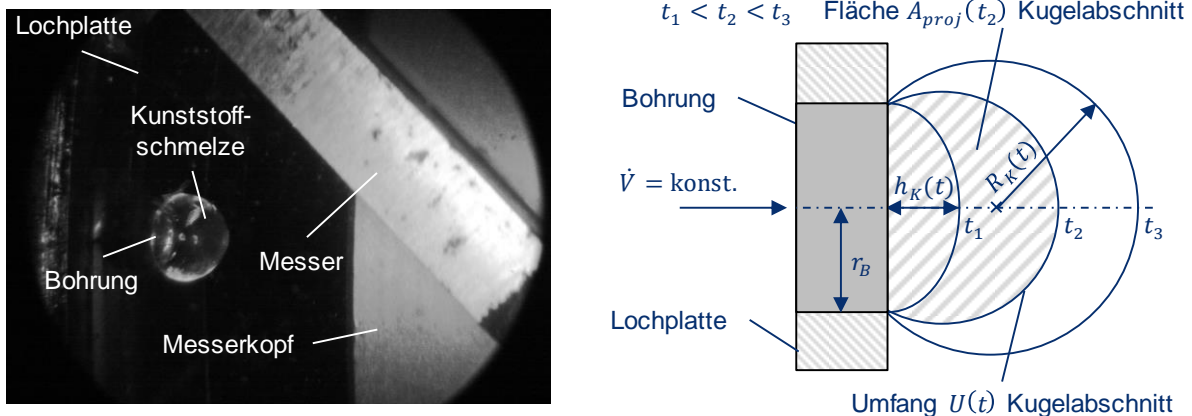


Bild 33: Austretendes Volumen aus der Bohrung auf der Lochplatte zu einem exemplarischen Zeitpunkt (links) und dessen schematische Darstellung zu verschiedenen Zeitpunkten (rechts)

Aus den Versuchen mit und ohne Treibmittel bei ansonsten gleichbleibenden Prozessbedingungen und der vorgestellten Volumenauswertung zu jedem Beobachtungszeitpunkt können, wie in Kapitel 3.1 und Gl. 3.2 dargestellt, die Volumenanteile der Kunststoffschmelze $V_K(t)$, der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze $V_{K+N_2}(t)$ und des expandierten Treibmittels $V_{N_2}(t)$ berechnet werden. Anhand des Volumenanteils des expandierten Treibmittels $V_{N_2}(t)$ kann somit ganzheitlich auf das Expansionsverhalten des Treibmittels in der jeweiligen Kunststoffschmelze (PS oder PLA) über die Zeit in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen geschlossen werden.

Die während der Unterwassergranulierung vorherrschende Hencky-Dehnung (vgl. Kapitel 3.1) in der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze $\varepsilon_{K+N_2}(t)$ bzw. in der unbeladenen Kunststoffschmelze $\varepsilon_K(t)$ wird in Abhängigkeit von der Zeit, den Prozessbedingungen und dem verwendeten Kunststoff zu jedem Beobachtungszeitpunkt gemäß Gl. 3.4 ermittelt. Hierzu wird der Umfang des

Kugelabschnitts $U(t)$ zu jedem Beobachtungszeitpunkt aus den aufgenommenen Bildern während der Unterwassergranulierung ausgewertet (vgl. Bild 33, rechts). Dazu wird nach Gl. 4.3 die Höhe des Kugelabschnitts $h_K(t)$ aus dem Volumen der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze $V_{K+N_2}(t)$ bzw. dem Volumen der unbeladenen Kunststoffschmelze $V_K(t)$ während der Unterwassergranulierung und dem Radius der visuell beobachteten Bohrung r_B berechnet.

$$h_K^3(t) + 3 \cdot r_B^2 \cdot h_K(t) - \frac{6 \cdot V(t)}{\pi} = 0 \quad \text{Gl. 4.3}$$

Die kubische Gl. 4.3 kann mit der Formel nach Cardano nach Gl. 4.4 gelöst werden.

$$h_K(t) = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V(t)}{\pi} + \sqrt{\frac{9 \cdot V^2(t)}{\pi^2} + r_B^6}} + \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V(t)}{\pi} - \sqrt{\frac{9 \cdot V^2(t)}{\pi^2} + r_B^6}} \quad \text{Gl. 4.4}$$

Mithilfe der Höhe des Kugelabschnitts $h_K(t)$ und dem Radius der visuell beobachteten Bohrung r_B auf der Lochplatte kann der Radius des Kugelabschnitts $R_K(t)$ zu jedem Beobachtungszeitpunkt (vgl. Bild 33, rechts) nach Gl. 4.5 berechnet werden.

$$R_K(t) = \frac{h_K^2(t) + r_B^2}{2 \cdot h_K(t)} \quad \text{Gl. 4.5}$$

Der Umfang $U(t)$ des Kugelabschnitts zu jedem Beobachtungszeitpunkt wird nach Gl. 4.6 in Abhängigkeit von der Zeit, den Prozessbedingungen und vom verwendeten Kunststoff berechnet.

$$U(t) = 2 \cdot R_K(t) \cdot \left(\pi - \arcsin\left(\frac{r_B}{R_K(t)}\right) \right) \quad \text{Gl. 4.6}$$

Dabei wird der Teil der Bohrung vom Umfang des Kugelabschnitts abgezogen, sodass als Umfang nur derjenige Abschnitt ab dem Bohrungsaustritt berechnet wird. Hierdurch kann nach Kapitel 3.1 und mit Gl. 3.4 sowie Gl. 3.5 die am Blasenrand vorherrschende Hencky-Dehnung und Dehngeschwindigkeit aufgrund der Expansion des Treibmittels in der Kunststoffschmelze in Abhängigkeit von der Zeit, von den Prozessbedingungen und vom verwendeten Kunststoff inline charakterisiert werden.

Es muss beachtet werden, dass die Strangaufweitung einen Einfluss auf das vorherrschende Dehndeformationsverhalten aufweist [152]. Durch die Analyse des Umfangs $U(t)$ des Kugelabschnitts zu jedem Zeitpunkt eines jeden Versuchs mit und ohne Treibmittel wird der Einfluss der Strangaufweitung automatisch mitbeachtet.

Bildtechnische Untersuchung der ungeschäumten und geschäumten Granulate

Die ungeschäumten und geschäumten Granulate werden nach der Granulierung zum Beobachtungszeitpunkt 4.520 ms aus dem Unterwassergranulierungsprozess

entnommen, abgeschreckt und die projizierte Granulatfläche durch hochauflösende Scans untersucht. Dazu werden je Versuch 30 Granulate und ein Glastarget mit 20 mm x 20 mm mithilfe des Scanners des Typs V850 Pro der Firma Epson, Suwa, Japan, mit 2.400 dpi als 8-bit Graustufenbild gescannt. Die Auswertung der projizierten Granulatfläche erfolgt anhand der Bildanalysesoftware Fiji ImageJ. Mithilfe des Glastargets wird von Pixel in Millimeter umgerechnet. Wird zudem die projizierte Granulatfläche in eine Kreisfläche überführt und somit der Kugelumfang analysiert, kann die Hencky-Dehnung nach Gl. 3.4 zum Zeitpunkt 4.520 ms berechnet werden.

Neben der Hencky-Dehnung wird durch die Analyse des Kugelvolumens der ungeschäumten $V_K(t)$ und geschäumten $V_{K+N_2}(t)$ Granulate zum Zeitpunkt 4.520 ms bei ansonsten gleichbleibenden Prozessbedingungen nach Gl. 3.2 das Gasvolumen $V_{N_2}(t)$ und somit das gesamte Expansionsvermögen des Treibmittels berechnet. Mit der Dichte des Kunststoffes (vgl. Tabelle 11 des Anhangs B3) und der Dichte von Stickstoff bei Raumtemperatur ($1,251 \text{ kg/m}^3$) können die Massenanteile (Kunststoff und Stickstoff) aus den Volumenanteilen berechnet werden. Anhand des Verhältnisses der berechneten Massenanteile und dem aus den Scans ermittelten Volumen des geschäumten Granulats $V_{K+N_2}(t)$ kann somit die Dichte des geschäumten Granulats berechnet werden. Dies dient zur Absicherung der Granulierungsversuche und der Auswertung der projizierten Kreisfläche, indem die Dichte der geschäumten Granulate mit weiteren davon unabhängigen Verfahren ermittelt und verglichen wird.

Gravimetrische Analyse der geschäumten Granulate

Zur Validierung der UWG-Versuche und der volumetrischen Auswertung anhand der projizierten Fläche der geschäumten und ungeschäumten Granulate, wird die Dichte der geschäumten Granulate ρ_{K+N_2} zusätzlich mit der hydrostatischen Auftriebsmethode bestimmt. Dazu wird die Masse der geschäumten Granulate an der Luft bei Raumtemperatur $m_{L,K+N_2}$ sowie die Auftriebskraft und somit die Masse in vollentsalztem Wasser $m_{W,K+N_2}$ mithilfe der Analysewaage des Typs A200S der Firma Sartorius, Göttingen, Deutschland, ermittelt. Die Dichte wird nach Gl. 4.7 mit der Wasserdichte ρ_W ausgewertet. Je Versuch werden zehn geschäumte Granulate hinsichtlich ihrer Dichte analysiert und ein Mittelwert gebildet.

$$\rho_{K+N_2} = \frac{m_{L,K+N_2}}{m_{L,K+N_2} - m_{W,K+N_2}} \cdot \rho_W \quad \text{Gl. 4.7}$$

Computertomographische Analyse der geschäumten Granulate

Zur ganzheitlichen Analyse der geschäumten Granulate werden CT-Messungen durchgeführt. Hierzu wird das Mikrofokussystems FF20CT der Firma YXLON International GmbH, Hamburg, Deutschland, in Kombination mit dem Detektor (Auflösung 2.146 x 1.762 Pixel) des Typs Varex 2530HE verwendet. Dabei wird die

mittlere Dichte, die Blasengröße (zahlen- und volumengemittelter Blasenradius) und die Blasenanzahl von jeweils drei geschäumten Granulaten je Versuch in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen beim Schäumen analysiert und ein Mittelwert gebildet. In Tabelle 4 sind die hierzu verwendeten Aufnahmeeinstellungen dargestellt.

Tabelle 4: Verwendete Aufnahmeeinstellungen der CT-Messungen

	Spannung	Stromstärke	Leistung	Auflösung	Projektionen
PS	70-80 kV	50 μ A	3,5-4 W	6,21 μ m	3.420 (bei vollständiger Drehung um 360°)
PLA	80 kV	35 μ A	2,8 W		

Die 3D-Rekonstruktion (vgl. Bild 34) aus den Durchstrahlungsbildern je Projektion über 360° erfolgt mithilfe der Software CERA der Firma Siemens Healthcare, Erlangen, Deutschland, auf Basis des Feldkamp-Algorithmus [163]. Zur Analyse der geschäumten Granulate wird die Visualisierungs- und Analysesoftware Amira-Avizo der Firma Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA, verwendet. Der entwickelte programmtechnische Ablauf zur Auswertung der mittleren Dichte, der Blasengröße und der Blasenanzahl kann dem Anhang B9 entnommen werden.



Bild 34: Ablauf der CT-Analyse am Beispiel eines geschäumten PLA-Granulates bei 200 °C und 0,22 M.-% N₂

Initiale Blasenwachstumsanalyse des mittleren Blasenradius

Zur Analyse des initialen Blasenwachstumsverhaltens wird der Volumenanteil des expandierten Treibmittels $V_{N_2}(t)$ zu jedem Beobachtungszeitpunkt während der Granulierung (von 1,1 ms bis 6,7 ms) und nach der Granulierung (nach 4.520 ms) mit der mittleren Blasenanzahl aus den CT-Analysen eines jeden Versuchs ins Verhältnis gesetzt. Hierzu werden die Annahmen getroffen, dass alle nukleierten Blasen kugelförmig wachsen und Koaleszenzeffekte sowie ein Zerfall von Blasen im Mittel vernachlässigt werden können. Somit kann das initiale Blasenwachstumsverhalten anhand eines mittleren und repräsentativen Blasenradius in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen beim Schäumen, der Zeit und vom verwendeten Kunststoff analysiert werden.

4.3 Methode zur Inline-Charakterisierung der Superpositionsprinzipien

Die Superpositionsprinzipien werden in dieser Arbeit aus der im physikalischen Schaumspritzgießprozess vorherrschenden Scherviskosität in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit, der Temperatur, dem Druck und der Treibmittelkonzentration ermittelt und mittels des entwickelten Modells in Kapitel 3.2 beschrieben. Zur Inline-Viskositätsmessung wird folgende am Institut für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart entwickelte zweiteilige Inline-Viskositätsmessdüse [110] mit einem rechteckigen Fließkanal, wie in Bild 35 dargestellt, verwendet.

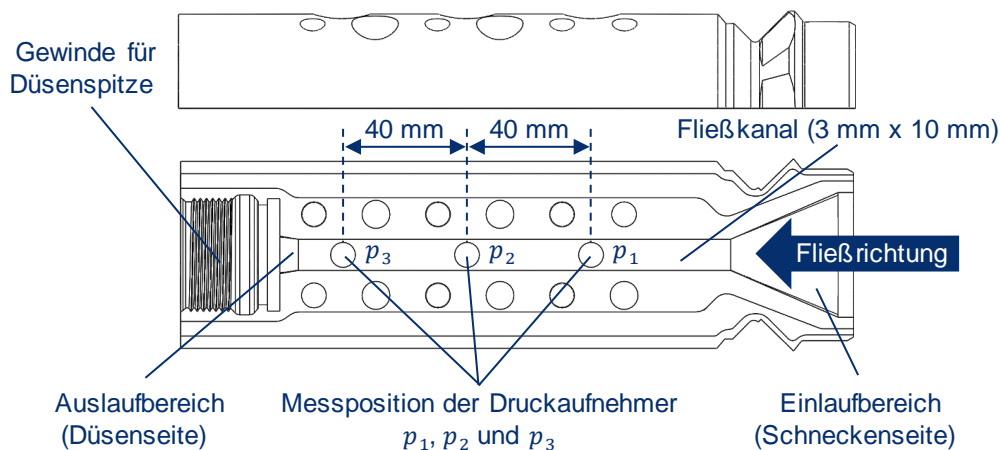


Bild 35: Darstellung der Inline-Viskositätsmessdüse nach [15, 110]

4.3.1 Versuchsaufbau zur Inline-Viskositätsmessung im Spritzgießprozess

Zur Inline-Viskositätsmessung wird der physikalische Schaumspritzgießprozess gewählt (vgl. Bild 36), da hier eine definierte Einspritzgeschwindigkeit und somit Schergeschwindigkeit in der Inline-Messdüse (vgl. Gl. 2.17) vorgegeben und mit jedem Einspritzzyklus wiederholgenau variiert werden kann. Darüber hinaus wird beim Einspritzvorgang, aufgrund der Füllung der Werkzeugkavität, der mittlere Gegendruck in der Inline-Messdüse über die Einspritzzeit kontinuierlich erhöht. Somit kann mit einem Einspritzzyklus ein weiter Druckbereich in Kombination mit der Temperatur und der Treibmittelbeladung bei einer definierten Schergeschwindigkeit analysiert werden.

Zur Versuchsdurchführung wurde die Spritzgießmaschine des Typs Allrounder 520S 1600-400 mit der Plastifizier- und Einspritzeinheit h-Injection 400 der Firma Arburg GmbH & Co. KG, Loßburg, Deutschland, mit einem Acht-Kavitäten-Zugprüfkörperwerkzeug mit Nadelverschlussdüsen und Heißkanalsystem verwendet. Dabei ist die Art der Kavität für die Versuche irrelevant, jedoch wird wegen der Treibmittelbeladung und des hohen Drucks im System eine Nadelverschlussdüse benötigt. Aufgrund der verwendeten Inline-Viskositätsmessdüse und deren Länge ist eine Nadelverschlussdüse auf der Aggregatseite allerdings nicht möglich. Der

gasförmige Stickstoff wird mit dem Gasinjektionssystem des Typs MuCell T-200 der Firma Trexel Inc., Wilmington, USA, in die Kunststoffschmelze massenstromgeregelt injiziert. Beim Durchströmen der Inline-Viskositätsmessdüse wird somit der Druckabfall entlang des Fließwegs zwischen drei Druckaufnehmern des Typs MDT465HXL-1/2-2M der Firma Dynisco, Franklin, USA, in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit, der Temperatur, dem Gegendruck, der Treibmittelbeladung und der Zeit erfasst. Die Drucksignale werden alle 0,001 s durch die Messbox des Typs NI USB-6255 und der Software LabView 2019 der Firma National Instruments, Austin, USA, ermittelt.

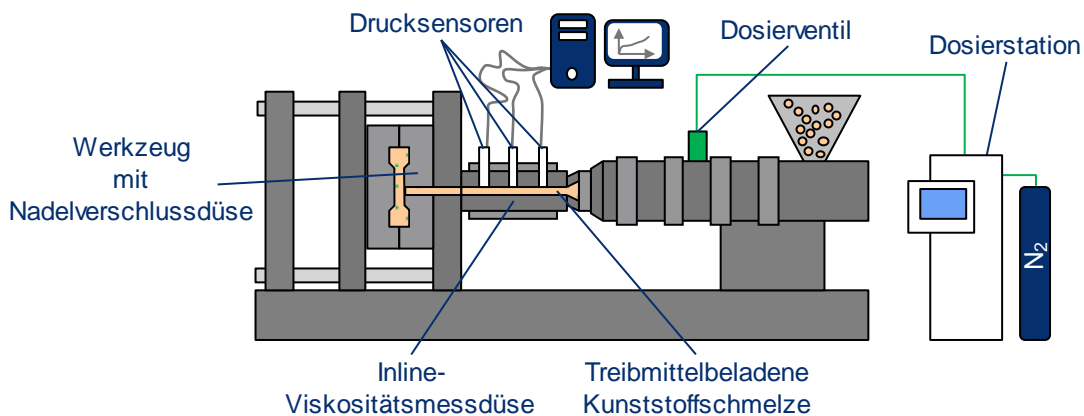


Bild 36: Versuchsaufbau zur Inline-Viskositätsmessung im Schaumspritzgießprozess

4.3.2 Prozessparameter und Versuchsplan

Die treibmittelbeladenen Spritzgießversuche wurden als vollfaktorieller Versuchsplan mit den Prozessparametern in Tabelle 5 durchgeführt. Treibmittelkonzentrationen oberhalb von 0,5 M.-% N₂ waren aufgrund von Dosierschwankungen nicht möglich.

Tabelle 5: Prozessparameter der Spritzgießversuche zur Inline-Viskositätsmessung

	Temperatur in °C	N ₂ in M.-%	Einspritzgeschwindigkeit in cm ³ /s
PS	240, 260, 280	0 ; 0,25 ; 0,5	5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 50, 80, 100, 120
PLA	200, 210, 220		5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70

Aufgrund der zweigeteilten Inline-Viskositätsmessdüse (vgl. Bild 35) wird ein maximal zulässiger Druck von 750 bar in der Inline-Messdüse gewählt. Dadurch ist die maximal zulässige Einspritzgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und der Treibmittelbeladung begrenzt. Damit ein möglichst weiter Schergeschwindigkeitsbereich durchlaufen werden kann, wurden die Temperaturen entsprechend höher gewählt. Nach den Messungen im Rotationsrheometer (vgl. Bild 76 des Anhangs B1) und der Verarbeitungsempfehlung laut den Werkstoffdatenblättern (vgl. Anhang A) tritt bei den verwendeten Temperaturen und

einer maximalen Zykluszeit von ca. 136 s bei der geringsten Einspritzgeschwindigkeit von $5 \text{ cm}^3/\text{s}$ kein thermischer Abbau auf. Zudem wird bei allen Versuchen ein konstantes Dosiervolumen von 65 cm^3 und ein Staudruck von 180 bar verwendet. Die Werkzeugtemperatur wird konstant auf $20 \text{ }^\circ\text{C}$ bei PS und $30 \text{ }^\circ\text{C}$ bei PLA gehalten.

Zusätzlich werden Spritzgießversuche ohne eine Treibmittelbeladung und ohne ein Werkzeug (kein Gegendruck) durchgeführt. Dies ist notwendig, damit die Inline-Viskositätsmessungen mit Messungen am Kapillar- und Rotationsrheometer verglichen und durch Anwendung der Cox-Merz-Regel (vgl. Kapitel 2.3.1) validiert werden können. Aufgrund des Versuchsaufbaus ohne ein Werkzeug konnten Messungen zwischen $5 \text{ cm}^3/\text{s}$ und $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ durchgeführt werden.

4.3.3 Auswertungsmethode der Inline-Viskositätsmessung

Zur Auswertung der Inline-Viskositätsmessungen werden die Druckverläufe der drei Druckaufnehmer entlang des Fließwegs in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen über den Einspritzzyklus hinweg analysiert (vgl. Bild 37). Zu Beginn des Einspritzzyklus liegen die Drücke auf dem Staudruckniveau. Anschließend steigen die Drücke an, bis die Nadelverschlussdüsen geschaltet werden und die Schmelze in die Kavitäten fließt. Der Anspritzpunkt liegt mittig auf einer der beiden Schultern des Zugprüfkörpers. Sobald die Schulter gefüllt ist, steigen die Drucksignale bis zum Ende des Einspritzzyklus parallel an. Für die Auswertung eignet sich insbesondere der Bereich ab der Füllung der ersten Schulter des Zugprüfkörpers, da die parallel ansteigenden Drücke mittels einer Geradengleichung angenähert werden können. Hierdurch können Messungenauigkeiten im relevanten Bereich ausgeglichen werden.

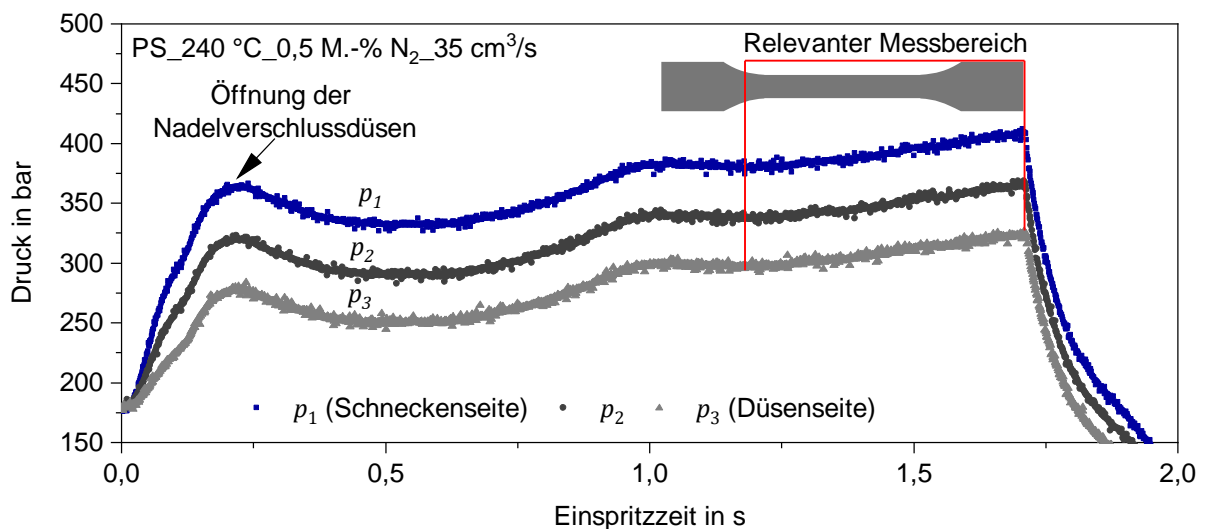


Bild 37: Exemplarische Darstellung der Druckmessung während des Einspritzzyklus [15]

Zur Auswertung der Drücke p_1 , p_2 und p_3 über alle Zeitpunkte während des Einspritzzyklus im relevanten Bereich wird exemplarisch der Zeitpunkt t_1 in Bild 38

betrachtet. Die drei Drücke p_1 , p_2 und p_3 liegen zu jedem Zeitpunkt in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Gegendruck, der Treibmittelkonzentration und der Einspritzgeschwindigkeit vor. Die Auswertung des Druckgradienten zu jedem Zeitpunkt erfolgt dabei analog zu kapillarrheometrischen Messungen mit Flachschießdüsen, wie in Kapitel 2.3.1 vorgestellt. Somit kann der Druckgradient p' aus dem Druckabfall Δp und dem Abstand zwischen den Drucksensoren Δl berechnet werden. Mit Gl. 2.16 kann die Wandschubspannung τ_w zu jedem Zeitpunkt analysiert werden. Die scheinbare Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_s$ wird nach Gl. 2.17 mit der Einspritzgeschwindigkeit berechnet und entsprechend der Weissenberg-Rabinowitsch-Korrektur gemäß Gl. 2.18 bei Unterstellung des Fließansatzes (Potenz- bzw. Carreau-Ansatz) in eine wahre Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ überführt.

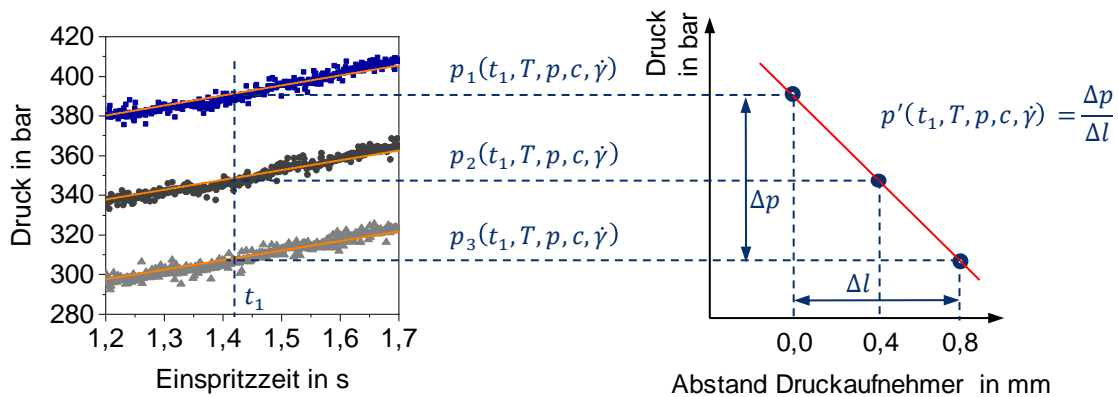


Bild 38: Exemplarische Auswertung der Drucksignale von PS_240 °C_0,5 M.-% N₂_35 cm³/s

Als mittlerer Gegendruck in der Inline-Viskositätsmessdüse wird der Mittelwert der drei Drücke zu jedem Zeitpunkt der Auswertung definiert. Letztendlich kann aus der Wandschubspannung τ_w und der wahren Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ die Scherviskosität zu jedem Zeitpunkt eines jeden Einspritzzyklus in Abhängigkeit von der Temperatur, von der N₂-Konzentration, vom mittleren Gegendruck und von der Schergeschwindigkeit nach Gl. 2.9 berechnet werden.

Mithilfe des in Kapitel 3.2 entwickelten Modells können anschließend die Einflüsse der Temperatur, des Drucks und der Treibmittelkonzentration durch Anwendung der Superpositionsprinzipien auf die Inline-Viskositätsmessdaten erfasst und eine entsprechende Masterkurve der Inline-Viskositätsmessdaten abgeleitet werden. Diese Masterkurve kann anhand von Gl. 3.7 (kombinierter Carreau-Ansatz mit Superposition) und durch Gl. 3.8 oder Gl. 3.9 (kombinierter Potenzansatz mit Superposition) entsprechend mathematisch beschrieben werden. Die numerische Lösung der entsprechenden Modellparameter des Carreau- oder Potenzansatzes und der Superpositionsprinzipien erfolgt mit einem in MatLab Version R2020b, The MathWorks Inc., Natick, USA, entwickelten Programms.

5 Ergebnisse und Diskussion

Einige Teilaspekte der hier vorgestellten Ergebnisse wurden durch vom Verfasser dieser wissenschaftlichen Arbeit betreute studentische Arbeiten [164–167] unterstützt. Alle Vorgehensweisen, Auswertungen, abgeleitete Ergebnisse (inklusive deren Darstellung) und Interpretationen sind Eigenleistungen des Verfassers dieser wissenschaftlichen Arbeit, weshalb auf eine stellenweise Zitation der von ihm betreuten studentischen Arbeiten im Weiteren verzichtet wird.

5.1 Inline-Viskositätsmessung und Ermittlung der Superpositionsprinzipien unter einer Scherdeformation

5.1.1 Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Inline-Viskositätsmessung im treibmittelbeladenen Spritzgießprozess

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Spritzgießversuche werden die Drucksignale im relevanten Bereich der Auswertung (vgl. Kapitel 4.3.3) für einen Hauptversuch V1 und dessen Wiederholversuch V2 analysiert (vgl. Bild 39, exemplarische Darstellung für PLA bei 200 °C und 0,25 M.-% N₂).

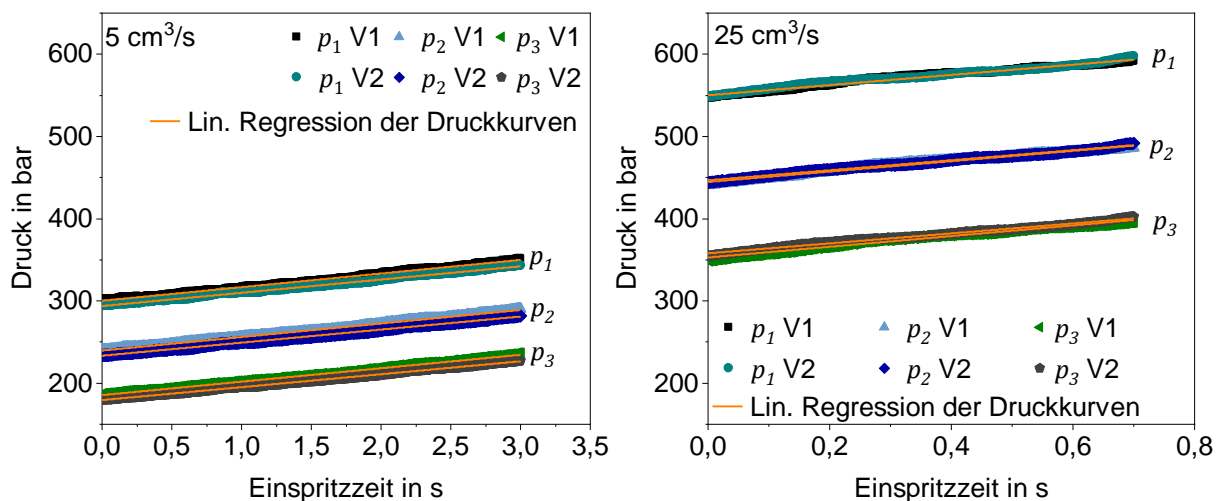


Bild 39: Wiederholgenauigkeit der Inline-Viskositätsmessungen im relevanten Bereich

Es zeigt sich in Bild 39 eindeutig, dass der Druck bei jeder Messposition entlang des Fließwegs (p_1 , p_2 und p_3) über die Einspritzzeit aufgrund der Füllung der Kavität ansteigt. Zudem kann bei allen Versuchen ein Druckabfall zu jedem Zeitpunkt der Druckmessung entlang des Fließwegs und somit zwischen p_1 , p_2 und p_3 ausgemacht werden. Dies ist auch in Bild 37 und Bild 38 deutlich zu erkennen. Mit einer zunehmenden Einspritzgeschwindigkeit steigen sowohl die Druckniveaus während der Messung, als auch die Steigung der Druckkurven (p_1 , p_2 und p_3) und somit die Druckabfallrate an. Darüber hinaus ist aufgrund der höheren Einspritzgeschwindigkeit von 25 cm³/s zu 5 cm³/s der Zeitbereich der Auswertung verkürzt, da die Einspritzzeit mit einer steigenden Einspritzgeschwindigkeit verringert wird.

Die Analyse der Reproduzierbarkeit der Inline-Viskositätsmessungen erfolgt mithilfe der in Bild 39 dargestellten linearen Regression und dem Vergleich der berechneten Steigung der Druckkurven des Hauptversuchs V1 und des Wiederholversuchs V2 bei unveränderten Prozessbedingungen im relevanten Bereich des Einspritzzyklus. Die durchschnittliche Abweichung zwischen V1 und V2 in Abhängigkeit von der Einspritzgeschwindigkeit, der Temperatur und der Treibmittelbeladung liegt bei PS zwischen 0,53 % und 1,97 % sowie bei PLA zwischen 2,43 % und 5,0 % (vgl. Anhang C1). Somit ist die Reproduzierbarkeit und Aussagekraft der Inline-Viskositätsmessungen über alle Versuche hinweg gegeben.

5.1.2 Ermittlung und Validierung der Superpositionsprinzipien

Der Einfluss der Temperatur, des Drucks und der Treibmittelkonzentration auf die Viskosität wird anhand der in Kapitel 4.3 beschriebenen Inline-Viskositätsmessungen ermittelt und mittels des in Kapitel 3.2 aufgestellten Viskositätsmodells beschrieben. Dazu wurden insgesamt 61.669 Inline-Viskositätsmessdatensätze $\eta(\dot{\gamma}, T, p, c)$ bei den Versuchen mit PS und 87.839 bei PLA erfasst und ausgewertet (vgl. Bild 40).

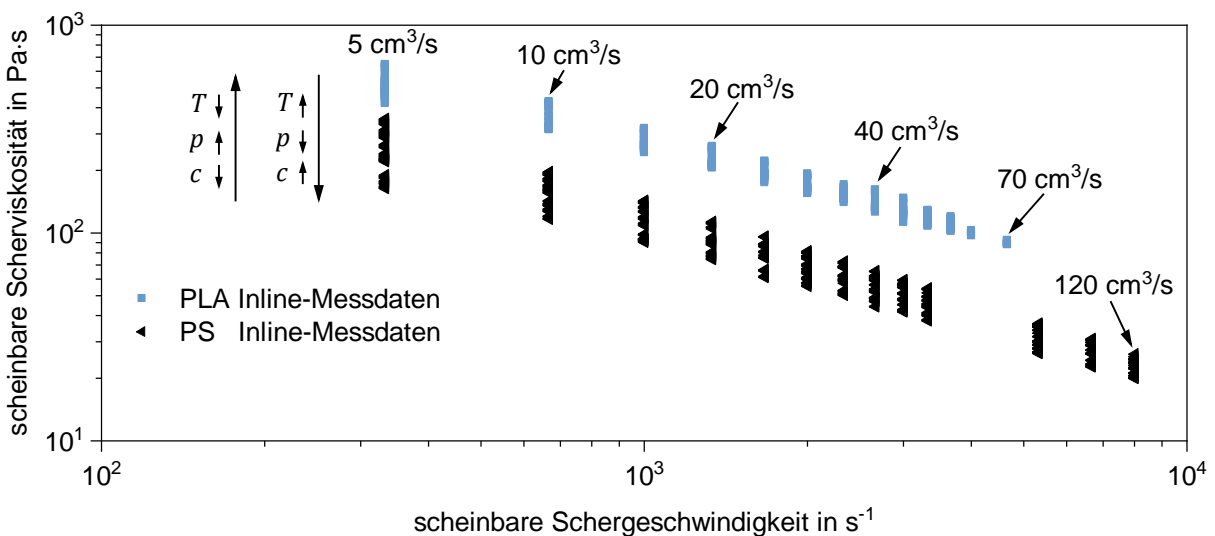


Bild 40: Analyse der Inline-Viskositätsmessungen

Die scheinbare Schergeschwindigkeit nimmt dabei mit einer steigenden Einspritzgeschwindigkeit gemäß Gl. 2.17 zu, wohingegen die scheinbare Scherviskosität absinkt (vgl. Strukturviskosität in Kapitel 2.3.2). Werden die Inline-Viskositätsmessdaten bei jeder Einspritzgeschwindigkeit betrachtet, ist der Einfluss der Temperatur T , des Drucks p und der Treibmittelkonzentration c zu erkennen. Dabei zeigen die beiden großen Pfeile in Bild 40 die Entwicklung der scheinbaren Scherviskosität bei jeder scheinbaren Schergeschwindigkeit und die kleinen Pfeile, ob dazu bspw. die Temperatur erhöht $T \uparrow$ oder verringert $T \downarrow$ werden muss. Die scheinbare Scherviskosität wird daher bspw. mit einer steigenden Temperatur, einem sinkenden Druck und einer steigenden Treibmittelkonzentration bei jeder

Einspritzgeschwindigkeit verringert. So liegt die scheinbare Scherviskosität von PS bei bspw. $5 \text{ cm}^3/\text{s}$ zwischen $163 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ und $355 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ sowie entsprechend bei PLA zwischen ca. $425 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ und ca. $649 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, jeweils aufgrund der Variation der Temperatur T , des Drucks p und der Treibmittelkonzentration c .

Ein direkter Vergleich zwischen PS und PLA ist in Bild 40 nicht gegeben, da das Niveau der scheinbaren Scherviskosität von den gewählten Prozessbedingungen abhängt. Damit eine Analyse der einzelnen und sich gegenseitig beeinflussenden Einflussgrößen in Bild 40 auf die scheinbare Scherviskosität erfolgen kann, werden die Superpositionsprinzipien gemäß des Kapitels 3.2 auf die Inline-Viskositätsmessdaten in Bild 40 angewandt. Dabei muss beachtet werden, dass die Superposition lediglich im schmelzflüssigen Zustand Gültigkeit besitzt und eine Verschiebung über Phasengrenzen (vgl. Anhang B4) hinweg nicht möglich ist.

Der Einfluss der Temperatur auf die scheinbare Scherviskosität wird mithilfe des Arrhenius-Ansatzes nach Gl. 2.48 ermittelt. Dazu muss die Anwendbarkeit des Arrhenius-Ansatzes gemäß den Beschreibungen in Kapitel 2.3.5 für amorphe Thermoplaste und somit für das verwendete PS überprüft werden. Hierzu wird die Aktivierungsenergie zur Erstellung der Masterkurve des diskreten Relaxationszeitspektrums (eine Erläuterung dessen erfolgt später in Bild 50) aus rotationsrheometrischen Messungen zwischen $180 \text{ }^\circ\text{C}$ und $240 \text{ }^\circ\text{C}$ analysiert. Dabei liegt die Aktivierungsenergie von PS bei $E_A(180 \text{ }^\circ\text{C}) = 129.132 \text{ J/mol}$ und bei $E_A(240 \text{ }^\circ\text{C}) = 130.114 \text{ J/mol}$. Somit liegt bei dem verwendeten PS und oberhalb von $180 \text{ }^\circ\text{C}$ keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie vor, wodurch der Arrhenius-Ansatz angewandt werden kann.

Zur Analyse der Zeit-Temperatur-Superposition wird die Referenztemperatur T_0 als die mittlere Temperatur der Inline-Viskositätsmessungen in Bild 40 definiert und mit dem Arrhenius-Ansatz beschrieben. Dies ist in Bild 41 dargestellt.

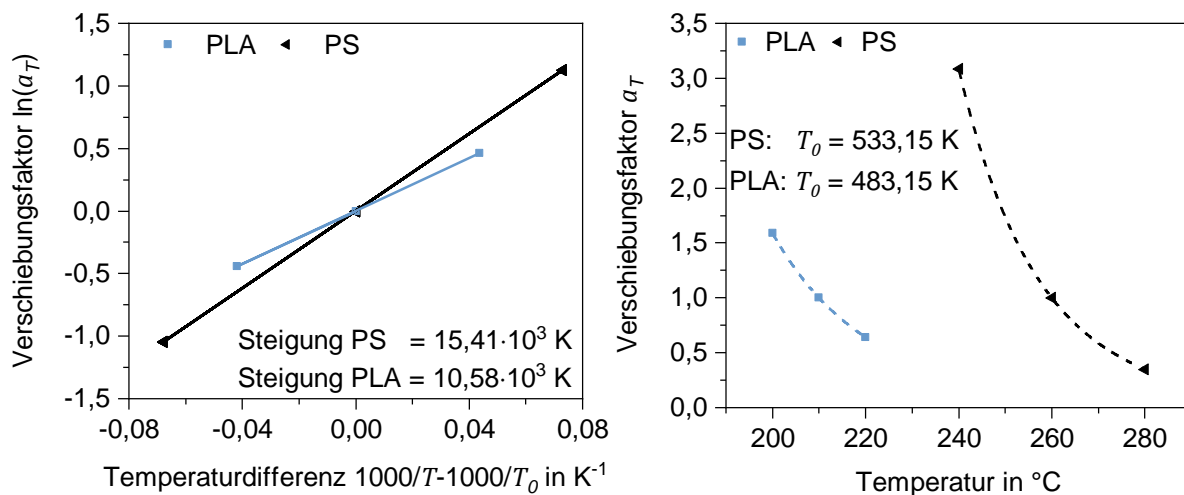


Bild 41: Zeit-Temperatur-Superposition der Inline-Viskositätsmessungen

Unter Anwendung des Arrhenius-Ansatzes auf die Inline-Viskositätsmessdaten resultiert eine Gerade in Bild 41 (links, durchgezogene Linie), deren Steigung, multipliziert mit der universellen Gaskonstante, der Aktivierungsenergie E_A (Maß für die Kettenbeweglichkeit) entspricht. Dabei weist PS eine größere Steigung auf als PLA, was bedeutet, dass bei PS eine größere Abhängigkeit von der Temperatur auf die Scherviskosität vorliegt. Dies bestätigt auch die erhöhte Aktivierungsenergie der Inline-Viskositätsmessdaten und somit die erhöhte Kettenbeweglichkeit von PS ($E_A(\text{PS}) = 128.157 \text{ J/mol}$) gegenüber derjenigen von PLA ($E_A(\text{PLA}) = 87.998 \text{ J/mol}$). Dies kann ebenso mit dem vergrößerten freien Volumen von amorphen gegenüber teilkristallinen Thermoplasten erklärt werden (vgl. hierzu auch [106, 110]). Die Verschiebungsfaktoren a_T zur Bildung der temperaturinvarianten Masterkurve sind zudem in Bild 41 (rechts, gestrichelte Linie entspricht dem Trend) dargestellt.

Die aus den Inline-Viskositätsmessungen ermittelte Aktivierungsenergie für PS und PLA kann anhand der Aktivierungsenergie zur Bestimmung des diskreten Relaxationszeitspektrums aus rotationsrheometrischen Messungen validiert werden. Dabei liegt bei den Auswertungen der rotationsrheometrischen Messungen bei derselben Referenztemperatur, wie in Bild 41, eine Aktivierungsenergie von $E_A(\text{PS}) = 130.231 \text{ J/mol}$ und $E_A(\text{PLA}) = 89.583 \text{ J/mol}$ vor, wodurch eine sehr gute Übereinstimmung gegeben ist.

Der Einfluss des Drucks auf die scheinbare Scherviskosität der Inline-Viskositätsmessungen wird mittels der Zeit-Druck-Superposition untersucht. Dazu wird die Barus-Gleichung gemäß Gl. 2.49 auf die Inline-Viskositätsmessdaten angewandt und der Druckkoeffizient aus der Steigung in Bild 42 (links) ermittelt. Hieraus resultiert der Druckkoeffizient zu $\beta_p(\text{PS}) = 3,67 \cdot 10^{-3} \text{ bar}^{-1}$ und $\beta_p(\text{PLA}) = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ bar}^{-1}$. Der zugrunde gelegte Referenzdruck entspricht dem mittleren Druckniveau $p_0(\text{PS}) = 250 \text{ bar}$ und $p_0(\text{PLA}) = 350 \text{ bar}$ aller Inline-Viskositätsmessungen.

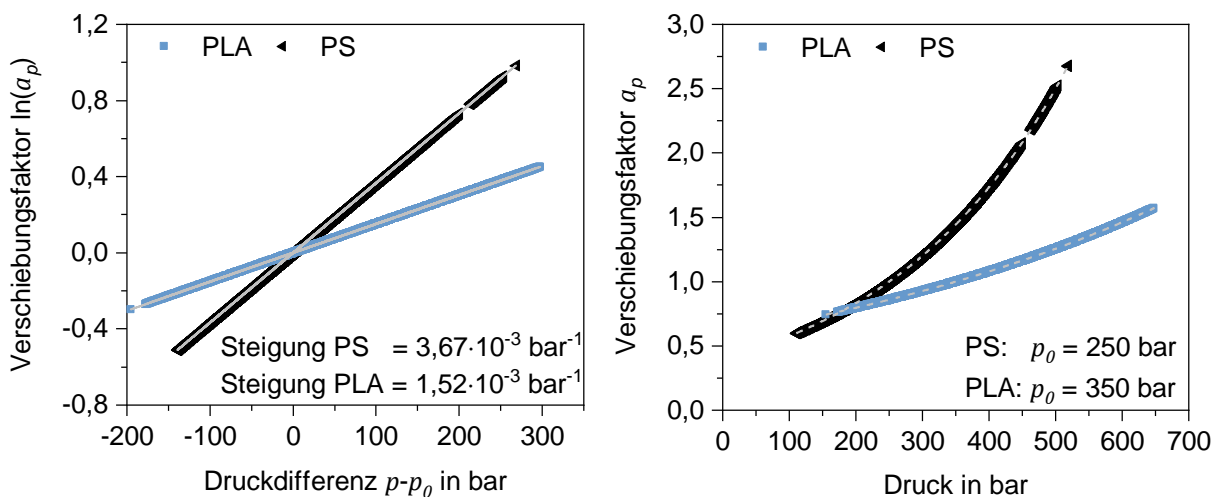


Bild 42: Zeit-Druck-Superposition der Inline-Viskositätsmessungen

Der Druckeinfluss auf die Scherviskosität ist dabei wie bei der Zeit-Temperatur-Superposition bei PS erhöht im Vergleich zu PLA. Dies kann ebenso mit dem vergrößerten freien Volumen von amorphen gegenüber teilkristallinen Thermoplasten erklärt werden (vgl. hierzu auch [109, 110]). Ein Vergleich mit Literaturdaten zeigt, dass der Druckkoeffizient für PS mit denen von Geyer [110] $\beta_p(\text{PS}) = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ bar}^{-1}$ oder Friesenbichler et al. [128] $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ bar}^{-1}$ gut übereinstimmt. Geyer [110] zeigt jedoch auch auf, dass ein Vergleich nur dann erfolgen kann, wenn eine ähnliche Mess- und Auswertemethode sowie ähnliche Kunststofftypen mit einer vergleichbaren Molekulargewichtsverteilung betrachtet werden. Der Druckkoeffizient von PS variiert in der Literatur zwischen ca. $2,8$ bis $5,9 \cdot 10^{-3} \text{ bar}^{-1}$ [110]. Daher erfolgt für PLA kein Vergleich mit Literaturwerten, da es sich um ein speziell modifiziertes PLA handelt und die Konstitution grundlegend verändert wurde (vgl. Kapitel 4.1.3). Somit wird ein Vergleich mit Literaturdaten als nicht zielführend erachtet. Eine Validierung erfolgt stattdessen mithilfe der temperatur-, druck- und treibmittelkonzentrationsinvarianten Masterkurve und deren Vergleich mit von den Inline-Viskositätsmessungen unabhängigen Messmethoden im späteren Verlauf dieses Kapitels. Hierzu werden die Verschiebungsfaktoren des Drucks a_p in Bild 42 (rechts) zur Bildung der Masterkurve für PS und PLA beim jeweiligen Referenzdruck herangezogen.

Der Einfluss der Treibmittelkonzentration auf die scheinbare Scherviskosität der Inline-Viskositätsmessdaten wird mittels der neu hergeleiteten Gl. 3.6, wie in Bild 43 (links) dargestellt, erlangt.

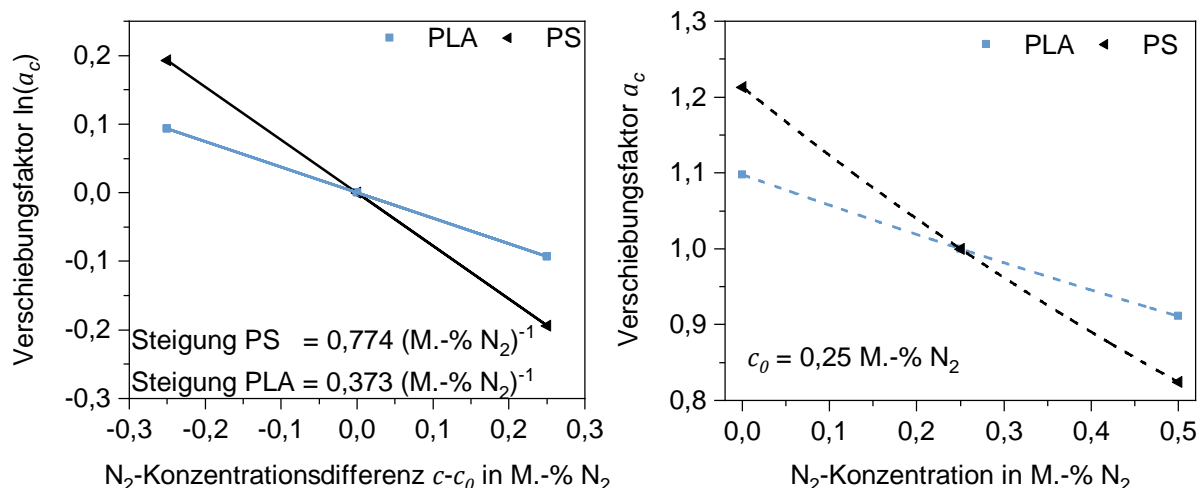


Bild 43: Zeit-Treibmittelkonzentration-Superposition der Inline-Viskositätsmessungen

Unter Anwendung von Gl. 3.6 auf die Inline-Viskositätsmessdaten wird die Steigung der Geraden in Bild 43 (links) ausgewertet, welche den Treibmittelkoeffizienten $\beta_c(\text{PS}) = 0,774 \text{ (M.-% N}_2\text{)}^{-1}$ und $\beta_c(\text{PLA}) = 0,373 \text{ (M.-% N}_2\text{)}^{-1}$ entspricht. Hierzu wird die Referenzkonzentration als die mittlere Treibmittelkonzentration $c_0 = 0,25 \text{ M.-% N}_2$ der Inline-Viskositätsmessungen definiert. Dabei ist die Steigung in Bild 43 (links)

negativ. Da jedoch das negative Vorzeichen in Gl. 3.6 enthalten ist, entfällt es bei der Steigungsangabe. Darüber hinaus kann auch hier festgestellt werden, dass der Einfluss der Treibmittelkonzentration bei PS stärker ausgeprägt ist als bei PLA. Dabei wirkt das Treibmittel wie ein inneres Gleitmittel für die Polymerketten, da das freie Volumen durch die Treibmittelkonzentration vergrößert wird. Somit können die unverzweigten Polymerketten des PS einfacher aneinander abgleiten und sich entschlafen als die verzweigten Polymerketten des PLA.

In Bild 43 (rechts) sind die Verschiebungsfaktoren der Treibmittelkonzentration a_c zur Bildung der Masterkurve der scheinbaren Scherviskosität dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Verschiebungsfaktoren über der Treibmittelkonzentration einen nahezu linearen Verlauf bilden, wohingegen der Temperatureinfluss in Bild 41 (rechts) und der Druckeinfluss in Bild 42 (rechts) keinen linearen Verlauf, sondern einen exponentiell fallenden bzw. steigenden Verlauf aufweisen. Dies lässt die Vermutung zu, dass der Temperatur- und Druckeinfluss größer sind als der Treibmitteleinfluss. Dies kann bestätigt werden, indem bspw. bei PS der Verschiebungsfaktor bei einer Änderung der Temperatur von T_0 auf $T = T_0 + 10$ K (Temperaturänderung um ca. 2 %) analysiert wird. Dabei resultiert ein Verschiebungsfaktor von $a_T = 0,59$. Um denselben Effekt auf die scheinbare Scherviskosität zu erzeugen, wie durch die Temperaturerhöhung um 10 K, müsste der Druck von p_0 auf $p = p_0 - 145$ bar reduziert (Druckänderung um ca. 58 %) oder die Treibmittelkonzentration von c_0 auf $c = c_0 + 0,69$ M.-% N_2 (Treibmitteländerung um ca. 276 %) erhöht werden.

Unter Anwendung der ermittelten Verschiebungsfaktoren in Bild 41 bis Bild 43 (rechts) auf die scheinbaren Inline-Viskositätsmessdaten in Bild 40 kann die temperatur-, druck- und treibmittelkonzentrationsinvariante Masterkurve der scheinbaren Inline-Viskositätsmessdaten in Bild 44 gemäß Gl. 2.51 gebildet werden.

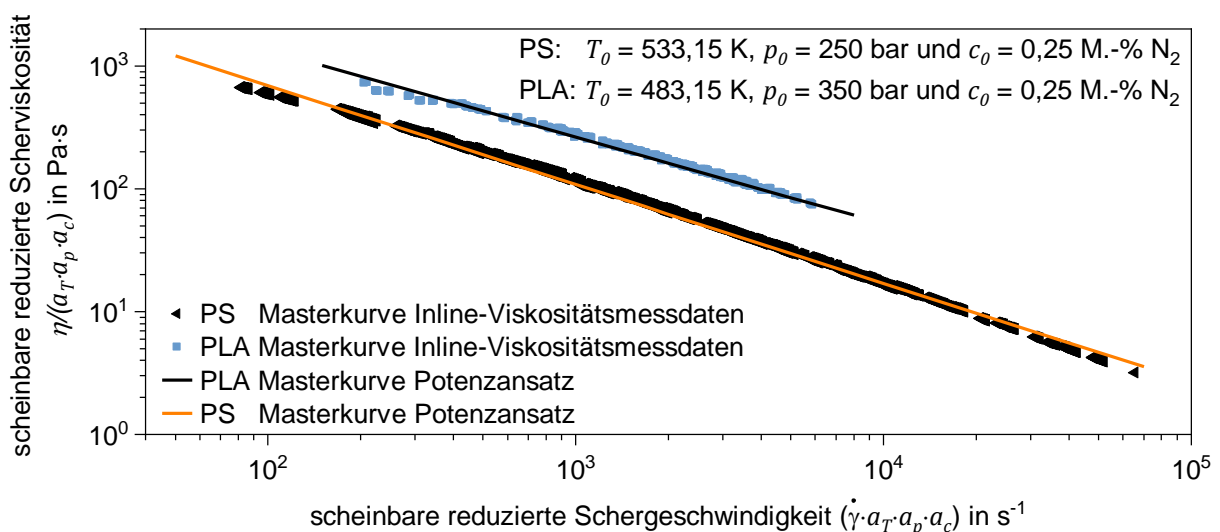


Bild 44: Masterkurve der scheinbaren Inline-Viskositätsmessdaten und deren Vorhersage

Zur rheologischen Beschreibung der Masterkurve der scheinbaren Inline-Viskositätsmessdaten in Bild 44 wird der Potenzansatz mit den Superpositionsprinzipien gemäß Gl. 3.9 kombiniert. Die ermittelten Modellparameter sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Parameter zur Beschreibung der Masterkurve der Inline-Viskositätsmessungen

	k in $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$	n in $-$	E_A in J/mol	β_p in bar^{-1}	β_c in $(\text{M.}\% \text{N}_2)^{-1}$
PS	28.105	0,195	128.157	$3,67\cdot 10^{-3}$	0,774
PLA	34.760	0,294	87.998	$1,52\cdot 10^{-3}$	0,373

In Bild 44 zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der gebildeten Masterkurve aus den Inline-Viskositätsmessdaten und deren modellbasierten Beschreibung anhand des aufgestellten Modells in Kapitel 3.2. Dabei liegt lediglich eine mittlere Abweichung von 4,62 % bei PS und 3,69 % bei PLA vor. Somit ist mit dem aufgestellten Modell eine ganzheitliche modellbasierte Beschreibung des Einflusses der Temperatur, des Drucks und der Treibmittelkonzentration auf die scheinbare Scherviskosität gegeben.

Validierung der Inline-Viskositätsmessungen und der Superpositionsprinzipien

Zur generellen Beurteilung der Gültigkeit der Inline-Viskositätsmessungen werden diese mit weiteren unabhängigen Messverfahren zur Bestimmung der Scherviskosität verglichen. Dazu werden Messungen am Kapillar- und Rotationsrheometer bei $p = 1$ bar (Gegendruck entspricht dem Umgebungsdruck nach dem Düsenaustritt) und $c = 0$ M.-% N_2 durchgeführt. Diese werden mit Inline-Viskositätsmessungen ohne ein Werkzeug (kein Gegendruck) und ohne eine Treibmittelbeladung verglichen. Dies ist jeweils bei einer exemplarischen Temperatur für PS und PLA in Bild 45 dargestellt.

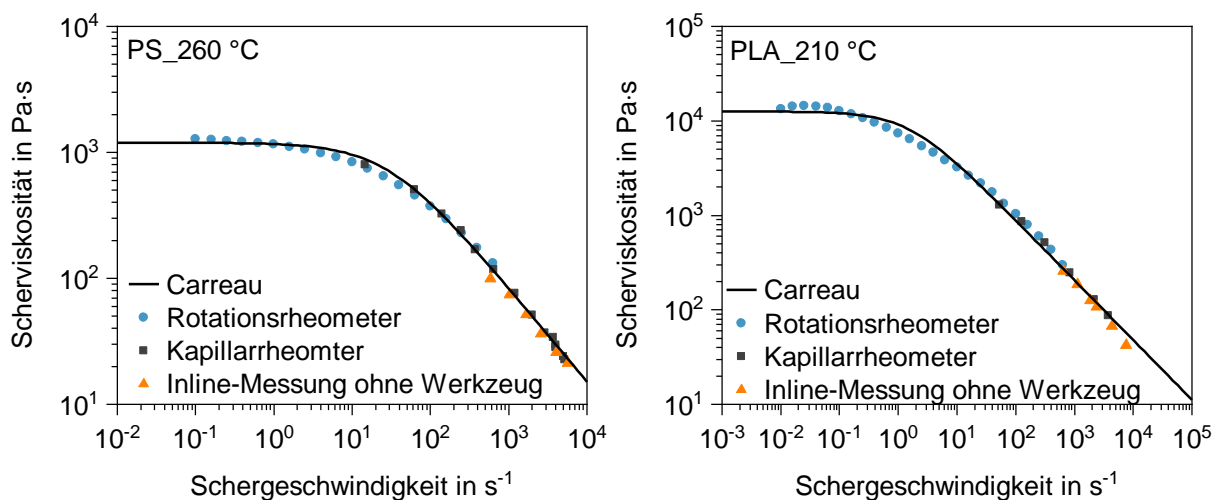


Bild 45: Überprüfung der Gültigkeit der Inline-Viskositätsmessungen

Es zeigt sich dabei, dass die Cox-Merz-Regel Gültigkeit besitzt und die drei Messverfahren überlagert werden können, wodurch eine Beschreibung in Bild 45

mittels des Carreau-Ansatzes (Parameter siehe Tabelle 16 im Anhang C2) möglich ist. Aufgrund dieses Zusammenhangs kann die Inline-Messmethode und die Auswertungsmethode validiert werden. Dies bestätigt sich weiterhin durch die Überlagerung aller Messungen am Rotations- und Kapillarrheometer sowie der Inline-Viskositätsmessungen (wie in Bild 45 exemplarisch für eine Temperatur gezeigt) für alle untersuchten Temperaturen bei PS in Bild 46 und bei PLA in Bild 47 unter Anwendung der Zeit-Temperatur-Superposition.

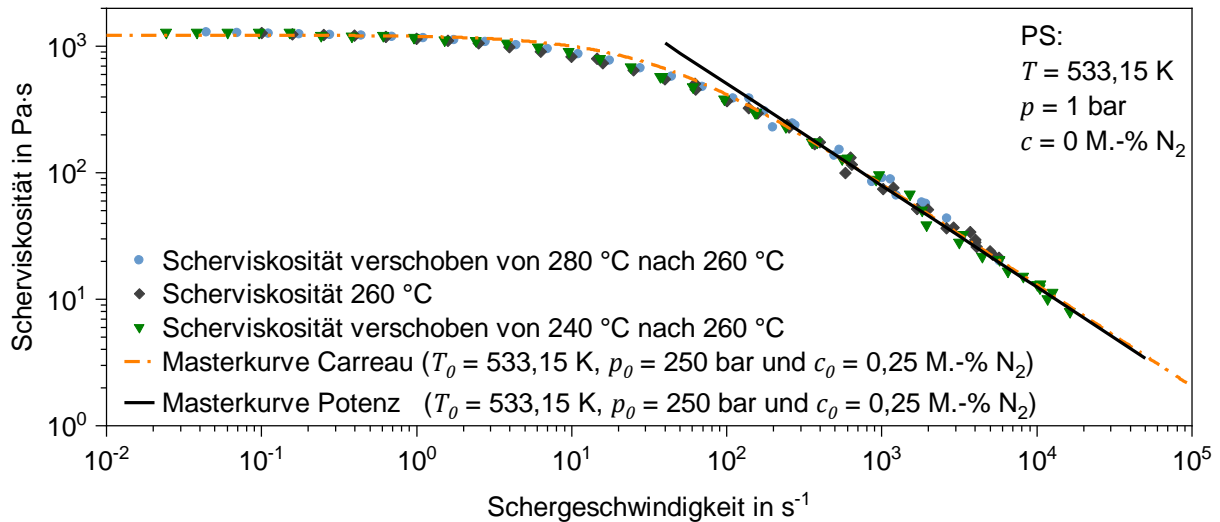


Bild 46: Validierung der Inline-Viskositätsmessungen und der Superpositionsprinzipien für PS

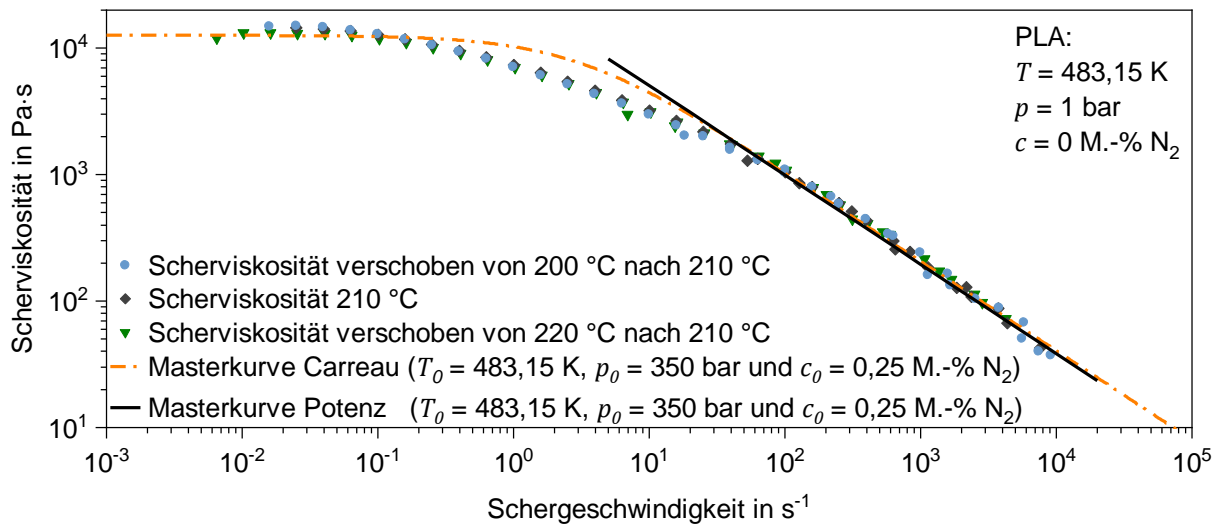


Bild 47: Validierung der Inline-Viskositätsmessungen und der Superpositionsprinzipien für PLA

Die Darstellung in Bild 46 und in Bild 47 eignet sich zudem zur generellen Beurteilung der Gültigkeit der zugrunde gelegten Superpositionsprinzipien. Hierzu wird die jeweilige Funktion der Masterkurve für PS und PLA in Bild 44 von den Referenzbedingungen (T_0 , p_0 und c_0) auf die Bedingungen (T , p und c) in Bild 46 und Bild 47 verschoben. Zur Überführung der scheinbaren Funktion der Masterkurve der Inline-Viskositätsmessungen in Bild 44 hin zur wahren Funktion der Masterkurve wird

die Weissenberg-Rabinowitsch-Korrektur angewandt. Dazu wird die aufgestellte Modellgleichung des um die Superpositionsprinzipien erweiterten Potenzansatzes gemäß Gl. 3.8 mit der Korrektur der Fluidität anhand von Gl. 2.22 verwendet. Zudem kann die Gültigkeit des um die Superpositionsprinzipien erweiterten Carreau-Ansatzes mit Gl. 3.7 überprüft werden. Dabei wird der Carreau-Ansatz in Kombination mit der Weissenberg-Rabinowitsch-Korrektur des Parameters b_c gemäß Gl. 2.25 herangezogen und in wahre Werte überführt (vgl. Tabelle 7). Der Parameter c_c des Carreau-Ansatzes wird aus der Masterkurve des Potenzansatzes der Inline-Viskositätsmessdaten in Bild 44 gemäß $m = 1/(1 - c_c)$ bzw. $-|c_c| = n - 1$ berechnet.

Tabelle 7: Wahre Carreau- und Potenzansatzparameter der Funktion der Masterkurve

	m in –	Φ in $\text{Pa}^{-m} \cdot \text{s}^{-1}$	a in $\text{Pa} \cdot \text{s}$	b_c in s	c_c in –
PS	5,119	$3,99 \cdot 10^{-23}$	2.522	0,0582	0,805
PLA	3,405	$6,22 \cdot 10^{-16}$	19.582	0,526	0,706

Es zeigt sich, dass durch die modellbasierte Beschreibung der Funktion der Masterkurve der Inline-Viskositätsmessdaten in Bild 44 eine Vorhersage von davon unabhängigen Scherviskositätsmessdaten in Bild 46 für PS und in Bild 47 für PLA möglich ist. Hierbei liegt eine besonders hohe Übereinstimmung im Schergeschwindigkeitsbereich des Potenzansatzes in Kombination mit den Superpositionsprinzipien (vgl. Gl. 3.8) vor. Unter Anwendung des Carreau-Ansatzes in Kombination mit den Superpositionsprinzipien gemäß Gl. 3.7 kann hingegen der gesamte Viskositätsverlauf in Bild 46 für PS und in Bild 47 für PLA beschrieben und vorhergesagt werden. Hierdurch sind die Inline-Viskositätsmessungen und vor allem die ermittelten Superpositionsprinzipien vollständig bewiesen. Zudem besitzen die Superpositionsprinzipien über den gesamten Schergeschwindigkeitsbereich des Spritzgieß- (Potenzansatz) und des Extrusionsprozesses (Carreau-Ansatz) Gültigkeit.

5.2 Analyse und Modellierung der transienten uni- und äquibiaxialen Dehnviskosität

5.2.1 Beurteilung der Reproduzierbarkeit der transienten und uniaxialen Dehnviskositätsmessung

Zur Analyse und Vorhersage der transienten und uniaxialen Dehnviskosität muss eine hinreichend gute Datengrundlage gegeben sein. Daher wurden alle transienten und uniaxialen Dehnviskositätsmessungen gemäß der Tabelle 1 des Kapitels 4.1.2 bei jeder Temperatur und Dehngeschwindigkeit drei Mal durchgeführt sowie die Reproduzierbarkeit beurteilt. Dies ist exemplarisch in Bild 48 für PS bei 180 °C und für PLA bei 200 °C bei jeweils zwei Dehngeschwindigkeiten dargestellt.

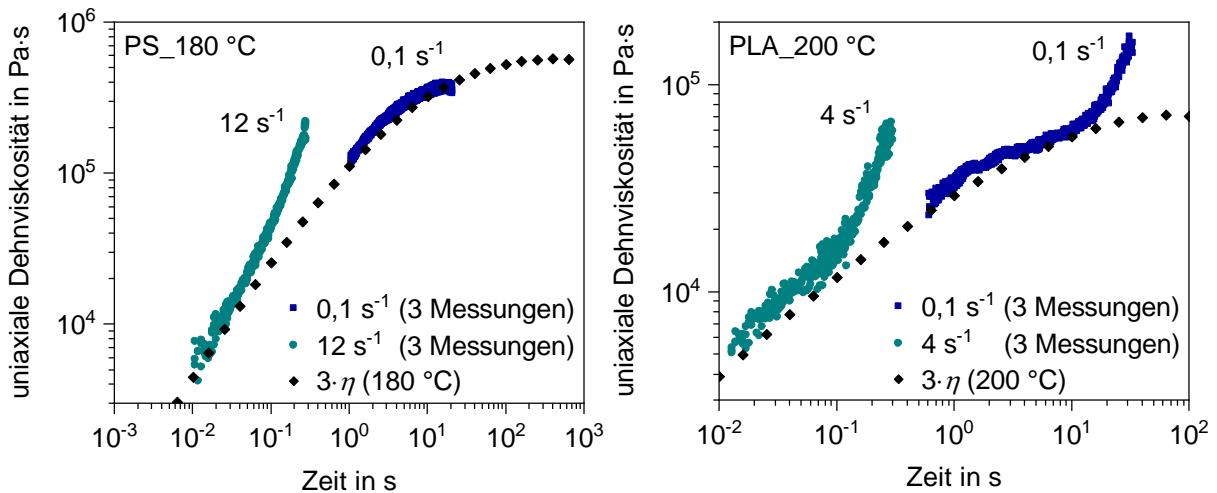


Bild 48: Beurteilung der Reproduzierbarkeit der uniaxialen und transienten Dehnviskositätsmessung

Bei jeder Messung unter einer konstanten Dehngeschwindigkeit wird ein neuer Prüfkörper in das SER eingebaut und die Spannungszunahme über die Zeit und somit mit einer zunehmenden Hencky-Dehnung gemessen. Dabei steigt die mittlere Abweichung zwischen den drei Messungen mit einer steigenden Temperatur an (vgl. Tabelle 8). Dies wird auf das sich verstärkende Durchhängen des Prüfkörpers mit einer steigenden Temperatur zurückgeführt. Darüber hinaus steigt die mittlere Abweichung mit einer sinkenden Dehngeschwindigkeit an, da hierdurch die Messdauer erhöht und somit das Durchhängen des Prüfkörpers, vor allem bei erhöhten Temperaturen, verstärkt wird. Deshalb ist der messbare Dehngeschwindigkeitsbereich gemäß der Tabelle 8 entsprechend der jeweiligen Temperatur begrenzt worden.

Tabelle 8: Analyse der mittleren Abweichung und des Messbereichs der SER-Messungen

	180 °C	200 °C	220 °C	240 °C
Mittlere Abweichung bei PS in %	5,67	6,70	7,17	8,66
Dehngeschwindigkeitsbereich bei PS in s ⁻¹	12-0,01	12-0,01	12-0,05	12-4
Mittlere Abweichung bei PLA in %	5,59	6,01	8,03	-
Dehngeschwindigkeitsbereich bei PLA in s ⁻¹	12-0,05	12-0,05	12-0,05	-

Im Folgenden werden die Mittelwerte aus den drei SER-Messungen je Kunststoff, Temperatur und Dehngeschwindigkeit über die Zeit dargestellt und diskutiert.

5.2.2 Analyse der transienten und uniaxialen Dehnviskositätsmessung

Die gemessene transiente und uniaxiale Dehnviskosität von PS und PLA ist bei 180 °C, 200 °C und 220 °C bei jeweils drei exemplarischen Dehngeschwindigkeiten in Bild 49 dargestellt. Die SER-Messungen bei weiteren Dehngeschwindigkeiten und Temperaturen (PS bei 240 °C) können dem Anhang C4 entnommen werden.

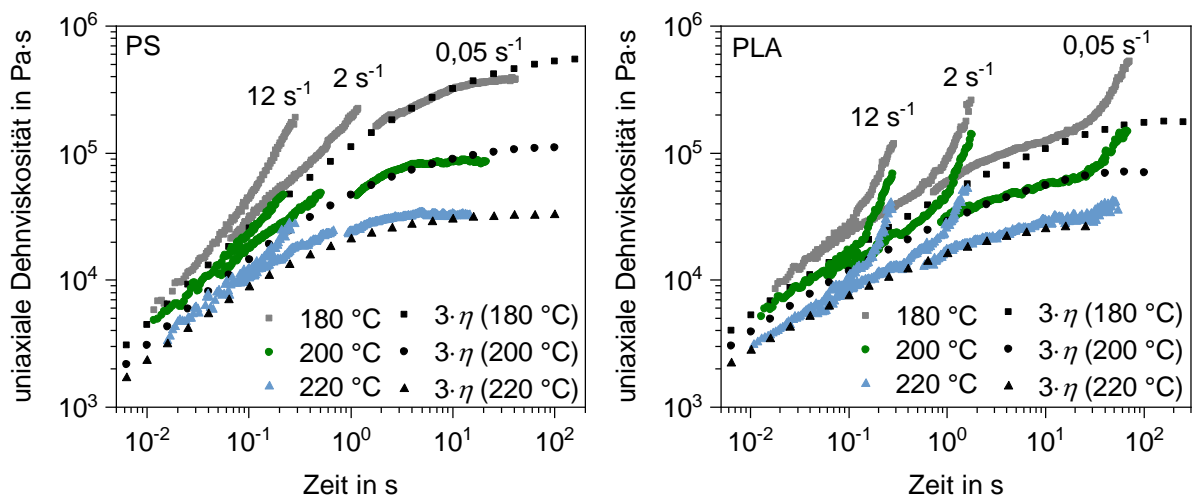


Bild 49: Analyse des transienten und uniaxialen Dehnviskositätsverlaufs von PS und PLA

In Bild 49 kann bei allen Messungen die für Polymerschmelzen typische Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit festgestellt werden. Dabei zeigt sich, dass bei PS und PLA bei den Dehngeschwindigkeiten von 12 s^{-1} und 2 s^{-1} ein dehnverfestigendes Fließverhalten auftritt, welches mit einer steigenden Temperatur und einer sinkenden Dehngeschwindigkeit abnimmt. Bei PS und der Dehngeschwindigkeit von $0,05 \text{ s}^{-1}$ ist jedoch bei allen Temperaturen zu erkennen, dass dieser Effekt ausbleibt und eine gute Übereinstimmung über die Zeit mit dem uniaxialen Trouton-Verhältnis ($3 \cdot \eta$) vorliegt. Dieses Fließverhalten zeigt sich bei PS ebenso bei 2 s^{-1} und 220 °C . Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass bei PS keine Dehnverfestigung aufgrund von verzweigten Polymerketten vorliegt, sondern lediglich eine Spannungsüberhöhung bei verringerten Temperaturen und erhöhten Dehngeschwindigkeiten resultiert.

Dies kann auf das verringerte freie Volumen und somit eine gehemmte Kettenmobilität bei sinkenden Temperaturen und einer sehr schnell ansteigenden Dehndeformation bei erhöhten Dehngeschwindigkeiten zurückgeführt werden. Dabei haben die Polymerketten nicht ausreichend Zeit, sich zu entschlafen und aneinander abzugleiten bei einer über die Zeit ansteigenden Hencky-Dehnung, weshalb die Spannung überproportional ansteigt. Dadurch, dass dieses Fließverhalten bei geringen Dehngeschwindigkeiten unabhängig von der Temperatur nicht auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um ein PS mit linearen Polymerketten handelt. Dies wird ebenso in der Literatur [81, 168] für verschiedene PS-Typen aufgezeigt.

Bei PLA kann hingegen bei allen Temperaturen und Dehngeschwindigkeiten ein dehnverfestigendes Fließverhalten beobachtet werden, welches auf die Modifikation des PLA zurückgeführt werden kann (vgl. Kapitel 4.1.3). Die Dehnverfestigung ist mit einer sinkenden Dehngeschwindigkeit und einer steigenden Temperatur weniger stark ausgeprägt, da die Zeit und die Kettenbeweglichkeit zunehmen und somit ein

Abgleiten und Entschlaufen der Polymerketten mit einer steigenden Dehndeformation einfacher möglich ist. Weiterhin stimmt das uniaxiale Trouton-Verhältnis ($3\cdot\eta$) mit den transienten und uniaxialen Dehnavisositätsmessungen ab dem Zeitpunkt bzw. der Hencky-Dehnung des Auftretens der Dehnverfestigung nicht mehr überein. Dies kann durch die verzweigten Polymerketten des PLA erklärt werden. Dabei können sich die verzweigten Polymerketten unter einer Dehndeformation nicht schnell genug entschlaufen und aneinander abgleiten, weshalb bei allen Dehngeschwindigkeiten mit einer zunehmenden Hencky-Dehnung die Spannung überproportional ansteigt.

5.2.3 Modellierung der transienten uni- und äquibiaxialen Dehnavisosität

Zur Beschreibung der gemessenen transienten und uniaxialen Dehnavisosität mit dem MSF-Modell müssen die linear-viskoelastische Gedächtnisfunktion $m(t - t')$ und das nichtlinear-viskoelastische Deformationsmaß $\underline{\underline{S}}_{MSF}(t, t')$ ermittelt werden. Dazu muss eine uniaxiale Kalibrierung der nichtlinearen MSF-Modellparameter β und f_{max}^2 erfolgen. Hierzu und zur Lösung der MSF-Modellgleichung (vgl. Gl. 2.38) wird die Rheologie-Software IRIS, Version 2020, Amherst, USA, verwendet [161, 169].

Ermittlung der linear-viskoelastischen Gedächtnisfunktion $m(t - t')$

Die linear-viskoelastische Gedächtnisfunktion $m(t - t')$ wird aus rotationsrheometrischen Messungen im linear-viskoelastischen Deformationsbereich ermittelt. Dazu wird eine Masterkurve des Speicher- und Verlustmoduls über einen weiten Temperatur- und Schergeschwindigkeitsbereich erstellt und mit den beschriebenen Zusammenhängen in Kapitel 2.3.4 mit dem Modell nach Baumgärtel und Winter [99] abgebildet, wodurch das diskrete Relaxationszeitspektrum gewonnen wird. Dies ist für den beschriebenen Messbereich im Rotationsrheometer in Kapitel 4.1.2 bei der exemplarischen Referenztemperatur von 180 °C für PS und PLA in Bild 50 dargestellt.

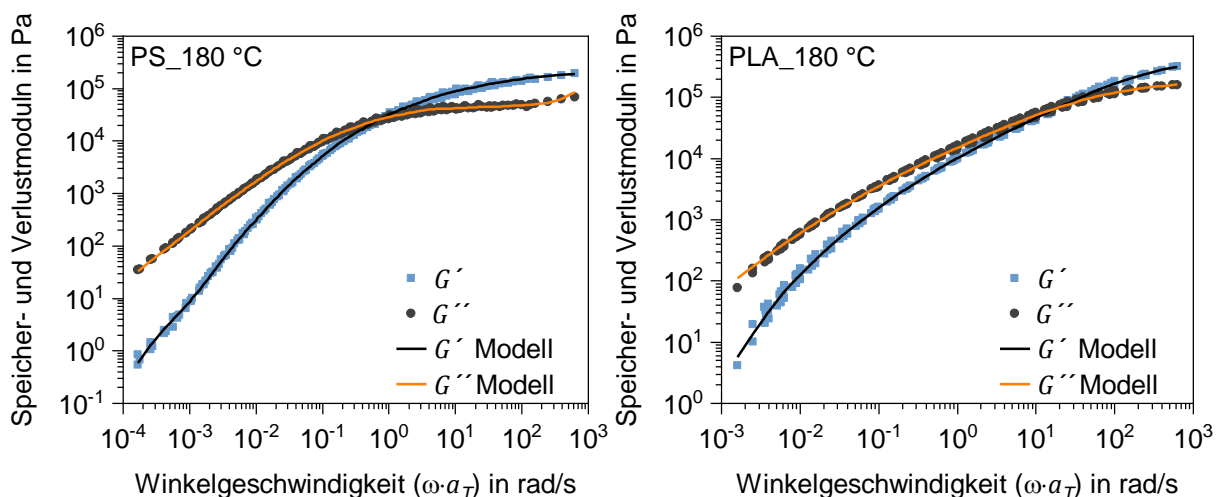


Bild 50: Ermittlung der linear-viskoelastischen Gedächtnisfunktion

Die zur Beschreibung der linear-viskoelastischen Gedächtnisfunktion $m(t - t')$ in Bild 50 notwendige Relaxationsstärke g_i und Relaxationszeit λ_i einer jeden Relaxationsmode gemäß Gl. 2.39 sind der Tabelle 17 des Anhangs C3 zu entnehmen.

Ermittlung der nichtlinearen MSF-Modellparameter β und f_{max}^2

Zur Beschreibung der gemessenen transienten und uniaxialen Dehnviskosität müssen die nichtlinearen MSF-Modellparameter β und f_{max}^2 ermittelt werden. Diese müssen dabei so gewählt werden, dass mit unveränderten Parametern die transiente und uniaxiale Dehnviskosität über einen möglichst weiten Temperatur-, Dehndeformations- und Dehngeschwindigkeitsbereich hinweg beschrieben und vorhergesagt werden kann. Ist dies gegeben, gilt automatisch das Prinzip der Superposition [79], wodurch eine transiente und uniaxiale Kalibrierung des MSF-Modells erlangt wird. Hierdurch kann somit die transiente und äquibiaxiale Dehnviskosität vorhergesagt werden [83].

Für den Fall, dass $\beta = f_{max}^2 = 1$ gewählt wird, vereinfacht sich das Modell auf jenes nach Doi und Edwards (DE). Das lineare MSF-Modell (LMSF) resultiert durch $\beta = 1$ und $f_{max}^2 > 1$, wohingegen das MSF-Modell bei $\beta > 1$ und $f_{max}^2 > 1$ angewandt wird (vgl. Tabelle 9). Der Unterschied besteht darin, dass beim LMSF-Modell eine Korrektur der Spannungsvorhersage durch die korrigierte Beschreibung der Dämpfungsfunktion bei unverzweigten und polydispersen Polymerschmelzen, gegenüber dem DE-Modell, erfolgt. Beim MSF-Modell erfolgt hingegen durch $\beta > 1$ eine zusätzliche Berücksichtigung der durchschnittlichen Anzahl an verzweigten Kettensegmenten desselben Backbone innerhalb des Tube, wodurch die transiente Dehnviskosität polydisperser und verzweigter Polymerschmelzen beschrieben werden kann.

Tabelle 9: DE-, LMSF- und MSF-Modellparameter

	DE		LMSF		MSF	
	β	f_{max}^2	β	f_{max}^2	β	f_{max}^2
PS	1	1	1	20	-	-
PLA	1	1	1	30	1,6	30

Aufgrund der zuvor diskutierten Analyse des transienten und uniaxialen Dehnviskositätsverlaufs können verzweigte Polymerketten bei PS ausgeschlossen werden, weshalb das DE- und das LMSF-Modell angewandt werden. Bei PLA liegen zwar verzweigte Polymerketten vor, dennoch soll hier durch die Anwendung des DE-, LMSF- und MSF-Modells dies weiterhin bestätigt und die Sensitivität des MSF-Modells aufgezeigt werden. Die Vorhersage der transienten und uniaxialen Dehnviskosität in Abhängigkeit von den nichtlinearen MSF-Modellparametern gemäß der Tabelle 9 ist exemplarisch für PS und PLA bei 180 °C in Bild 51 dargestellt.

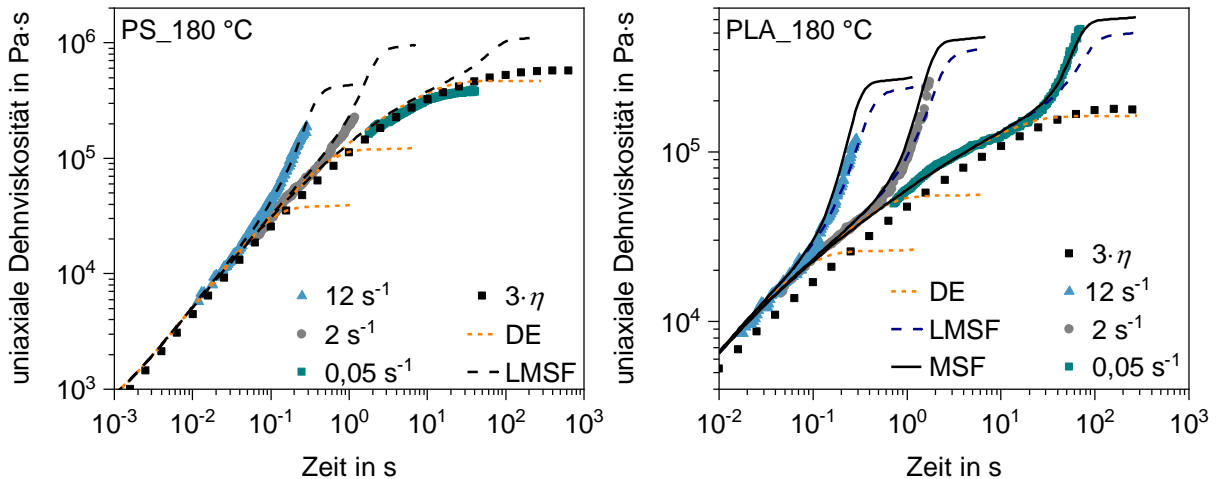


Bild 51: Analyse der nichtlinearen MSF-Modellparameter bei 180 °C

Dabei ist zu erkennen, dass das DE-Modell bei PS die transiente und uniaxiale Dehnviskosität in dem Bereich, in welchem das Trouton-Verhältnis Gültigkeit besitzt, sehr gut wiedergibt. Mit zunehmender Zeit bzw. Hencky-Dehnung wird der transiente und uniaxiale Dehnviskositätsverlauf mit dem DE-Modell deutlich unterschätzt, da die vorherrschende Spannung aufgrund einer unzureichenden Abbildung der Dämpfungsfunktion zu stark abgeschwächt wird. Lediglich bei PS und sehr geringen Dehngeschwindigkeiten von $0,05 \text{ s}^{-1}$ ist durch das DE-Modell eine zutreffende Vorhersage gegeben. Gleiches kann für PLA in Bild 51 (rechts) beobachtet werden.

Das uniaxiale Trouton-Verhältnis weicht bei PLA von den SER-Messungen und den Vorhersagen bei 180 °C ab. In Bild 52 (rechts) ist jedoch bei 220 °C eine sehr gute Übereinstimmung bei allen Dehngeschwindigkeiten im Bereich niedriger Hencky-Dehnungen gegeben, weshalb von einem Temperatureffekt auszugehen ist.

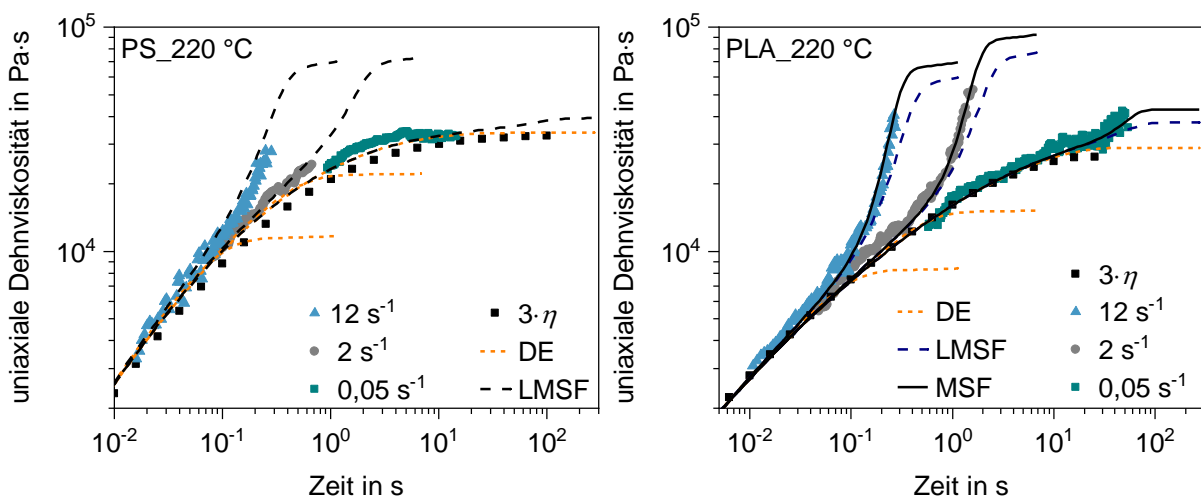


Bild 52: Analyse der nichtlinearen MSF-Modellparameter bei 220 °C

Das LMSF-Modell beschreibt den gesamten Dehnviskositätsverlauf von PS bei den exemplarischen Dehngeschwindigkeiten von 2 s^{-1} und 12 s^{-1} in Bild 51 (links) sehr gut, wohingegen bei $0,05 \text{ s}^{-1}$ die Dehnviskosität bei hohen Hencky-Dehnungen etwas

überschätzt wird. Bei 220 °C in Bild 52 (links) wird bei allen exemplarischen Dehngeschwindigkeiten eine sehr gute Beschreibung der SER-Messungen durch das LMSF-Modell für PS erlangt. Der transiente und uniaxiale Dehnviskositätsverlauf von PLA wird hingegen mit dem LMSF-Modell bei 180 °C etwas unterschätzt, vor allem bei niedrigen Dehngeschwindigkeiten (siehe 0,05 s⁻¹ in Bild 51, rechts). Bei 220 °C in Bild 52 (rechts) wird durch das LMSF-Modell auch bei hohen Dehngeschwindigkeiten von 12 s⁻¹ und zunehmender Hencky-Dehnung die Dehnviskosität unterschätzt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass beim LMSF-Modell aufgrund von $\beta = 1$ keine Verzweigungen bei PLA berücksichtigt werden. Unter Anwendung des MSF-Modells wird hingegen der transiente und uniaxiale Dehnviskositätsverlauf von PLA bei allen Dehngeschwindigkeiten in Bild 51 und in Bild 52 exakt beschrieben und vorhergesagt.

Die Unterschiede in der Vorhersagegüte beruhen auf den jeweiligen Modellannahmen (vgl. Tabelle 9). Beim DE-Modell werden keine Verzweigungen ($\beta = 1$) und ein konstanter Tube-Durchmesser angenommen ($f_{max}^2 = 1$), wohingegen beim LMSF- und MSF-Modell der Tube-Durchmesser aufgrund der Dehndeformation und somit der Verstreckung der Polymerketten in Abhängigkeit von der Zeit verringert wird ($f_{max}^2 > 1$). Im Fall des verzweigten PLA wird die Verzweigung der Polymerketten zusätzlich durch das MSF-Modell mit $\beta > 1$ berücksichtigt. Dieses Dehndeformationsverhalten wird durch die exemplarische Betrachtung der uniaxialen Dämpfungsfunktion bei 180 °C und der Dehngeschwindigkeit 2 s⁻¹ bei PS und PLA in Bild 53 verdeutlicht.

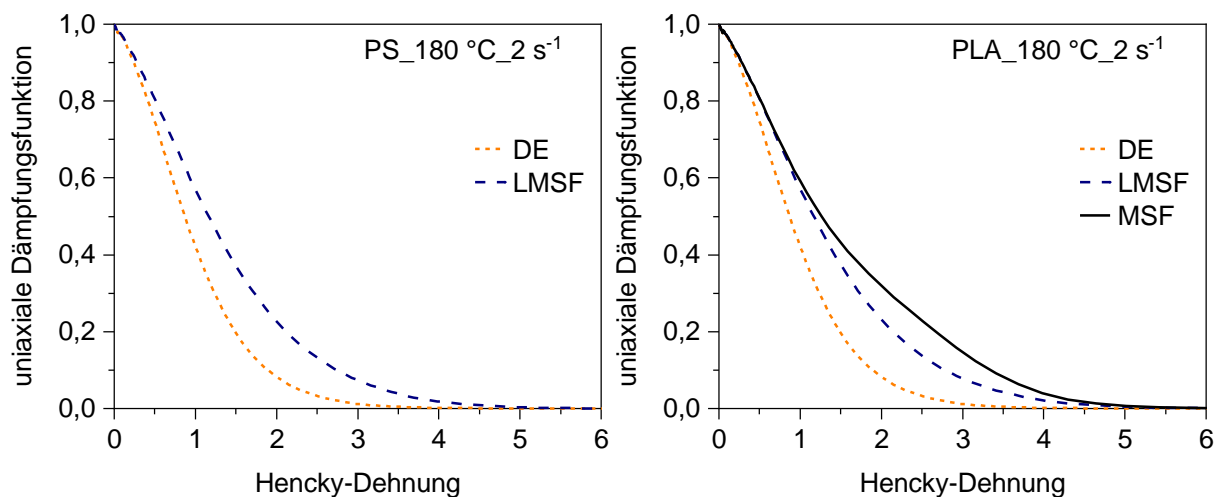


Bild 53: Analyse der uniaxialen Dämpfungsfunktion des DE-, LMSF- und MSF-Modells

Durch die Dämpfungsfunktion wird die Spannungsvorhersage bei nichtlinearen, also hohen und zunehmenden Dehndeformationen korrigiert, indem das Spannungsniveau entsprechend der Dämpfungsfunktion multiplikativ reduziert wird [83, 89]. Dadurch, dass die Dämpfungsfunktion des DE-Modells unterhalb derjenigen des LMSF- oder MSF-Modells liegt, erfolgt eine höhere Spannungsreduktion, wodurch die Dehnviskosität mit einer steigenden Hencky-Dehnung unterschätzt wird. Daher gilt,

dass β und f_{max}^2 für jeden Kunststoff und entsprechend des Temperatur-, Dehngeschwindigkeits- und Dehndeformationsbereichs ermittelt werden müssen.

Modellierung der transienten und uniaxialen Dehnviskosität

Zur Vorhersage der transienten und uniaxialen Dehnviskosität über den gesamten SER-Messbereich hinweg wird für PS das LMSF-Modell verwendet. In Bild 54 sind die entsprechenden LMSF-Modellvorhersagen für die transiente und uniaxiale Dehnviskosität zwischen 180 °C und 240 °C bei drei exemplarisch gewählten Dehngeschwindigkeiten dargestellt. Lediglich bei 180 °C sowie 200 °C und der Dehngeschwindigkeit 0,05 s⁻¹ wird die Dehnviskosität mit einer zunehmenden Hencky-Dehnung durch das LMSF-Modell bei PS überschätzt. Ansonsten ist die Beschreibung der SER-Messdaten durch das LMSF-Modell gegeben. Der Plateauwert und somit die maximal mögliche Spannung bei einem minimalen Tube-Durchmesser (f_{max}^2) kann zwischen 180 °C und 220 °C durch die SER-Messungen nicht bewiesen werden, aufgrund des maximal erreichbaren Hencky-Dehnungsbereichs bis ca. 3,8. Bei 240 °C wird hingegen deutlich, dass f_{max}^2 genügend hoch gewählt wurde.

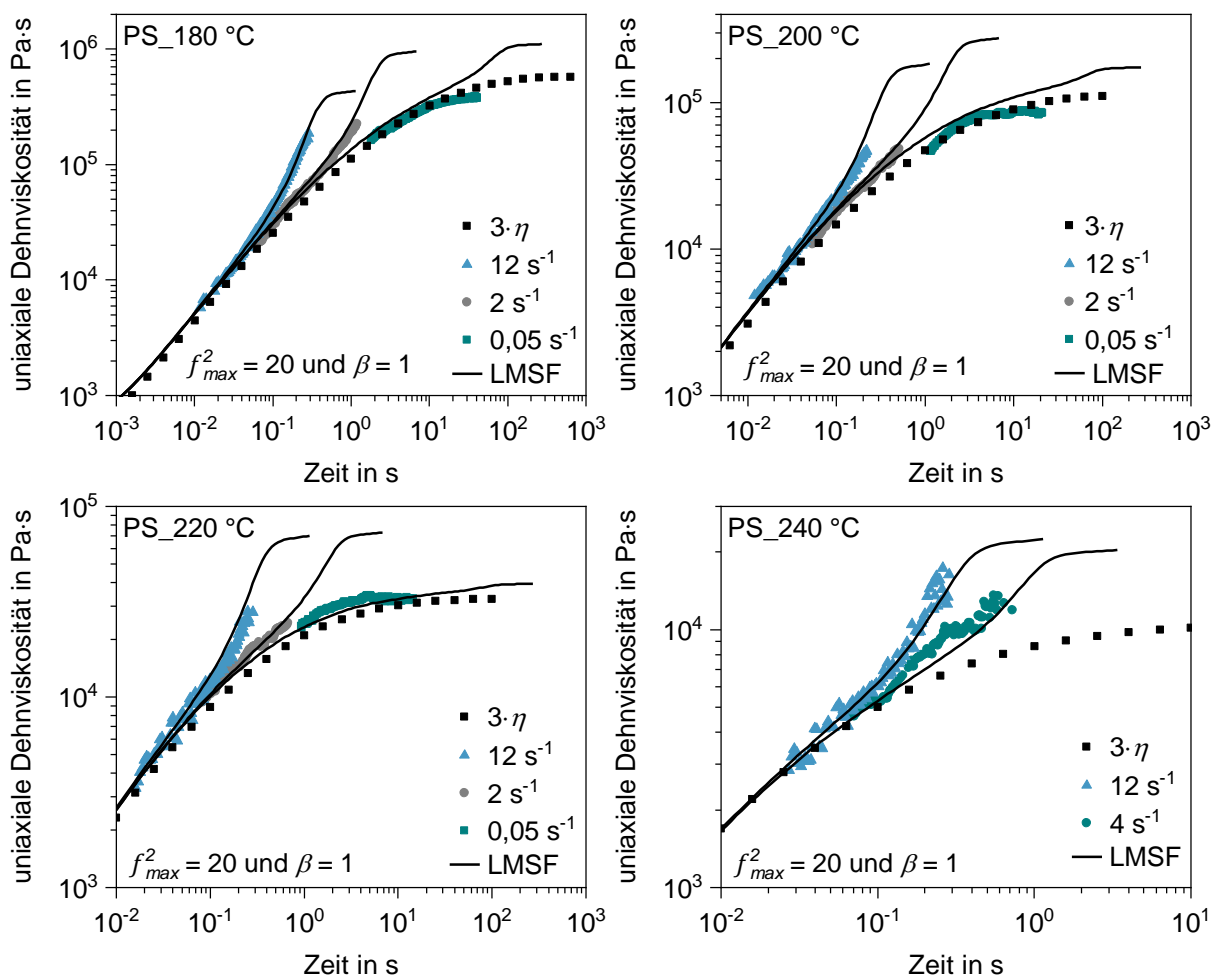


Bild 54: Modellierung der transienten und uniaxialen Dehnviskosität von PS mit dem LMSF-Modell

Durch die Anwendung des MSF-Modells ist eine exakte Beschreibung und somit Vorhersage des transienten und uniaxialen Dehnviskositätsverlaufs für PLA über den gesamten SER-Messbereich bei allen Temperaturen, Dehngeschwindigkeiten und Hencky-Dehnungen über die Zeit in Bild 55 gegeben. Bemerkenswert ist, dass das dehnverfestigende Deformationsverhalten unter einer Dehn deformation von PLA bei allen Dehngeschwindigkeiten und Temperaturen exakt beschrieben und vorhergesagt werden kann. Dadurch kann das gesamte dehn rheologische Fließverhalten aufgrund der Konstitution des Polymers (polydisperse und verzweigte Polymerketten), der Dehngeschwindigkeit und der Dehn deformation über die Zeit für PLA mit dem MSF-Modell beschrieben und vorhergesagt werden. Dies gilt ebenso für die LMSF-Modellvorhersagen für PS in Bild 54. Alle weiteren SER-Messungen und die jeweiligen LMSF- und MSF-Modellvorhersagen sind dem Anhang C4 zu entnehmen.

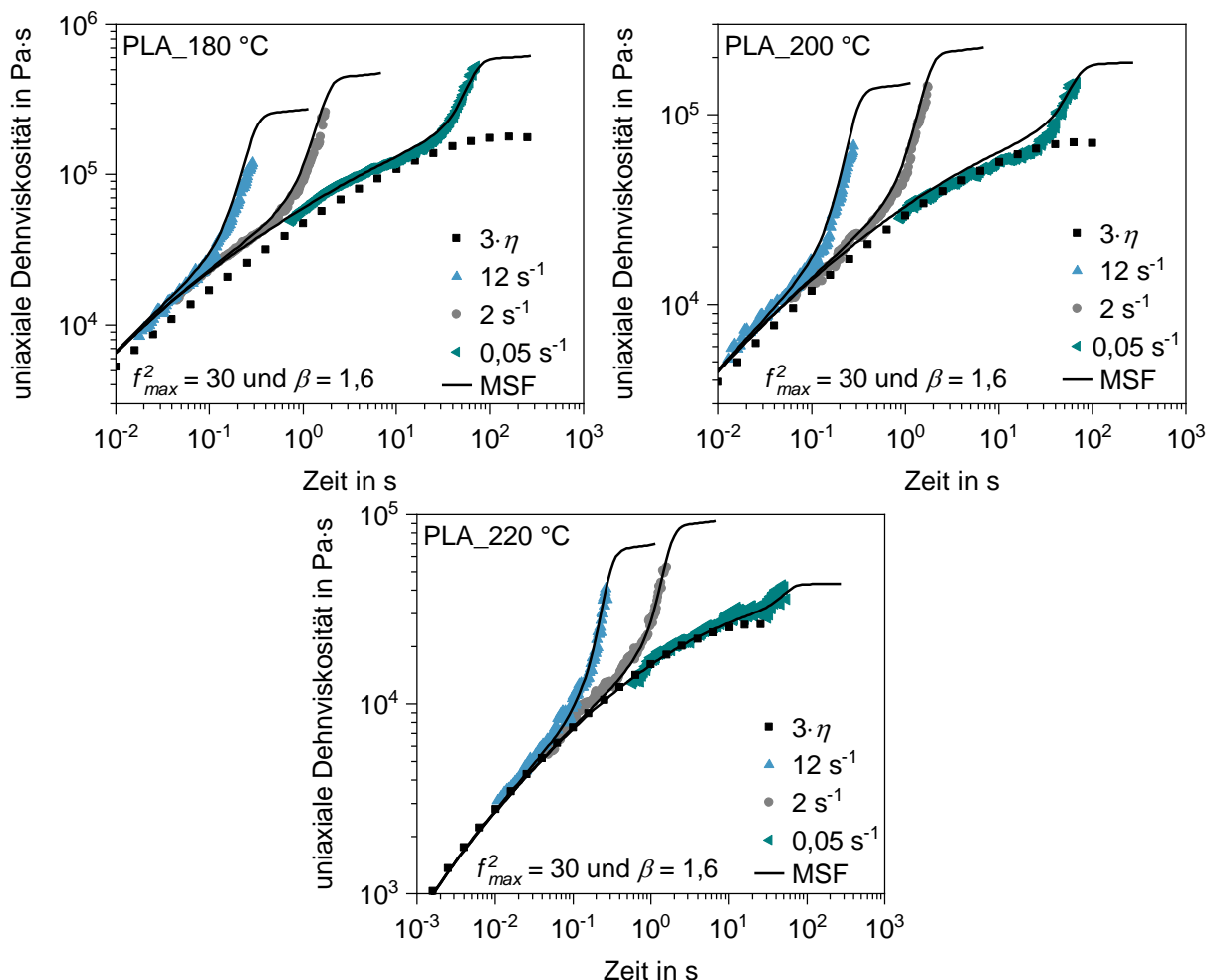


Bild 55: Modellierung der transienten und uniaxialen Dehnviskosität von PLA mit dem MSF-Modell

Aufgrund dessen, dass mit einer Parameterwahl von β und f_{max}^2 die transiente und uniaxiale Dehnviskosität von PS und PLA über den gesamten messtechnisch erfassten Temperatur-, Dehngeschwindigkeits- und Dehn deformationsbereich hinweg beschrieben und vorhergesagt werden kann, gilt automatisch, wie bereits beschrieben, das Superpositionsprinzip [79]. Dadurch wird eine transiente und uniaxiale

Kalibrierung des LMSF- bzw. MSF-Modells erlangt, wodurch ebenso die transiente und äquibiaxiale Dehnviskosität beschrieben werden kann. Dazu wird der Dehnmolenparameter auf $m_E = 1$ umgestellt (vgl. Kapitel 2.3.3) [83].

Vorhersage der transienten und äquibiaxialen Dehnviskosität

Die Vorhersage des transienten und äquibiaxialen Dehnviskositätsverlaufs für PS und PLA erfolgt mittels des transient und uniaxial kalibrierten LMSF- bzw. MSF-Modells in Bild 56. Zusätzlich ist das äquibiaxiale Trouton-Verhältnis ($6 \cdot \eta$) dargestellt.

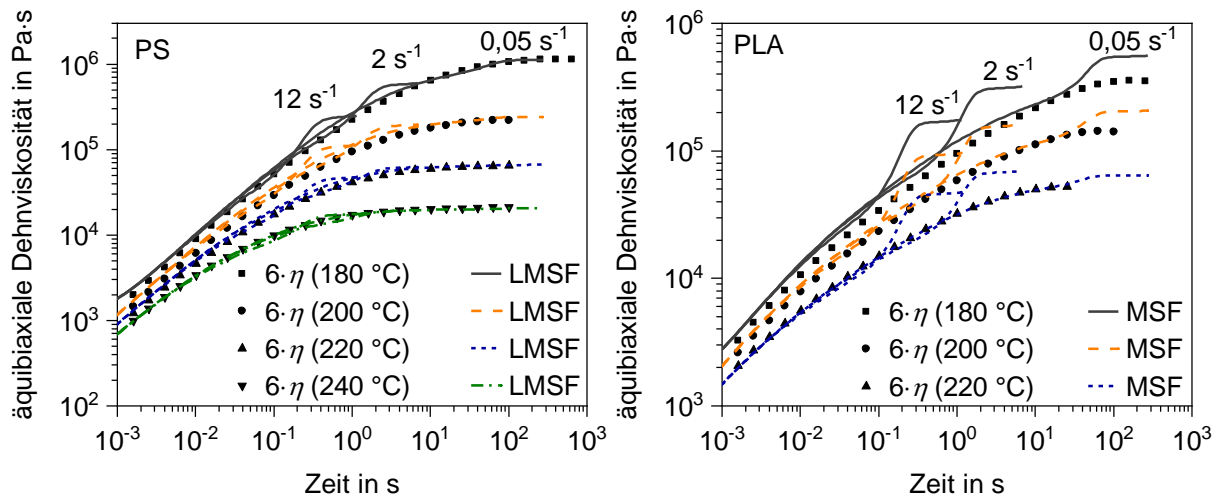


Bild 56: Vorhersage der transienten und äquibiaxialen Dehnviskosität

In Bild 56 ist zu erkennen, dass die transienten und äquibiaxialen Vorhersagen wie bei den uniaxialen Dehnviskositätsvorhersagen bei allen Dehngeschwindigkeiten und bei geringen Hencky-Dehnungen dem äquibiaxialen Trouton-Verhältnis entsprechen und mit einer steigenden Hencky-Dehnung davon abweichen. Dies zeigt sich vor allem bei PLA. Bei PS wird hingegen das äquibiaxiale Trouton-Verhältnis durch die Vorhersagen bei kleinen Dehngeschwindigkeiten exakt beschrieben. Bei PLA ist zudem zu erkennen, dass mit einer steigenden Temperatur und sinkenden Dehngeschwindigkeit das dehnverfestigende Deformationsverhalten schwächer ausgeprägt ist. Dies konnte ebenso bei den transient und uniaxial gemessenen Dehnviskositätsverläufen beobachtet werden. Somit kann die Plausibilität der Vorhersagen in Bild 56 bestätigt werden. Gestützt wird dies zusätzlich durch die ganzheitliche transiente und uniaxiale Kalibrierung des LMSF- und MSF-Modells, wodurch die transiente und äquibiaxiale Dehnviskosität mit dem LMSF- und MSF-Modell für alle betrachteten Temperaturen und Dehngeschwindigkeiten uneingeschränkt vorhergesagt werden kann [83].

5.2.4 Modellierung der temperatur-, druck- und treibmittelkonzentrations-abhängigen transienten Dehnviskosität

Zur Beschreibung des dehnreologischen Fließverhaltens einer treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze während der Expansion des Treibmittels, muss eine Kopplung des

LMSF- bzw. MSF-Modells mit den ermittelten Superpositionsprinzipien gemäß der Modellbildung des Kapitels 3.3 erfolgen.

Beschreibung der transienten und uniaxialen Dehnviskosität $\mu_u(t, \dot{\epsilon}, T, p, c)$

Zur Übertragung der in Kapitel 5.1.2 ermittelten Superpositionsprinzipien unter einer Scherdeformation auf eine Dehndeformation werden die bereits im vorherigen Kapitel 5.2.3 diskutierten und in Bild 54 sowie in Bild 55 dargestellten SER-Messungen bei den Dehngeschwindigkeiten 12 s^{-1} , 2 s^{-1} und $0,05 \text{ s}^{-1}$ für PS und PLA herangezogen. Unter Anwendung des Zusammenhangs in Gl. 3.10 können die transient und uniaxial ermittelten Dehnviskositätsmessdaten (SER-Messungen) in Bild 54 und Bild 55 auf einen beliebigen Wert der Temperatur, des Drucks und der Treibmittelkonzentration, ausgehend von deren Referenzbedingungen (SER-Messbedingungen: T_0 entsprechend der SER-Messtemperatur, $p_0 = 1 \text{ bar}$ und $c_0 = 0 \text{ M.-% N}_2$), verschoben werden. In Bild 57 resultiert somit die verschobene transiente und uniaxiale Masterkurve der Dehnviskosität $\mu_u(t, \dot{\epsilon}, T, p, c)$ aus den SER-Messdaten in Abhängigkeit von der Zeit, der Dehngeschwindigkeit, der Temperatur, dem Druck und der Treibmittelkonzentration bei den gewählten Bedingungen hinsichtlich T , p und c .

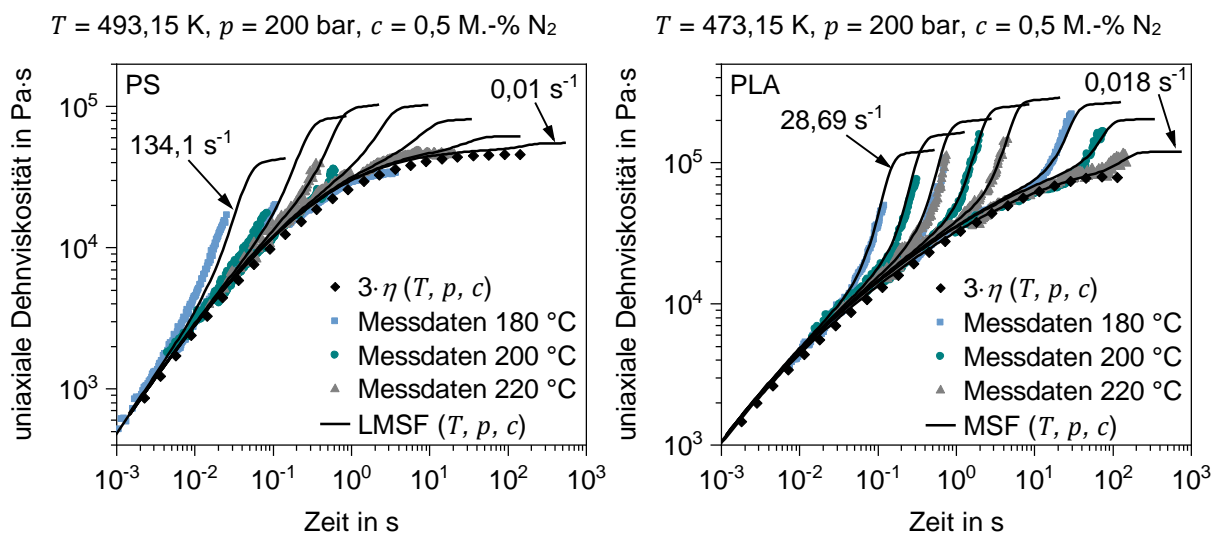


Bild 57: Validierung des erweiterten LMSF- und MSF-Modells unter einer uniaxialen Dehndeformation

Es ist zu beachten, dass die Superposition ebenso auf die Dehngeschwindigkeit gemäß Gl. 3.11 angewandt werden muss, wodurch sich ein deutlich vergrößerter Dehngeschwindigkeitsbereich gegenüber dem messbaren ergibt. Aufgrund der transienten Darstellung der Dehnviskosität (Dehnviskosität über die Zeit in Abhängigkeit von der Dehngeschwindigkeit) erfolgt eine Verschiebung um $+45^\circ$.

Wird nun das kalibrierte LMSF- bzw. das MSF-Modell mit den Superpositionsprinzipien gemäß Gl. 3.10 gekoppelt, kann hierdurch der transiente Dehnviskositätsverlauf der verschobenen transienten und uniaxialen Masterkurve der Dehnviskositätsmessungen bei jeder Dehngeschwindigkeit exakt beschrieben und vorhergesagt werden. Dadurch

wird die Übertragung der unter einer Scherdeformation ermittelten Superposition auf eine Dehndeformation und die Kopplung mit dem LMSF- bzw. MSF-Modell bewiesen.

Dies zeigt sich in Bild 57 eindeutig dadurch, dass die verschobenen transienten und uniaxialen Dehnviskositätsmessungen einen einheitlichen transienten und uniaxialen Dehnviskositätsverlauf bei den neu gewählten Bedingungen hinsichtlich T , p und c bilden und eine Übereinstimmung mit dem verschobenen uniaxialen Trouton-Verhältnis $3 \cdot \eta(T, p, c)$, innerhalb der in Kapitel 5.2.2 diskutierten Grenzen, gegeben ist. Zudem können die verschobenen transienten und uniaxialen Dehnviskositätsmessungen mit dem kalibrierten und gekoppelten LMSF- und MSF-Modell bei den gewählten Bedingungen hinsichtlich T , p und c für PS und PLA exakt beschrieben und vorhergesagt werden. Dies gilt selbst für sehr hohe Dehngeschwindigkeiten von ca. 134 s^{-1} , wie bei PS in Bild 57 (links) dargestellt.

Beschreibung der transienten und äquibiaxialen Dehnviskosität $\mu_b(t, \dot{\epsilon}, T, p, c)$

Nachdem die Zusammenhänge gemäß der Modellbildung in Kapitel 3.3 bisher für die transiente und uniaxiale Dehnviskosität $\mu_u(t, \dot{\epsilon}, T, p, c)$ bewiesen werden konnten, erfolgt nun die Übertragung auf die transiente und äquibiaxiale Dehnviskosität $\mu_b(t, \dot{\epsilon}, T, p, c)$ in Abhängigkeit von der Zeit, der Dehngeschwindigkeit, der Temperatur, dem Druck und der Treibmittelkonzentration. Dazu wird der aufgestellte Zusammenhang gemäß Gl. 3.12 angewandt. Die Datengrundlage hierzu bilden die bereits diskutierten LMSF- und MSF-Modellvorhersagen in Bild 56 des Kapitels 5.2.3 bei den jeweiligen Referenztemperaturen T_0 (PS: 180 °C , 200 °C , 220 °C , 240 °C und PLA: 180 °C , 200 °C , 220 °C), dem Referenzdruck $p_0 = 1 \text{ bar}$ und der Referenztreibmittelkonzentration $c_0 = 0 \text{ M.-% N}_2$. Die Vorhersage der transienten und äquibiaxialen Dehnviskosität $\mu_b(t, \dot{\epsilon}, T, p, c)$ bei den neu gewählten Bedingungen hinsichtlich T , p und c ist in Bild 58 dargestellt.

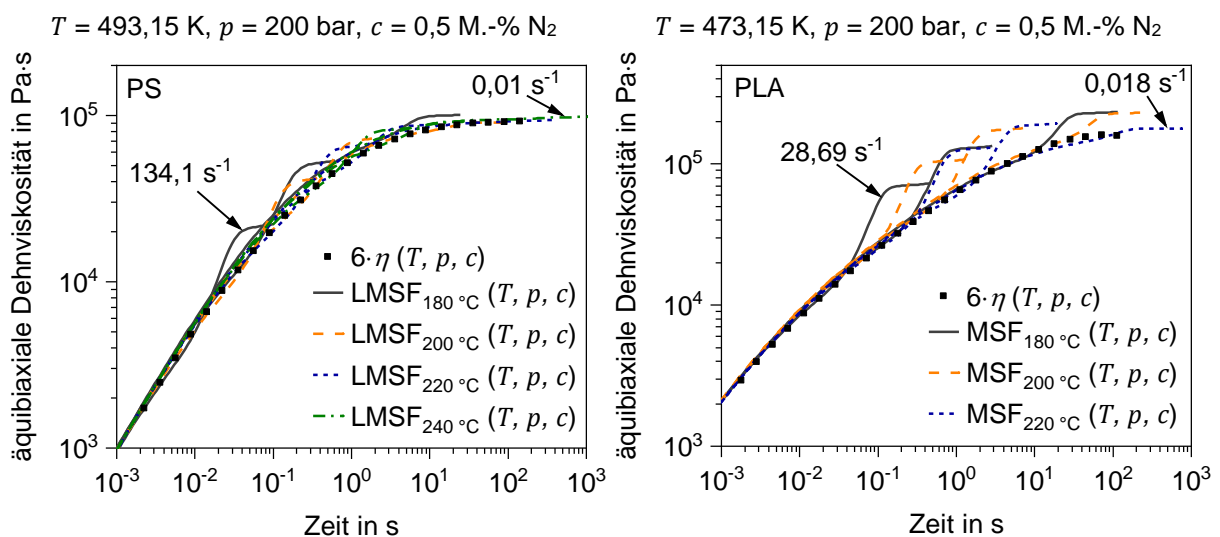


Bild 58: Validierung des erweiterten LMSF- und MSF-Modells unter einer äquibiaxialen Dehndeformation

Es ist zu erkennen, dass auch unter einer temperatur-, druck- und treibmittelkonzentrationsabhängigen transienten und äquibiaxialen LMSF- und MSF-Modellvorhersage $\mu_b(t, \dot{\epsilon}, T, p, c)$ eine Kopplung mit den Superpositionsprinzipien bei den neu und exemplarisch gewählten Bedingungen hinsichtlich T , p und c in Bild 58 möglich ist. Dies zeigt sich eindeutig durch die Überlagerung aller Vorhersagen in Bild 58 bei den neu gewählten Bedingungen, ausgehend von den Referenzbedingungen in Bild 56. Weiterhin zeigt der Vergleich der transienten und äquibiaxialen LMSF- und MSF-Modellvorhersagen mit dem entsprechenden äquibiaxialen Trouton-Verhältnis $6 \cdot \eta(T, p, c)$ bei den gewählten Bedingungen hinsichtlich T , p und c in Bild 58 eine eindeutige Übereinstimmung innerhalb der in Kapitel 5.2.2 diskutierten Grenzen auf. Somit ist die Kopplung des LMSF- bzw. MSF-Modells mit den Superpositionsprinzipien in Bild 57 für die transiente uniaxiale und in Bild 58 für die transiente äquibiaxiale Dehnavisitätsvorhersage vollständig bewiesen.

5.3 Inline-Charakterisierung und Beschreibung des initialen Expansions- und Dehndeformationsverhaltens

5.3.1 Beurteilung der Reproduzierbarkeit der visuellen Inline-Beobachtungsmethode

Zur erstmaligen Inline-Charakterisierung des initialen Expansions- und Dehndeformationsverhaltens des Treibmittels in der Kunststoffschmelze wird die in Kapitel 4.2 beschriebene visuelle Inline-Beobachtungsmethode während der Granulatbildung in der UWG angewandt. Dabei werden je Beobachtungszeitpunkt eines jeden Versuchs 30 Bilder aufgenommen und ausgewertet, wobei jedes aufgenommene Bild ein neues im Schnittprozess befindliches Granulat abbildet (vgl. Kapitel 4.2.1). Die mittlere projizierte Granulatfläche zu jedem Beobachtungszeitpunkt ist in Bild 59 (links) exemplarisch für PLA bei 220 °C sowie bei verschiedenen N_2 -Konzentrationen bei ansonsten gleichbleibenden Prozessbedingungen dargestellt.

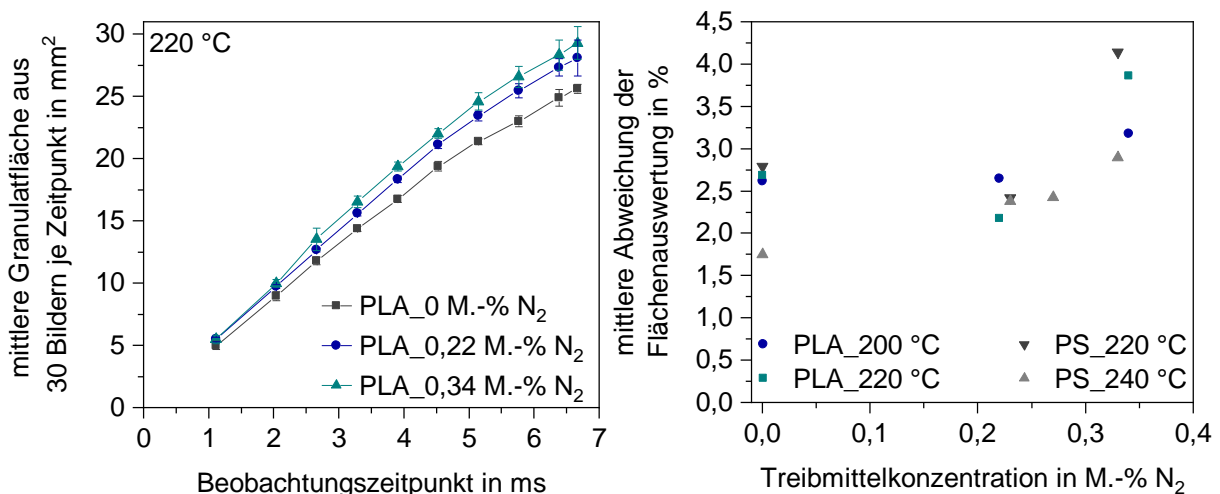


Bild 59: Projizierte Granulatfläche und Analyse der Reproduzierbarkeit der Inline-Beobachtung

Dabei zeigt sich, dass die mittlere projizierte Granulatfläche über die Zeit und somit über die Beobachtungszeitpunkte zunimmt. Dies erscheint aus physikalischen Gründen plausibel, da aufgrund des kontinuierlichen Massenausstrags des Extruders das beobachtete Volumen und somit die projizierte Granulatfläche am Düsenaustritt mit der Zeit ansteigen muss. Zudem wird mit einer steigenden Treibmittelbeladung eine zunehmende Expansion und somit eine vergrößerte projizierte Granulatfläche zu jedem Zeitpunkt, im Vergleich zu einer geringeren Treibmittelbeladung, erwartet. Somit kann durch die mit der visuellen Inline-Beobachtungsmethode aufgenommenen Bilder (900 ausgewertete Bilder in Bild 59, links) das Expansionsverhalten des Treibmittels in Abhängigkeit von dem verwendeten Kunststoff, der Treibmittelkonzentration und den Prozessbedingungen der Extrusion analysiert werden.

Aufgrund dessen, dass jedes aufgenommene Bild zu jedem Beobachtungszeitpunkt einem neuen im Schnittprozess befindlichen Granulat entspricht, kann die Wiederholgenauigkeit bzw. die Reproduzierbarkeit des Versuchsablaufs und der Inline-Beobachtungsmethode beurteilt werden. Dabei entspricht jeder Datenpunkt in Bild 59 (rechts) der gemittelten Abweichung eines jeden Versuchs mit jeweils zehn Beobachtungszeitpunkten, wie exemplarisch in Bild 59 (links) dargestellt. Die über alle Versuche und zu jedem Beobachtungszeitpunkt gemittelte Wiederholgenauigkeit kann mit 2,8 % angegeben werden. Dazu wurden insgesamt 3.900 Bilder und somit voneinander unabhängige Granulate während der Granulatbildung aufgenommen und analysiert. Somit ist die Reproduzierbarkeit des Versuchsablaufs, der visuellen Inline-Beobachtungsmethode und die wiederholbare Auswertung der projizierten Granulatfläche während der Granulatbildung eindeutig gegeben.

5.3.2 Analyse des Expansionsverhaltens des Treibmittels

Das Expansionsverhalten des Treibmittels in der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze kann im einfachsten Fall am Ende des Aufschäumprozesses anhand der Dichte (vgl. hydrostatische Auftriebsmethode in Kapitel 4.2.3) der aus der UWG entnommenen Granulate (nach 4.520 ms) in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen beurteilt werden.

In Bild 60 ist zu erkennen, dass die mittlere Dichte der geschäumten Granulate mit einer steigenden N_2 -Konzentration und einer steigenden Temperatur abnimmt. Dabei konnte anhand der gewählten Prozessbedingungen eine Dichtereduktion um bis zu 53 % gegenüber der Festkörperdichte bei PLA erreicht werden. Wichtig zu beachten ist, dass es nicht Ziel dieser Arbeit ist, eine möglichst geringe Schaumdichte und homogene Schaumstruktur zu erlangen, sondern erstmals das initiale Expansions- und Dehndeformationsverhalten am Blasenrand zu erfassen und ganzheitlich zu beschreiben.

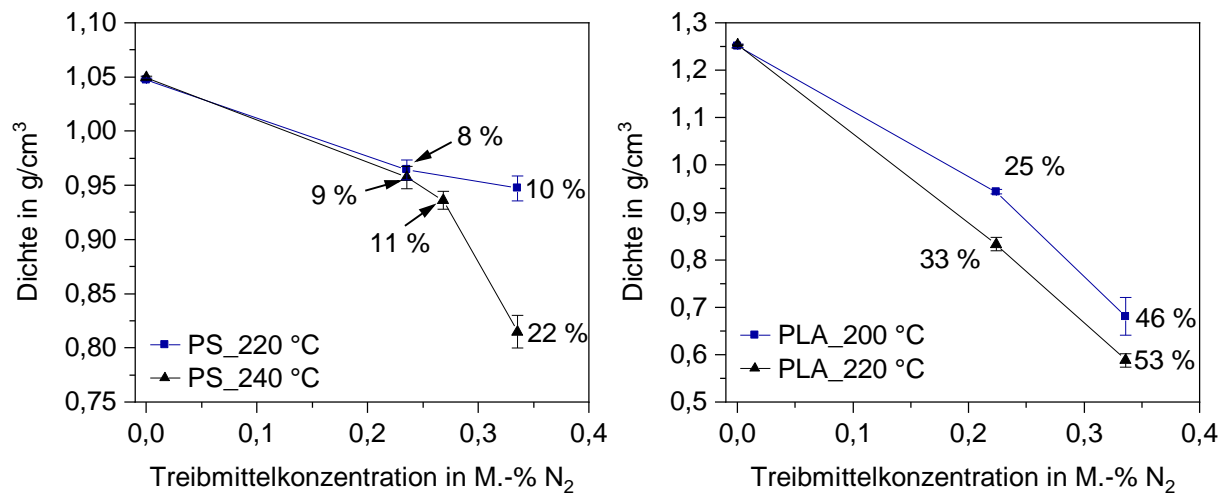


Bild 60: Analyse der Dichte in Abhängigkeit von der N₂-Konzentration und der Temperatur

Das Expansionsverhalten des Treibmittels und somit die resultierende Granulatdichte kann anhand der Viskosität erläutert werden. Dabei herrscht am Blasenrand bei einer erhöhten Temperatur und Treibmittelbeladung eine verringerte Dehnviskosität vor, wodurch Blasen einfacher und schneller aufgrund des geringeren Widerstands in der umgebenden treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze wachsen können. Zudem steht mit einer erhöhten N₂-Konzentration mehr Treibmittel zur Verfügung, wodurch die Dichte weiter reduziert wird. Dem gegenüber steht, dass mit einer sinkenden Temperatur und somit steigenden Viskosität die Druckabfallrate beim Durchströmen der Lochplatte bei einer konstanten Extrusionsgeschwindigkeit erhöht wird. Hierdurch müsste die Nukleierungsrate ansteigen [14, 44]. Dies müsste, wie bei Stange [11] oder Wang [8], zu einer steigenden Dichtereduktion führen, da mehr Blasen nukleieren. In Bild 60 wird jedoch bei allen Versuchen eine steigende Dichtereduktion mit einer steigenden Temperatur bei derselben N₂-Konzentration erlangt, im Vergleich zu einer sinkenden Temperatur und somit erhöhten Druckabfallrate.

Das in Bild 60 beobachtete Verhalten zeigten hingegen auch Lee et al. [47] in der Schaumextrusion. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Druckabfallrate zwar für die Nukleierung entscheidend, jedoch nicht maßgeblich für das spätere Blasenwachstumsverhalten ist. Hierfür sprechen auch die relativ geringen Druckunterschiede (Extrusionsdruck) innerhalb der Versuchsreihen von PS und PLA zwischen den gewählten Extrusionstemperaturen und N₂-Konzentrationen (PS: zwischen min. 96 bar und max. 120 bar; PLA: zwischen min. 146 bar und max. 176 bar). Daher spielt vor allem die Temperatur, die Treibmittelkonzentration und somit die am Blasenrand vorherrschende äquibiaxiale Dehnviskosität eine entscheidende Rolle für das Expansions- und Blasenwachstumsverhalten.

Dies zeigt sich insbesondere bei der Analyse des initialen Expansionsverhaltens des ausgewerteten Stickstoffvolumens $V_{N_2}(t)$ über die Zeit in Bild 61. Dieses wird anhand

der mit der visuellen Inline-Beobachtungsmethode aufgenommenen Bilder zu jedem Beobachtungszeitpunkt während der Unterwassergranulierung ausgewertet und mittels des aufgestellten Modells in Kapitel 3.1 beschrieben. Zusätzlich zur Inline-Beobachtung sind die ausgewerteten Scans der projizierten Granulatfläche der Granulate nach der Granulierung zum Beobachtungszeitpunkt 4.520 ms in Bild 61 dargestellt. Die Auswertung der jeweiligen Einzelvolumina eines jeden Versuchs und Beobachtungszeitpunkts in der UWG sind dem Anhang C5 zu entnehmen.

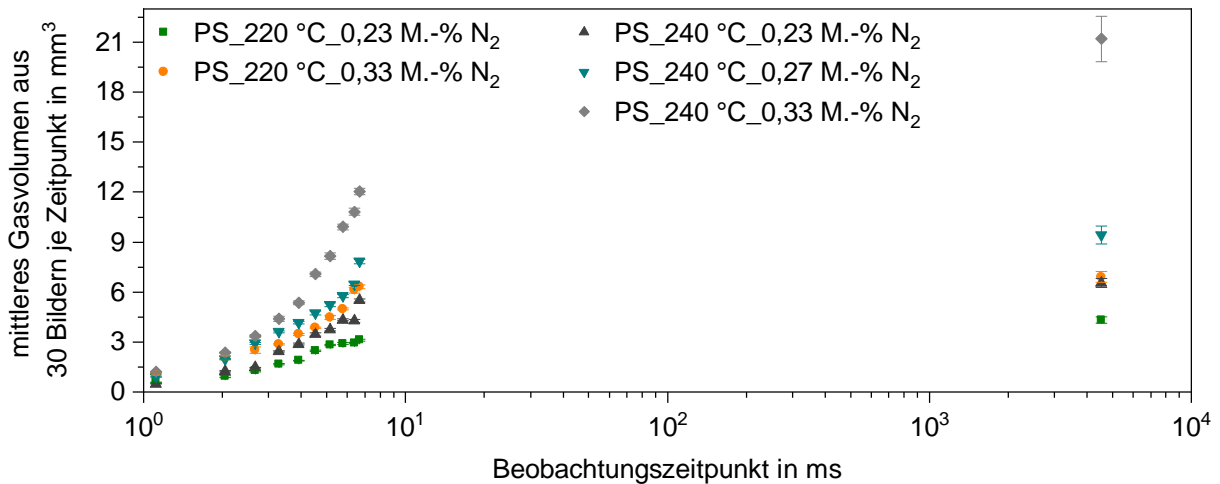


Bild 61: Initiales Expansionsverhalten von N₂ in PS

Das initiale Expansionsverhalten von N₂ in PS in Bild 61 folgt dem Verhältnis der resultierenden Dichte in Bild 60 in Abhängigkeit von der Temperatur sowie der N₂-Konzentration und somit der vorherrschenden Viskosität. Während der nahezu isothermen Granulatbildung (im Zeitbereich zwischen 1,1 ms bis 6,7 ms) zeigt sich dies eindeutig. Dabei ist das Expansionsverhalten bei derselben N₂-Konzentration bei 240 °C zu jedem Zeitpunkt deutlich erhöht im Vergleich zu 220 °C. Dieses Verhalten zeigt sich ebenso zwischen dem letzten Beobachtungszeitpunkt des Schnitts (6,7 ms) und der Entnahme des Granulats aus dem Prozess nach ca. 4.520 ms. Dabei nimmt das Gasvolumen des Treibmittels bei bspw. 220 °C und 0,33 M.-% N₂ um lediglich 9 % zu, wohingegen bei 240 °C bei derselben N₂-Konzentration aufgrund der verringerten Viskosität das Gasvolumen um ca. 57 % zunimmt. Somit hemmt eine ansteigende bzw. erhöhte Viskosität die Expansion des Treibmittels. Dieser Effekt wird durch die Abkühlung des Granulats im betrachteten Zeitbereich zwischen 6,7 ms und 4.520 ms verstärkt. Die berechnete kalorische Mitteltemperatur des Granulats im betrachteten Zeitbereich in Bild 61 kann dem Anhang B5 entnommen werden.

Der Einfluss der N₂-Konzentration auf das Expansionsverhalten zeigt sich in Bild 61 bei Betrachtung einer konstanten Temperatur. Hierbei gilt, je höher die N₂-Konzentration, desto größer ist die Expansion zu jedem Beobachtungszeitpunkt. Dieses Verhalten wird auch bspw. von Wang [8] oder Lee et al. [47] aufgezeigt. Dabei

kann der Einfluss des Druckabfalls und somit der Einfluss der hierdurch hervorgerufenen Nukleierungsrate nahezu ausgeschlossen werden, da der Druck bei den treibmittelbeladenen Versuchen mit PS bei 220 °C zwischen 110 bar und 112 bar und bei 240 °C zwischen 96 bar und 99 bar liegt und damit vernachlässigbar ist (vgl. Anhang B6). Aufgrund dessen, kann zudem mittels der Versuche mit PS bei bspw. 240 °C die Sensitivität der visuellen Inline-Beobachtungsmethode mit der zusätzlichen N₂-Konzentration von 0,27 M.-% N₂ bewertet werden. Dabei zeigt sich, dass das Expansionsverhalten bei 0,27 M.-% N₂ zwischen demjenigen bei 0,23 M.-% N₂ und 0,33 M.-% N₂ liegt. Dies entspricht dem Erwarteten und kann zudem durch einen Vergleich anhand des Verhältnisses der resultierenden Dichte bei 240 °C in Abhängigkeit von der N₂-Konzentration in Bild 60 bestätigt werden.

Die aufgrund des Expansionsverhaltens von N₂ in PS diskutierten Zusammenhänge gelten ebenso für die Analyse des Expansionsverhaltens von N₂ in PLA (vgl. Bild 62, links). Jedoch ist das Expansionsverhalten von N₂ bei den Versuchen mit PLA deutlich erhöht zu jedem Beobachtungszeitpunkt gegenüber den Versuchen mit PS. Dies ist bei der Temperatur von 220 °C in Bild 62 (rechts) deutlich zu erkennen.

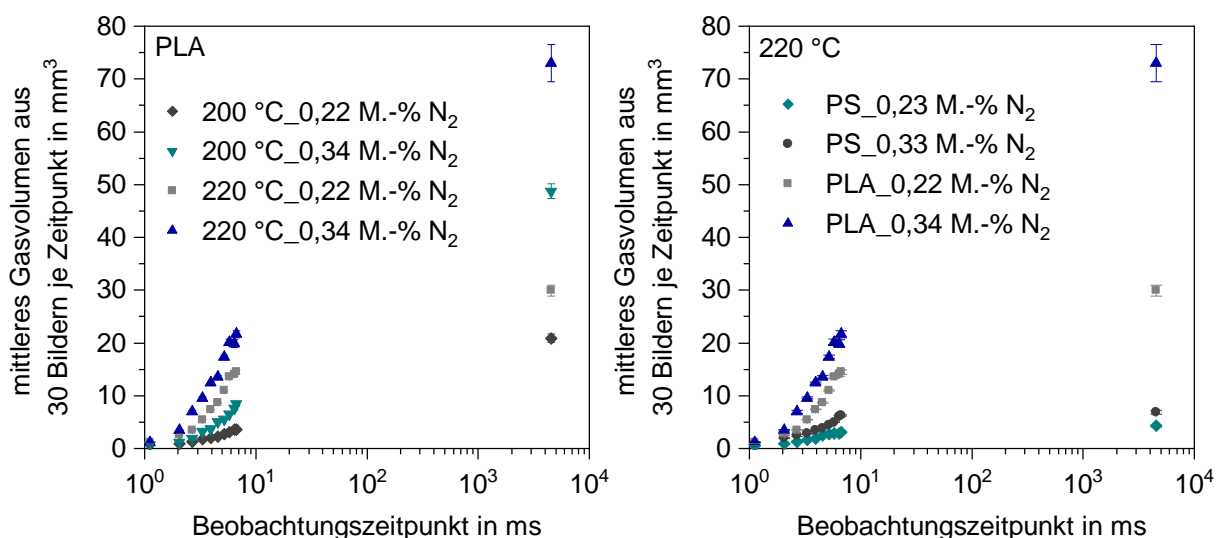


Bild 62: Expansionsverhalten von N₂ in PLA (links) und Vergleich von PS und PLA bei 220 °C (rechts)

Ein Grund für das erhöhte Expansionsverhalten von N₂ in PLA könnte der um ca. 36 bar (32 %) erhöhte Extrusionsdruck gegenüber PS bei beiden N₂-Konzentrationen und ansonsten identischen Prozessbedingungen in Bild 62 (rechts) sein. Hierdurch müssten bei PLA mehr Blasen nukleieren und anschließend anwachsen. Darüber hinaus ist aus Kapitel 4.1.3 und Kapitel 5.2 eindeutig hervorgegangen, dass durch die Modifikation von PLA verzweigte Polymerketten resultieren. Durch die Verzweigung der Polymerketten wird ein dehnverfestigendes Deformationsverhalten unter einer Dehndeformation hervorgerufen. Damit einhergehend wird die Schmelzefestigkeit erhöht, wodurch ein Blasen kollaps, das Aufreißen von Gasblasen und somit ein Gasverlust sowie die Blasenkoaleszenz verhindert werden können. Aufgrund dessen

liegt es nahe, dass das Expansionsverhalten bei derselben Temperatur und N_2 -Konzentration von der Konstitution der Polymerketten und dem damit einhergehenden Fließverhalten unter einer Dehndeformation abhängig ist. Dies wird ebenso in der Literatur [8, 11] aufgezeigt und durch die Ausführungen zu Bild 60 und Bild 61 gestützt.

Der Einfluss einer variierenden Abkühlung der PS- und PLA-Granulate bei der Extrusionstemperatur von 220 °C und der konstanten Wassertemperatur von 80 °C während der Unterwassergranulierung kann als mögliche Ursache ausgeschlossen werden. Dies begründet sich mithilfe der berechneten kalorischen Mitteltemperatur des Granulates, welche für PS und PLA über die Zeit der Granulierung bis zur Entnahme des Granulats aus der UWG nahezu identisch ist (vgl. Bild 77 des Anhangs B5).

5.3.3 Charakterisierung des Dehndeformationsverhaltens am Blasenrand

Das initiale Dehndeformationsverhalten am Blasenrand während des Blasenwachstums kann mithilfe des zuvor untersuchten initialen Expansionsverhaltens des Treibmittels in der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze charakterisiert werden. Dazu wird die vorherrschende Hencky-Dehnung und Dehngeschwindigkeit am Blasenrand während der Expansion des Treibmittels unter Anwendung des aufgestellten Modells in Kapitel 3.1 und der Auswertungsmethode in Kapitel 4.2.3 ermittelt. Dies ist für PS in Bild 63 für den inline beobachteten Zeitbereich zwischen 1,1 ms und 6,7 ms dargestellt.

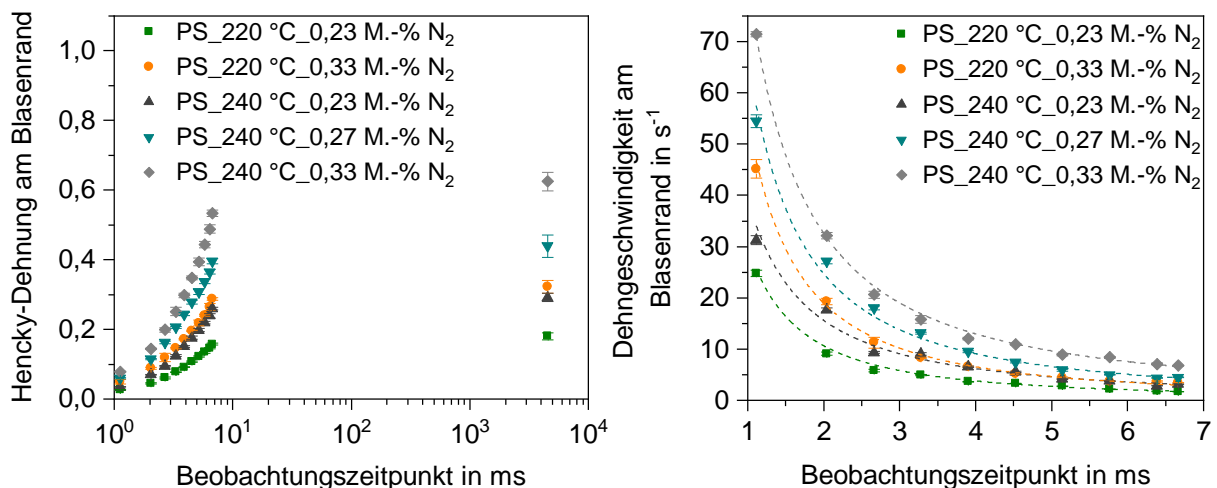


Bild 63: Hencky-Dehnung (links) und Dehngeschwindigkeit während der Expansion des Treibmittels am Blasenrand (rechts) bei PS

Die Hencky-Dehnung am Blasenrand nimmt bei PS in Bild 63 (links) über die Zeit zu. Dies erscheint logisch, da das zuvor vorgestellte und diskutierte Expansionsverhalten über die Zeit zunimmt. Somit muss die am Blasenrand vorherrschende Hencky-Dehnung aufgrund der Expansion des Treibmittels über die Zeit zunehmen. Dementsprechend folgt die Hencky-Dehnung am Blasenrand den bereits diskutierten Abhängigkeiten von der Temperatur und der N_2 -Konzentration. Gleiches gilt für die aus

der Hencky-Dehnung und der Zeit berechneten Dehngeschwindigkeit am Blasenrand in Bild 63 (rechts).

Die während der Expansion des Treibmittels vorherrschende Dehngeschwindigkeit am Blasenrand und deren Trend (angenähert durch eine Wachstumsfunktion, gestrichelte Linie) ist in Bild 63 (rechts) dargestellt. Dabei fällt die Dehngeschwindigkeit innerhalb der ersten 4 ms nahezu schlagartig ab. Wird der letzte Beobachtungszeitpunkt nach ca. 4.520 ms miteinbezogen, so fällt die Dehngeschwindigkeit am Blasenrand bis auf nahezu Null ab (vgl. Bild 88 des Anhangs C6). Ein Grund hierfür ist, dass das Treibmittel schlagartig nach dem Düsenaustritt expandiert und somit ein rasches Blasenwachstum innerhalb der ersten Millisekunden nach dem Düsenaustritt eintritt. Dadurch, dass die Blasen weiter anwachsen, wird immer mehr Treibmittel aus der umgebenden treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze benötigt, um den Blasenwachstumsprozess aufrecht zu erhalten. Dem fortschreitenden Blasenwachstumsprozess steht dabei jedoch die zunehmende äquibiaxiale Dehnviskosität am Blasenrand entgegen. Diese nimmt mit einer steigenden Hencky-Dehnung und sinkenden Dehngeschwindigkeit über die Zeit des Blasenwachstums immer weiter zu. Dadurch wird das Blasenwachstum immer weiter gehemmt, wodurch die Dehngeschwindigkeit am Blasenrand über die Zeit trotz einer weiterhin zunehmenden Hencky-Dehnung am Blasenrand abnehmen muss. Diese Beobachtungen gelten ebenso für die Versuche mit PLA (vgl. Bild 88 im Anhang C6).

Der Vergleich des Dehndeformationsverhaltens zwischen PS und PLA bei 220 °C ist in Bild 64 dargestellt und zeigt eindeutig, dass die vorherrschende initiale Hencky-Dehnung und Dehngeschwindigkeit (angenähert durch eine Wachstumsfunktion) am Blasenrand bei PLA zu jedem Beobachtungszeitpunkt größer ist als bei PS. Dieses Verhalten kann analog anhand des aufgezeigten und in Bild 62 (rechts) diskutierten Expansionsverhaltens von N₂ in PS und in PLA bei 220 °C erläutert werden.

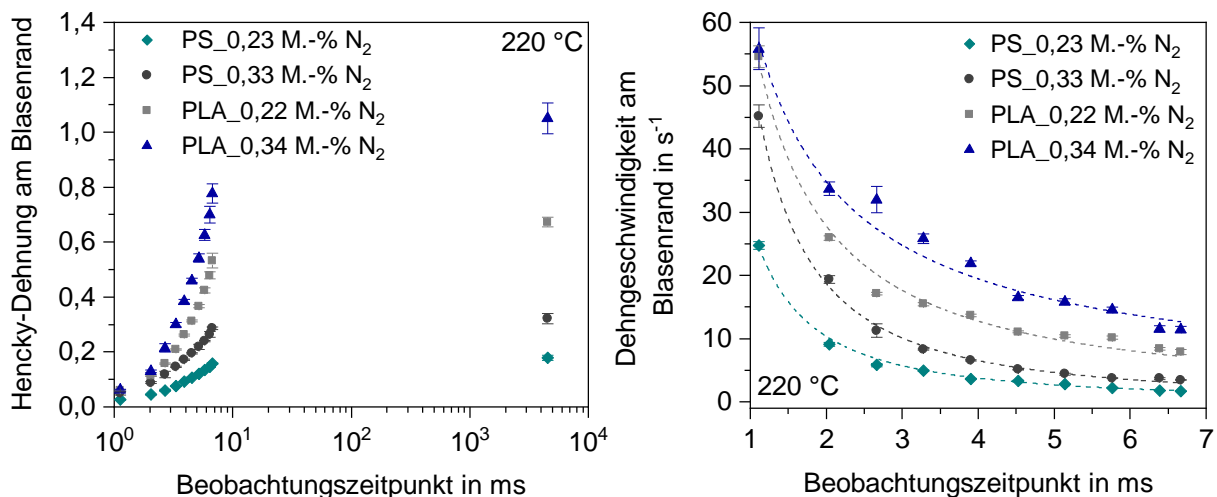


Bild 64: Hencky-Dehnung (links) und Dehngeschwindigkeit während der Expansion des Treibmittels am Blasenrand (rechts) bei PS und PLA bei 220 °C

Ein direkter Vergleich des initial und inline ermittelten Dehndeformationsverhaltens am Blasenrand mit Literaturdaten ist nicht gegeben, da im initialen und somit direkt nach der Nukleierung inline beobachteten Zeitbereich im realen Verarbeitungsprozess keine Untersuchungen in der Literatur existieren (vgl. Kapitel 2.4). Zudem ist die Expansionsrate und somit die Dehngeschwindigkeit, wie bereits aufgezeigt, vom verwendeten Kunststoff (Fließverhalten) und den Prozessbedingungen (Temperatur, Druck, Treibmittelbeladung) abhängig. Wird jedoch der Zeitbereich zwischen 6,7 ms und 4.520 ms betrachtet, kann zumindest eine Abschätzung der Plausibilität der ermittelten Dehngeschwindigkeiten mit Literaturdaten vollzogen werden. So wird von Kropp [22] die Dehngeschwindigkeit am Blasenrand zwischen 9 s^{-1} und $0,5 \text{ s}^{-1}$ in einer extrudierten und geschäumten PS-Flachfolie nach dem Düsenaustritt über die Zeit angegeben. Tuladhar und Mackley [54] geben die simulativ abgeschätzte Dehngeschwindigkeit am Blasenrand (Pentan in PS) zwischen 4 s^{-1} und $0,1 \text{ s}^{-1}$ im Zeitbereich zwischen 50 ms und 10 s sowie Ramesh und Lee [46] (n-Butan in PE-LD) zwischen $2,5 \text{ s}^{-1}$ und 0 s^{-1} im Zeitbereich zwischen 500 ms und 4 s nach der Nukleierung an. Ein Vergleich mit den ermittelten Dehngeschwindigkeiten in Bild 64 (rechts) zeigt, dass diese im Zeitbereich zwischen 6,7 ms und 4.520 ms in einem ähnlichen Dehngeschwindigkeitsbereich liegen. So fällt die in Bild 64 (rechts) dargestellte Dehngeschwindigkeit zum Beobachtungszeitpunkt 6,7 ms von maximal $11,5 \text{ s}^{-1}$ (PLA_220 °C_0,34 M.-% N₂) und minimal $1,8 \text{ s}^{-1}$ (PS_220 °C_0,23 M.-% N₂) auf ca. $0,06 \text{ s}^{-1}$ bis ca. $0,005 \text{ s}^{-1}$ zum Beobachtungszeitpunkt 4.520 ms ab.

Mithilfe der vorgestellten Inline-Beobachtungsmethode und anhand des aufgestellten Modells kann somit erstmals aufgezeigt werden, dass die Dehngeschwindigkeit am Blasenrand während des initialen Blasenwachstums im realen Verarbeitungsprozess deutlich höher ist im Vergleich zu den bisherigen Angaben in der Literatur. Dadurch wird insbesondere deutlich, dass der initiale Blasenwachstumsprozess viskositätsgetrieben ist. Zur Untersuchung und Beschreibung des initialen Blasenwachstumsverhaltens ist daher die Kenntnis des dehnreologischen Fließverhaltens in Abhängigkeit von der am Blasenrand vorherrschenden Hencky-Dehnung und Dehngeschwindigkeit unabdingbar.

5.3.4 Beschreibung des äquibiaxialen Dehnviskositätsverlaufs am Blasenrand

Die Beschreibung des am Blasenrand vorherrschenden transienten und äquibiaxialen Dehnviskositätsverlaufs während des Blasenwachstums wird mit dem kalibrierten und gekoppelten LMSF- bzw. MSF-Modell in Abhängigkeit von dem am Blasenrand vorherrschenden und zuvor diskutierten Dehndeformationsverhalten erlangt.

In Kapitel 5.2.4 konnte erfolgreich die Kopplung der Superpositionsprinzipien mit dem LMSF- bzw. MSF-Modell zur Beschreibung des transienten uni- und äquibiaxialen

Dehnviskositätsverlaufs in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck und der Treibmittelkonzentration aufgezeigt werden. Aufgrund dessen, dass durch die Anwendung der Superpositionsprinzipien zudem die Dehngeschwindigkeit verschoben werden muss, konnte ebenso aufgezeigt werden, dass über einen sehr weiten Dehngeschwindigkeitsbereich (bspw. zwischen $134,1 \text{ s}^{-1}$ und $0,01 \text{ s}^{-1}$ bei PS in Bild 58) eine exakte Vorhersage der äquibiaxialen Dehnviskosität $\mu_b(t, \dot{\epsilon}, T, p, c)$ durch das LMSF- bzw. MSF-Modell gegeben ist. Des Weiteren liegt die maximal am Blasenrand während des Blasenwachstumsprozesses vorherrschende Hencky-Dehnung bei ca. 1,1 (vgl. PLA_220 °C_0,34 M.-% N₂ in Bild 64). Dadurch, dass die uniaxiale Kalibrierung des LMSF- bzw. MSF-Modells anhand der SER-Messungen bis zu einer Hencky-Dehnung von ca. 3,2 vollzogen wurde, kann mit dem kalibrierten und gekoppelten LMSF- bzw. MSF-Modell die am Blasenrand vorherrschende äquibiaxiale Dehnviskosität exakt beschrieben werden. Dies gilt für jeden Beobachtungszeitpunkt in Abhängigkeit von der am Blasenrand während des Blasenwachstums vorherrschenden Hencky-Dehnung und Dehngeschwindigkeit. In Bild 65 ist dies für den Bereich des initialen Blasenwachstums zwischen 1,1 ms und 6,7 ms dargestellt.

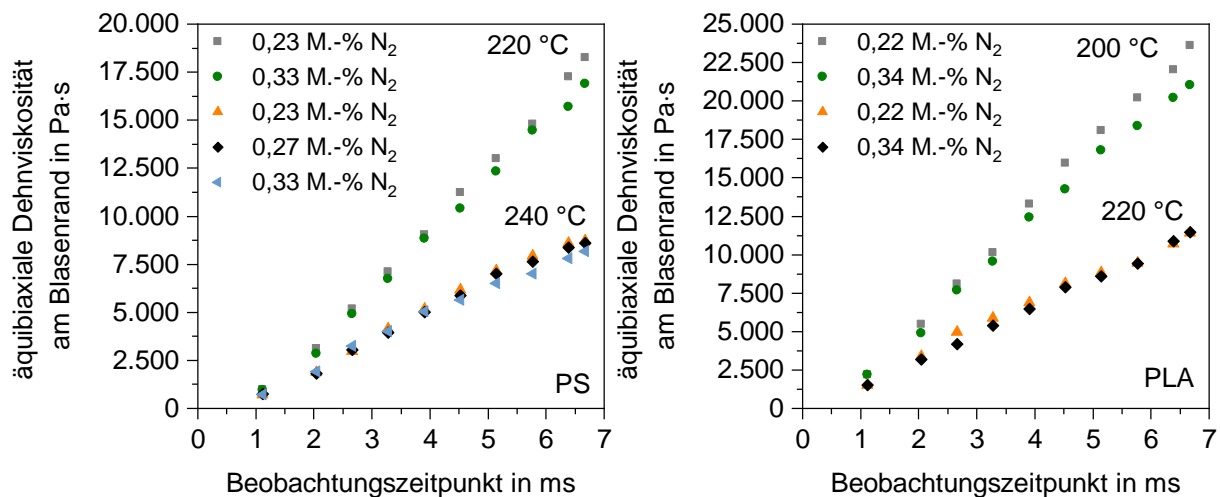


Bild 65: Äquibiaxialer Dehnviskositätsverlauf während der initialen Expansion des Treibmittels am Blasenrand von PS und PLA

Es zeigt sich in Bild 65, dass zu Beginn und somit direkt nach der Nukleierung (im Vergleich zu späteren Zeitpunkten) eine deutlich verringerte äquibiaxiale Dehnviskosität am Blasenrand vorherrscht. Dies erscheint plausibel, da die ermittelte Dehngeschwindigkeit am Blasenrand direkt nach der Nukleierung sehr hoch und die Hencky-Dehnung gering ist (vgl. Kapitel 5.3.3). Aufgrund der abnehmenden Dehngeschwindigkeit und zunehmenden Hencky-Dehnung am Blasenrand über die Zeit des Blasenwachstums muss somit die äquibiaxiale Dehnviskosität am Blasenrand über die Zeit zunehmen. Weiterhin ist in Bild 65 die typische Abhängigkeit von der Temperatur und der Treibmittelkonzentration auf die äquibiaxiale Dehnviskosität zu erkennen. Dabei fällt auf, dass der Einfluss der Treibmittelkonzentration deutlich

geringer ist gegenüber dem Einfluss der Temperatur auf die äquibiaxiale Dehnviskosität am Blasenrand. Dieser Effekt entspricht dem Erwarteten, da der Temperatureinfluss bereits in Kapitel 5.1.2 als dominierender Einfluss gegenüber dem Einfluss der Treibmittelbeladung oder des Drucks ausgemacht wurde. Der Einfluss des Drucks auf die äquibiaxiale Dehnviskosität kann dabei vernachlässigt werden, da der Druck der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze beim Durchströmen der Bohrung auf der Lochplatte innerhalb von wenigen Millisekunden abfällt und sich dem Wasserdruck (ca. 1 bar) in der Wasserbox der UWG annähert. Gleiches gilt für den Druck in der Blase während des Blasenwachstums.

Interessanterweise zeigt sich bei PLA und bei 220 °C in Bild 65 zudem, dass die äquibiaxiale Dehnviskositätsreduktion, hervorgerufen durch eine höhere Treibmittelkonzentration, vermutlich aufgrund des vorherrschenden Dehndeformationsverhaltens am Blasenrand ausgeglichen werden kann. Dabei müsste aufgrund der Treibmittelkonzentration und der höheren Dehngeschwindigkeit am Blasenrand zu jedem Zeitpunkt bei 0,34 M.-% N₂ die äquibiaxiale Dehnviskosität gegenüber derjenigen bei 0,22 M.-% N₂ verringert sein. Da jedoch die Hencky-Dehnung am Blasenrand bei 0,34 M.-% N₂ zu jedem Beobachtungszeitpunkt deutlich größer ist als bei 0,22 M.-% N₂ kann dieser Effekt aufgrund der Dehnverfestigung bei PLA und somit einer überproportionalen Zunahme der äquibiaxialen Dehnviskosität ausgeglichen werden (vgl. Bild 88 Anhang C6). Es zeigt sich daher, dass die Kenntnis des Dehndeformationsverhaltens am Blasenrand zur Beschreibung der während des Blasenwachstums am Blasenrand vorherrschenden äquibiaxialen Dehnviskosität zwingend notwendig ist.

Zur Beschreibung der äquibiaxialen Dehnviskosität am Blasenrand in einem weiten Zeitbereich ($\geq 6,7$ ms) über das Blasenwachstum hinweg, werden die Superpositionsprinzipien auf den letzten Inline-Beobachtungszeitpunkt (Zeitpunkt 6,7 ms) angewandt. Dabei ist, wie zuvor und in Kapitel 5.1.2 diskutiert, der Einfluss der Temperatur dominierend. Somit kann der Gasdruck in der Blase und die restliche in der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze vorherrschende Treibmittelbeladung gegenüber dem Einfluss der Temperatur durch die fortschreitende Abkühlung des geschäumten Granulates in der UWG vernachlässigt werden. Anhand der berechneten kalorischen Mitteltemperatur des Granulates im Wasserkreislauf der UWG (vgl. Anhang B5) wird somit eine repräsentative äquibiaxiale Dehnviskosität ab dem Inline-Beobachtungszeitpunkt 6,7 ms berechnet. Die Temperaturverschiebung wird dabei innerhalb deren Gültigkeitsbereich angewandt. Bei PS ist somit eine Temperaturverschiebung bis zu einer Temperatur von 180 °C (ca. T_g+80 °K, siehe Kapitel 5.1.2) und bei PLA bis ca. 152 °C (T_m) möglich.

In Bild 66 zeigt sich, dass die äquibiaxiale Dehnviskosität nach dem Schnitt des Granulats aufgrund der Abkühlung im Wasserkreislauf in der UWG stark ansteigt. Bei einem direkten Vergleich zwischen PS und PLA bei 220 °C wird deutlich, dass die vorherrschende äquibiaxiale Dehnviskosität am Blasenrand bei PS deutlich höher ist gegenüber der von PLA. Hierdurch wird zudem ersichtlich, weshalb die Expansion des Treibmittels in Bild 62 bei PLA gegenüber der bei PS zu jedem Beobachtungszeitpunkt bei ansonsten identischen Prozessbedingungen deutlich größer ist.

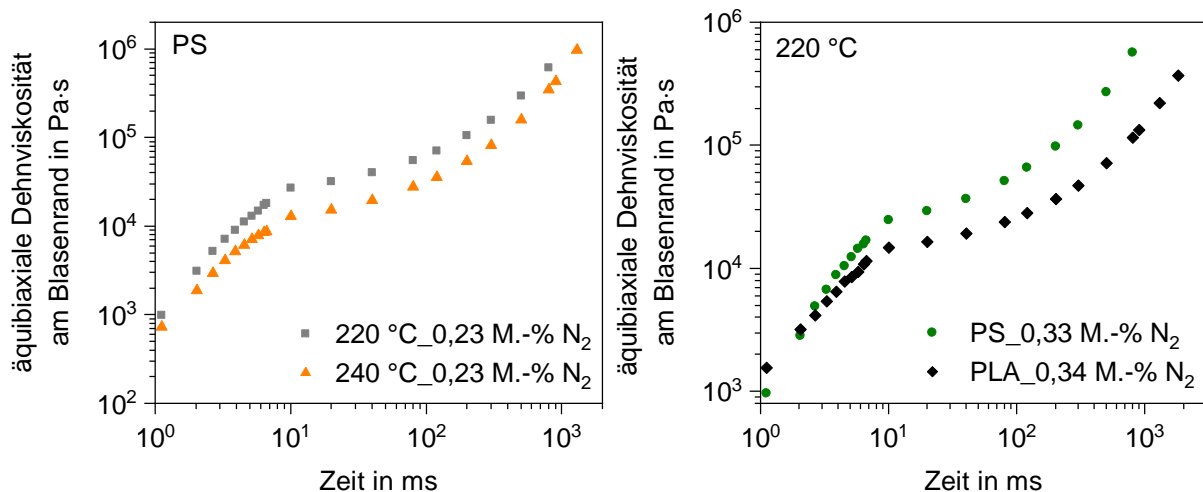


Bild 66: Äquibiaxialer Dehnviskositätsverlauf während der Expansion des Treibmittels am Blasenrand

5.4 Analyse und Vorhersage des initialen Blasenwachstumsverhaltens

Zur Untersuchung des initialen Blasenwachstumsverhaltens gemäß Kapitel 4.2.3 wird das in Kapitel 5.3.2 diskutierte initiale Expansionsverhalten des Treibmittels $V_{N_2}(t)$ über die Zeit ins Verhältnis zur mittleren Blasenanzahl innerhalb der geschäumten Granulate gesetzt. Hierdurch wird das Blasenwachstumsverhalten einer mittleren und repräsentativen Blase unter der Annahme, dass die resultierende Blasenanzahl in guter Näherung derjenigen zum ersten Beobachtungszeitpunkt entspricht, abgebildet.

Die mittlere Blasenanzahl eines jeden Versuchs wird aus CT-Analysen von jeweils drei zu unterschiedlichen Zeitpunkten entnommenen geschäumten Granulaten je Prozesseinstellung erlangt. Die Validierung der CT-Analysen erfolgt durch einen Vergleich der aus der CT-Analyse ermittelten Dichte der geschäumten Granulate mit derjenigen der hydrostatischen Auftriebsmethode und der berechneten Dichte aus den Flächenscans der geschäumten und ungeschäumten Granulate (vgl. Kapitel 4.2.3). Es zeigt sich, dass zwischen den drei Methoden zur Auswertung der Dichte lediglich eine mittlere Abweichung von 1,72 % bei PS und 3,54 % bei PLA vorliegt (vgl. Bild 89 des Anhangs C7). Somit kann die Auswertung der mittleren Blasenanzahl und der mittleren Blasengröße innerhalb der geschäumten Granulate durch die CT-Analysen bestätigt werden. Zudem zeigt diese Auswertung auch, dass die flächenmäßige Auswertung

der projizierten Granulatfläche zur Bestimmung des Stickstoff- und des Kunststoffvolumens aus den Versuchen mit und ohne Treibmittel in der UWG gültig sind.

Die Auswertung der mittleren Blasenanzahl innerhalb der geschäumten Granulate in Bild 67 zeigt, dass die mittlere Blasenanzahl bei allen Versuchen mit der Treibmittelbeladung ansteigt, außer bei PS und 220 °C. Daher wurden bei den Versuchen mit PS und 220 °C weitere Granulate mit der CT untersucht, jedoch mit demselben Ergebnis wie in Bild 67 dargestellt. Der Effekt, dass mehr Blasen mit einer steigenden Treibmittelbeladung nukleieren und anwachsen zeigen auch bspw. Kichatov et al. [42].

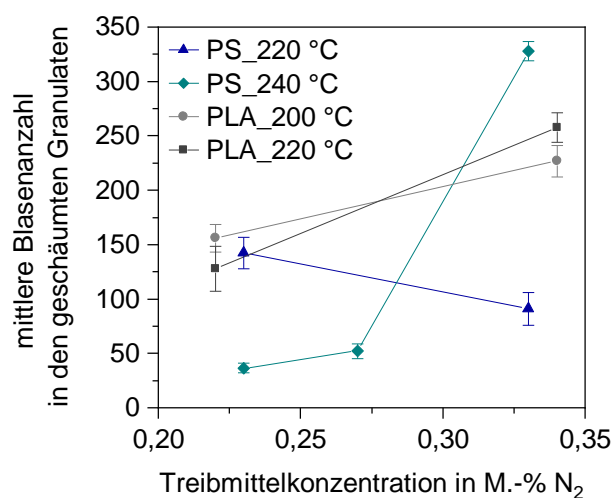


Bild 67: Mittlere Blasenanzahl aus den CT-Analysen der geschäumten Granulate

Ein eindeutiger Trend der mittleren Blasenanzahl über die Temperatur bei einer konstanten Treibmittelkonzentration konnte nicht ausgemacht werden. Ein Grund hierfür könnte sein, dass es mit einer steigenden Temperatur zunehmend zum Blasenzerfall und/oder zur Blasenkoaleszenz kommt, da die Schmelzefestigkeit und die Viskosität verringert werden. Dadurch, dass die CT-Analysen anhand der Dichte der geschäumten Granulate mit zwei weiteren und davon unabhängigen Methoden validiert wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die Blasenanzahl und die jeweilige Blasengröße wahrheitsgetreu erfasst wurden.

Das aus dem Stickstoffvolumen $V_{N_2}(t)$ und der mittleren Blasenanzahl ermittelte initiale und mittlere Blasenwachstumsverhalten ist von der Temperatur und daher von der äquibiaxialen Dehnaviskosität abhängig. Dies ist in Bild 68 (unten) bei PLA besonders deutlich zu erkennen. Dabei wächst die mittlere Gasblase bei einer gleichbleibenden N₂-Konzentration und einer erhöhten Temperatur und somit niedrigeren Viskosität deutlich schneller und letztendlich größer an als bei der niedrigeren Temperatur und höheren Viskosität (vgl. hierzu auch Bild 65). Dieses

Verhalten wird auch in der Literatur von bspw. Lee et al. [47] beschrieben. Einzig bei PS und 0,33 M.-% N_2 liegen zu den initialen Beobachtungszeitpunkten (1,1 ms bis 6,7 ms) größere Gasblasen bei 220 °C im Vergleich zu 240 °C vor (vgl. Bild 68, oben). Ein Grund hierfür ist, dass die mittlere Blasenanzahl bei PS und 220 °C mit einer steigenden Treibmittelbeladung absinkt und bei 240 °C deutlich ansteigt und sich nahezu verneunfacht (vgl. Bild 67). Zum letzten Beobachtungszeitpunkt (4.520 ms) gleicht sich die mittlere Blasengröße an, da das Expansionsverhalten von PS bei 240 °C und 0,33 M.-% N_2 deutlich größer ist als bei 220 °C (vgl. Bild 61).

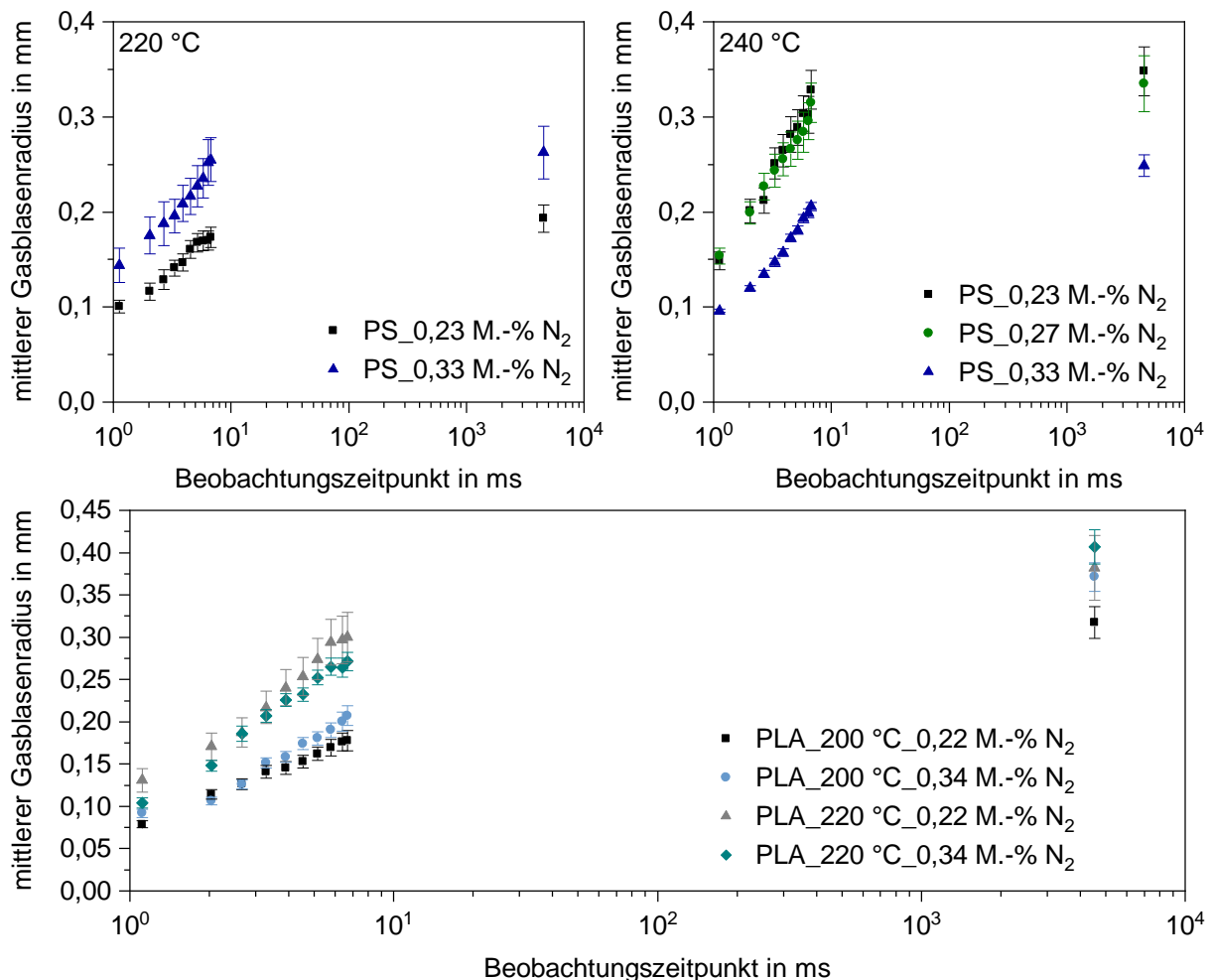


Bild 68: Initiale Blasenwachstumsanalyse von PS und PLA

Ein eindeutiger Trend des mittleren Blasenwachstumsverhaltens in Abhängigkeit von der N_2 -Konzentration bei einer konstanten Temperatur ist in Bild 68 nicht auszumachen. So liegt die mittlere Blasengröße bei den Versuchen mit PS und 220 °C sowie bei PLA und 200 °C bei der höheren N_2 -Konzentration oberhalb von derjenigen bei der geringeren N_2 -Konzentration, wohingegen vor allem bei PS und 240 °C sowie bei PLA und 220 °C ein gegenteiliger Trend auftritt. Dabei könnte ein wesentlicher Einflussfaktor die mittlere Blasenanzahl sein. Shimoda et al. [143] leiteten aus ihren Experimenten einen allgemeinen Trend ab, bei welchem der mittlere Gasblasenradius mit einer steigenden Treibmittelbeladung abnimmt, da mehr Blasen nukleieren.

Aufgrund dessen, dass sich die mittlere Blasenanzahl bei PS und bei 240 °C zwischen der geringen und hohen N₂-Konzentration nahezu verneunfacht (vgl. Bild 67) wird dieser Effekt hier besonders deutlich. Liegt eine geringere mittlere Blasenanzahl, wie bei PS und bei 220 °C sowie 0,33 M.-% N₂ vor, muss somit der mittlere Blasenradius zwangsläufig gegenüber der geringeren Treibmittelkonzentration von 0,23 M.-% N₂ ansteigen, da das Stickstoffvolumen mit einer steigenden N₂-Konzentration und Temperatur bei allen Versuchen zunahm (vgl. Kapitel 5.3.2).

Interessanterweise entspricht das in Bild 68 dargestellte mittlere und repräsentative Blasenwachstumsverhalten zum letzten Beobachtungszeitpunkt auch dem Verhalten des zahlen- und volumengemittelten Blasenradius der CT-Analysen in Bild 90 des Anhangs C7. Dabei liegt der in Bild 68 ermittelte mittlere und repräsentative Blasenradius bei allen Versuchen zwischen dem zahlen- und volumengemittelten Blasenradius der CT-Analysen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass das mittlere und repräsentative Blasenwachstumsverhalten aus dem Verhältnis des Stickstoffvolumens über die Zeit und der mittleren Blasenanzahl richtig abgebildet wird.

Dadurch, dass kein einheitlicher Trend des mittleren und repräsentativen Blasenwachstumsverhalten ausgemacht werden konnte, zeigt sich weiterhin, dass das mittlere Blasenwachstumsverhalten und im speziellen das mittlere initiale Blasenwachstumsverhalten von weiteren Einflussfaktoren bestimmt wird. Zur gleichzeitigen Untersuchung dieser Einflussfaktoren und auch deren gegenseitigen Wechselwirkung wird im Folgenden das isotherme „Single-Cell-Modell“ (vgl. Kapitel 2.2.3), in welchem eine isolierte Blase innerhalb einer isothermen und treibmittelbeladenen Einflusszelle anwächst, angewandt. Zur Untersuchung der Einflussfaktoren wird eine Sensitivitätsanalyse am Beispiel von PS bei 220 °C durchgeführt. Das ermittelte mittlere und repräsentative Blasenwachstumsverhalten unterliegt dabei im Zeitbereich zwischen 1,1 ms und 6,7 ms ebenso einer nahezu isothermen Bedingung innerhalb des Granulates (vgl. Anhang B5), wodurch die Verwendung eines isothermen Blasenwachstumsmodells gerechtfertigt ist. Die für die Sensitivitätsanalyse notwendigen physikalischen Startwerte bzw. Eingangsgrößen können der Tabelle 20 des Anhangs C8 entnommen werden. Ausgehend von den gewählten Startwerten (blaue Linie in Bild 69 und in Bild 70) werden die Einflussfaktoren einzeln variiert (gestrichelte Linien in Bild 69 und in Bild 70) und deren Einfluss auf das Blasenwachstumsverhalten bewertet.

In Bild 69 sind die Einflussfaktoren dargestellt, welche als Startwert vorgegeben werden und über das Blasenwachstum hinweg veränderlich sind (Blasenradius, Einflusszellenradius, Treibmittelkonzentration und Gasdruck). Generell muss R_0 (Blasenradius) als Startwert für die Blasenwachstumssimulation vorgegeben und abgeschätzt werden. In der Literatur [8, 50, 54, 56, 140] wird R_0 zwischen 0,1 µm und

10 μm angegeben. R_0 sollte dabei genügend klein gewählt werden, damit der kritische Radius der Nukleierung abgebildet wird. Da hier jedoch der Einfluss der Startwerte des Blasenwachstumsmodells auf das Blasenwachstumsverhalten über die Zeit untersucht wird, sollte die Rechenzeit möglichst gering gehalten werden (Rechenzeit steigt mit sinkendem R_0). Daher wurde $R_0 = 10 \mu\text{m}$ als Standardwert für die Sensitivitätsanalyse der Blasenwachstumssimulationen festgelegt.

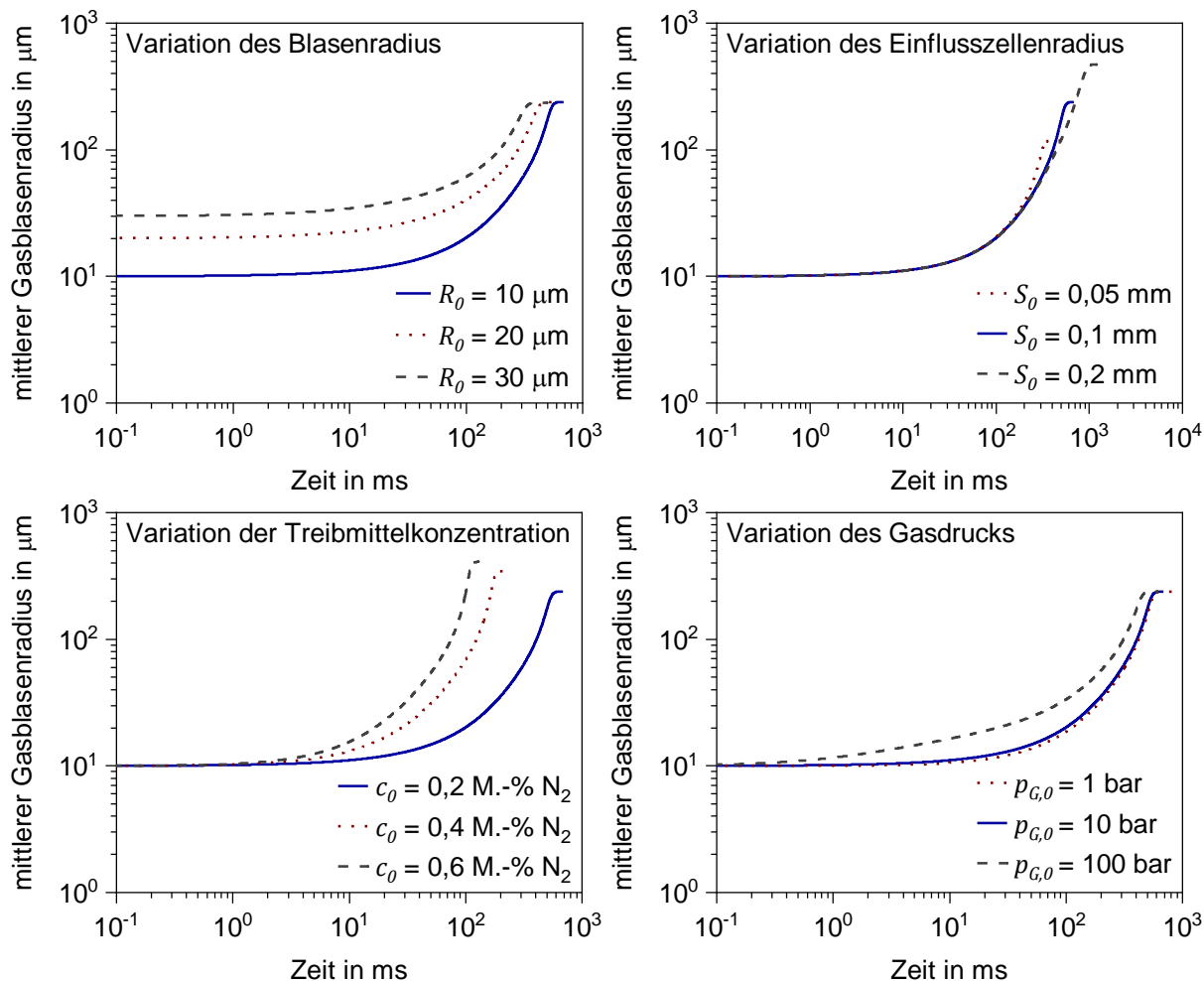


Bild 69: Blasenwachstumsvorhersage und Einflussanalyse der veränderlichen Einflussgrößen

In Bild 69 (links oben) zeigt sich, dass je größer der Startwert für den Blasenradius R_0 gewählt wird, desto höher ist dementsprechend das Niveau des Blasenradius zu Beginn des Blasenwachstums. Bei kleinen Blasen hat der dynamische Druck in der Einflusszelle und die Oberflächenspannung am Blasenrand einen größeren Einfluss als bei größeren Blasen. Zudem diffundiert mehr Treibmittel bei größeren Blasen aufgrund der vergrößerten Oberfläche in die Blase bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen, weshalb die finale Blasengröße bei größeren Startwerten von R_0 früher erreicht wird. Die finale Blasengröße wird hierdurch jedoch nicht beeinflusst. Dieses Verhalten zeigen bspw. auch Amo und Denson [48] auf.

Bei der Variation des Einflusszellenradius (vgl. Bild 69, rechts oben) ist zu erkennen, dass bei einer Erhöhung des Einflusszellenradius eine größere mittlere Gasblase resultiert. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass mit einem steigenden Einflusszellenradius die Masse an gelöstem Treibmittel in der Einflusszelle zunimmt. Somit wird die Gasblase unter isothermen Bedingungen größer und die Zeit des Blasenwachstums steigt an. Die anfängliche Blasenwachstumsgeschwindigkeit wird hierdurch nicht beeinflusst, wohingegen zu einem späteren Zeitpunkt eine geringfügige Einflussnahme zu erkennen ist. Dieses Verhalten zeigen bspw. auch Tuladhar und Mackley [54].

Durch eine Erhöhung der Treibmittelkonzentration (vgl. Bild 69, links unten) steht mehr Treibmittel für die Expansion und somit das Blasenwachstum zur Verfügung. Somit wächst die mittlere Gasblase mit einer steigenden Treibmittelkonzentration schneller an und wird größer. Dies zeigen bspw. auch Arefmanesh und Advani [50].

Der Startwert für den Gasdruck (vgl. Bild 69, rechts unten) wird vom Extrusionsdruck bestimmt, da zum Ausgangszeitpunkt das gelöste Gas in der Schmelze vor dem Werkzeug vorliegt und somit dem Extrusionsdruck unterliegt (vgl. Taki [44]). Beim Durchströmen der Lochplatte in der UWG fällt der Gasdruck vom Extrusionsdruck sehr schnell auf den Umgebungsdruck in der Wasserbox ab. Es zeigt sich, dass je höher der Gasdruck und somit das Niveau des Druckabfalls ist, desto früher setzt das Blasenwachstum nach dem Düsenaustritt bzw. dem Austritt aus der Lochplatte ein und desto stärker ist die Blasenwachstumsgeschwindigkeit ausgeprägt. Dieses Verhalten zeigen bspw. auch Zhang et al. [154].

Im Folgenden wird auf die Variation der über den Blasenwachstumsprozess hinweg konstant vorgegebenen und gehaltenen Einflussfaktoren (Diffusionskoeffizient, Oberflächenspannung und Viskosität) in Bild 70 eingegangen.

Die Variation des Diffusionskoeffizienten (vgl. Bild 70, links oben) zeigt eindeutig, dass ein größerer Diffusionskoeffizient das Blasenwachstum beschleunigt. Dieses Verhalten wird bspw. auch von Hu et al. [142] aufgezeigt. Interessanterweise zeigt sich, dass eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten den Startzeitpunkt des Blasenwachstums kaum beeinflusst. Hierdurch wird deutlich, dass das diffusionsgetriebene Blasenwachstumsverhalten erst ab einem späteren Zeitpunkt des Blasenwachstums zum Tragen kommt. Dies wurde auch im Stand der Technik und der Wissenschaft in Kapitel 2.2.3 beschrieben.

Die Oberflächenspannung von Kunststoffschmelzen weist trotz einer Verdreifachung nahezu keinen Einfluss auf das Blasenwachstumsverhalten auf (vgl. Bild 70, rechts oben). Ein Grund hierfür könnte sein, dass der Einfluss der Oberflächenspannung gegenüber dem Einfluss der vorherrschenden äquibiaxialen Dehnviskosität am

Blasenrand auf das Blasenwachstum nahezu vernachlässigbar ist. Ein ähnliches Verhalten wird bspw. auch von Yao et al. [138] aufgezeigt.

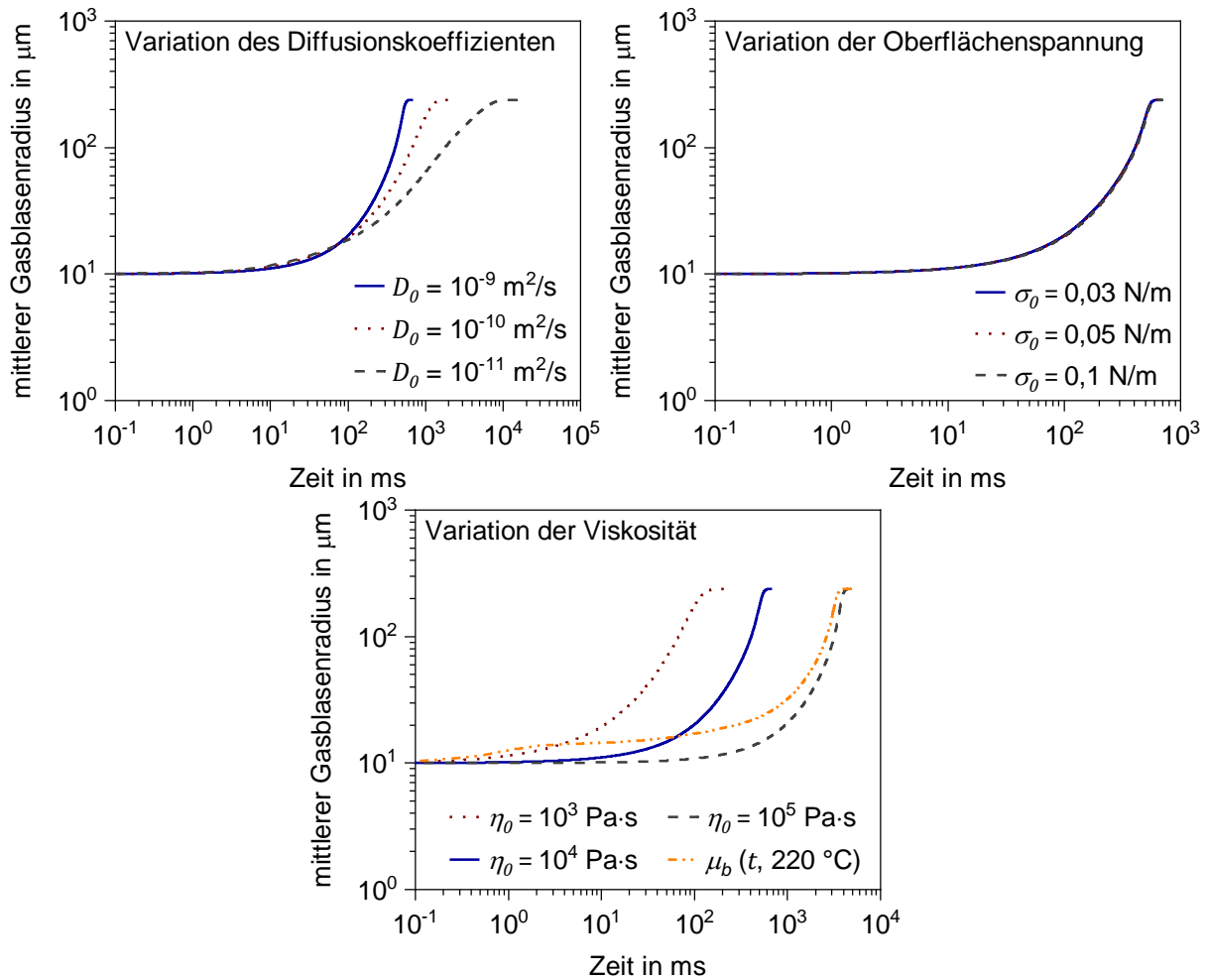


Bild 70: Blasenwachstumsvorhersage und Einflussanalyse der konstant gehaltenen Einflussgrößen

Die Einflussanalyse der Viskosität auf das Blasenwachstumsverhalten zeigt, dass der Beginn des Blasenwachstums und dessen Geschwindigkeit mit einer erhöhten Viskosität deutlich gehemmt wird gegenüber einer geringeren Viskosität (vgl. Bild 70, unten). Dieses Verhalten zeigen bspw. auch Yao et al. [138] auf. Wird statt einer konstanten Viskosität jedoch bspw. der in Bild 66 (links) dargestellte äquibiaxiale Dehnviskositätsverlauf für PS bei 220°C und $0,23 \text{ M.-% N}_2$ für die Blasenwachstumssimulation herangezogen, zeigt sich eindeutig, dass der initiale Blasenwachstumsbereich $\leq 1 \cdot 10^1 \text{ ms}$ deutlich viskositätsgetrieben ist und eine Abhängigkeit von der Viskosität aufweist. Dabei weist der verwendete äquibiaxiale Dehnviskositätsverlauf Dehnviskositätswerte zwischen ca. $985 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ und ca. $6,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ im Zeitbereich zwischen $1,1 \text{ ms}$ und 800 ms auf. Zum Vergleich wirkt sich eine Änderung des Diffusionskoeffizienten erst ab ca. $1 \cdot 10^2 \text{ ms}$ auf das Blasenwachstumsverhalten aus. Somit ist zur Beschreibung des initialen Blasenwachstumsverhaltens die Kenntnis der tatsächlich am Blasenrand vorherrschenden transienten und äquibiaxialen Dehnviskosität zwingend notwendig.

Dieses Verhalten wird besonders deutlich, wenn die Blasenwachstumsvorhersagen mit dem experimentell ermittelten initialen und mittleren Blasenwachstumsverhalten (vgl. Bild 68) verglichen werden. Die dazu verwendeten Startwerte und physikalischen Eingangsgrößen für die Blasenwachstumsvorhersagen sind der Tabelle 21 des Anhangs C8 zu entnehmen.

In Bild 71 (links) zeigt sich, dass das experimentell ermittelte initiale und mittlere Blasenwachstumsverhalten weder mit der Nullviskosität (verschoben auf die entsprechenden Prozessbedingungen hinsichtlich T , p und c) noch mit dem berechneten transienten und äquibiaxialen Dehnviskositätsverlauf (vgl. Bild 66, links) bei einem Startwert von $R_0 = 10 \mu\text{m}$ korrekt durch das Blasenwachstumsmodell beschrieben wird. Die physikalischen Startwerte der Blasenwachstumsvorhersage wurden dabei entweder gemessen oder der Literatur entsprechend den vorherrschenden Prozessbedingungen der Schäumversuche entnommen. Zudem wurde der Startwert des Einflusszellenradius S_0 so gewählt, dass aufgrund der physikalischen Eingangsgrößen des Blasenwachstumsmodells der resultierende mittlere Blasenradius aus den UWG-Versuchen abgebildet wird. Der resultierende Blasenradius ist dabei von der Wahl des Startwerts des Blasenradius R_0 unabhängig (vgl. Bild 69). Dieses Vorgehen wird ebenso in der Literatur beschrieben [54].

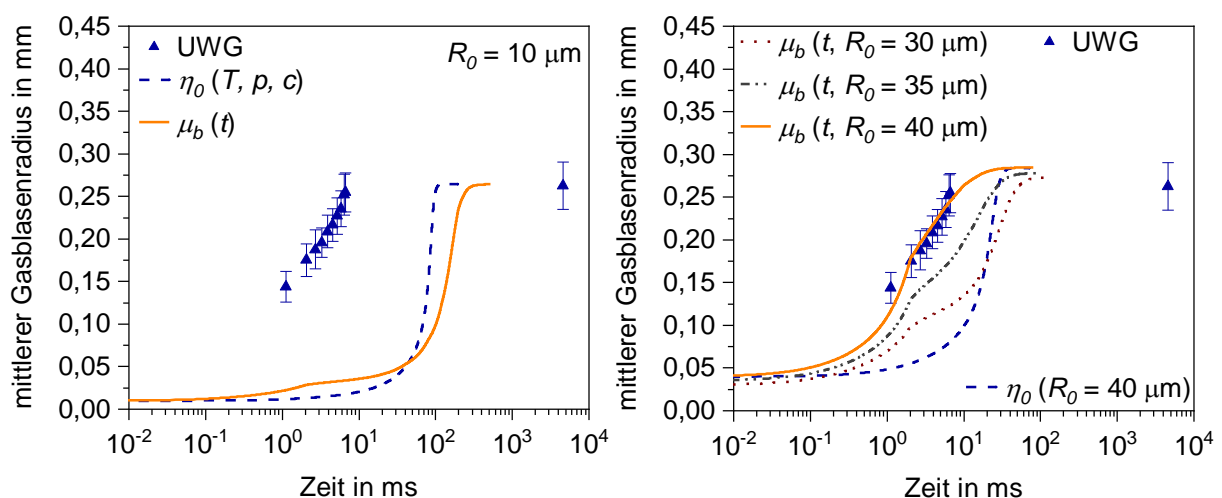


Bild 71: Blasenwachstumsvorhersage und Abgleich mit dem experimentell ermittelten Blasenwachstumsverhalten für PS bei 220 °C und 0,33 M.-% N₂

Damit das experimentell ermittelte initiale und mittlere Blasenwachstumsverhalten anhand des Blasenwachstumsmodells beschrieben werden kann, bleibt als einzig anpassbare Einflussgröße der Startwert des Blasenradius R_0 übrig. Die restlichen Startwerte sind aufgrund der Prozessbedingungen vorgegeben. Die Erhöhung des Startwerts des Blasenradius R_0 in Bild 71 (rechts) kann dadurch begründet werden, dass vermutlich im Extrusionsprozess keine komplett homogene und einphasige Lösung vor der Lochplatte in der UWG vorlag. Die Injektion des gasförmigen

Stickstoffs erfolgte ca. $3 \cdot D$ ($D = 60$ mm) vor dem verwendeten Saxton-Mischer im Bereich der letzten Schneckengänge der Austragszone des Extruders.

Die gesamte Verweilzeit im Extruder liegt bei PS bei ca. 89 s und bei PLA bei ca. 71 s. Aufgrund der Position der Injektion des Treibmittels im letzten Viertel des Extrusionsprozesses reduziert sich die zur Verfügung stehende Zeit zur Bildung einer einphasigen und homogenen Lösung auf ca. 22 s bei PS und auf ca. 18 s bei PLA. Park und Suh [14] konnten zeigen, dass die Zeit zur Bildung einer homogenen und einphasigen Lösung durch Löslichkeits- und Diffusionsprozesse deutlich reduziert werden kann, insofern der mittlere Abstand der fein zerteilten und verteilten Gasblasen klein genug ist. Dabei liegt die Zeit zur Bildung einer homogenen und einphasigen Lösung bei ca. 20 s bei $50 \mu\text{m}$ (mittlere Abstand zwischen den Blasen) und bei ca. 100 s bei $100 \mu\text{m}$ [8, 14]. Somit kann vermutet werden, dass die Scherwirkung der Schnecke, die Mischwirkung des Saxton-Mischers und die anschließende Zeit zur Homogenisierung der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze eventuell nicht ausreichend war. Hierdurch liegt vermutlich bereits beim Durchströmen der Lochplatte eine gewisse Blasengrößenverteilung vor, weshalb das Blasenwachstum bei einem vergrößerten Startwert von R_0 beginnt.

Letztendlich zeigt sich in Bild 71 (rechts), dass mit einem steigenden Startwert des Blasenradius R_0 und dem berechneten transienten und äquibiaxialen sowie am Blasenrand vorherrschenden Dehnviskositätsverlauf über das Blasenwachstum hinweg (vgl. Bild 66) eine exakte Beschreibung des experimentell ermittelten initialen und mittleren Blasenwachstumsverhaltens möglich ist. Wird hierzu die Nullviskosität bzw. eine konstante Viskosität (verschoben auf die entsprechenden Prozessbedingungen hinsichtlich T , p und c) verwendet, ist keine Beschreibung des Blasenwachstumsverhaltens bei ansonsten identischen Startwerten gegeben. Dieses Verhalten zeigt sich auch bei weiteren Blasenwachstumsvorhersagen des initialen und mittleren Blasenwachstumsverhaltens bei PS und PLA und dessen Vergleich mit dem experimentell ermittelten initialen und mittleren Blasenwachstumsverhalten in Bild 91, Bild 92 und Bild 93 des Anhangs C8.

Hierdurch kann eindeutig und unter Beachtung aller Einflussfaktoren auf das Blasenwachstum aufgezeigt werden, dass das initiale Blasenwachstumsverhalten stark viskositätsgetrieben ist und die Kenntnis der am Blasenrand vorherrschenden und veränderlichen äquibiaxialen Dehnviskosität $\mu_b(t, \dot{\epsilon}, T, p, c)$ zu dessen Beschreibung und Vorhersage unerlässlich ist. Anhand der Ausführungen in Kapitel 5 kann somit das aufgestellte Modell in Kapitel 3 vollständig und ganzheitlich validiert werden.

6 Fazit und Ausblick

Das Blasenwachstumsverhalten in einer treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze und dessen Vorhersage wird von zahlreichen Einflussfaktoren bestimmt. Dabei ist die Kenntnis des äquibiaxialen dehnreologischen Fließverhaltens während des Blasenwachstums über die Zeit von entscheidender Bedeutung. Dies gilt vor allem für die Vorhersage des initialen und somit des direkt nach der Nukleierung einsetzenden Blasenwachstums über die Zeit. Daher wurde das während des initialen Blasenwachstums vorherrschende und veränderliche äquibiaxiale dehnreologische Fließverhalten am Blasenrand erstmals in dieser Arbeit inline charakterisiert und modellbasiert ganzheitlich beschrieben. Dies erfolgte in Abhängigkeit von der Konstitution des Polymers, der Temperatur, dem Druck, der Treibmittelkonzentration und der am Blasenrand vorherrschenden Dehndeformation über die Zeit.

Zur Beschreibung des Einflusses der Temperatur, des Drucks und der Treibmittelkonzentration auf die Viskosität treibmittelbeladener Kunststoffschmelzen eignen sich Superpositionsprinzipien. Hierbei zeigte sich, dass der Einfluss der Temperatur und des Drucks mittels des Arrhenius-Ansatzes bzw. der Barus-Gleichung charakterisiert werden können. Zur Beschreibung des Einflusses der Treibmittelkonzentration auf die Viskosität wurde die Annahme getroffen, dass der Treibmitteleinfluss dessen des Drucks entgegenwirkt. Hierdurch wurde unterstellt, dass mit einer zunehmenden Treibmittelkonzentration das freie Volumen zwischen den Polymerketten durch das gelöste Treibmittel und dessen Partialdruck vergrößert wird, wohingegen ein zunehmender Druck (von außen wirkender Schmelzedruck) das freie Volumen zwischen den Polymerketten verringert. Dies konnte durch die erfolgreiche Bildung einer Masterkurve der Inline-Viskositätsmessungen und deren exakten modellbasierten Beschreibung durch die Kombination der Superpositionsprinzipien mit scherrheologischen Stoffwertfunktionen bewiesen werden. Aufgrund der Wahl der Werkstoffe (PS: amorph, lineare Polymerketten ; PLA: teilkristallin, verzweigte Polymerketten) ist insbesondere eine Allgemeingültigkeit und Übertragbarkeit auf weitere Werkstoffe gegeben. Es zeigte sich zudem, dass der Einfluss der Temperatur gegenüber demjenigen des Drucks und der Treibmittelkonzentration auf die Scherviskosität überwiegt. Darüber hinaus lag eine größere Einflussnahme hinsichtlich der Temperatur, des Drucks und der Treibmittelkonzentration auf die Scherviskosität bei amorphen gegenüber teilkristallinen Kunststoffen vor.

Das dehnreologische Fließverhalten weist eine Abhängigkeit von der Temperatur, der Dehngeschwindigkeit und der Zeit auf. Zudem geht aus den transienten und uniaxialen Dehnviskositätsmessungen eindeutig hervor, dass das dehnreologische Fließverhalten grundsätzlich vom betrachteten Polymer und dessen Aufbau der

Polymerketten abhängig ist. Bei Polymeren mit linearen (unverzweigten) Polymerketten tritt keine Dehnverfestigung auf. Dies zeigte sich vor allem bei geringen Dehngeschwindigkeiten bei allen untersuchten Prüftemperaturen. Bei hohen Dehngeschwindigkeiten kommt es zwar zu einer überproportionalen Spannungsüberhöhung ab einer gewissen Hencky-Dehnung, jedoch kann dieser Effekt nicht auf ein dehnverfestigendes Deformationsverhalten zurückgeführt werden. Vielmehr liegt hier eine Spannungsüberhöhung, hervorgerufen durch die sehr schnelle Zunahme der Hencky-Dehnung über die Zeit, vor. Bei Polymeren mit verzweigten Polymerketten zeigte sich hingegen, dass bei allen untersuchten Dehngeschwindigkeiten und Temperaturen eine Dehnverfestigung bei hohen Hencky-Dehnungen eintritt. Somit muss der Aufbau der Polymerkette und das dadurch hervorgerufene Fließverhalten zur modellbasierten Beschreibung des transienten dehnreologischen Fließverhaltens zwingend mitberücksichtigt werden.

Die modellbasierte Beschreibung und Vorhersage der transienten und uniaxialen Dehnviskosität ist durch das LMSF- bzw. das MSF-Modell vollständig und ganzheitlich möglich. Die Unterscheidung zwischen Polymeren mit linearen oder verzweigten Polymerketten erfolgt durch die Wahl der nichtlinearen LMSF- bzw. MSF-Modellparameter aufgrund der transienten und uniaxialen Dehnviskositätsmessdaten. Dabei konnte gezeigt werden, dass mit einer Wahl der nichtlinearen LMSF- bzw. MSF-Modellparameter (je Kunststoff) eine exakte Beschreibung und Vorhersage des gesamten transienten und uniaxialen Dehnviskositätsmessbereichs für alle untersuchten Dehngeschwindigkeiten und Temperaturen möglich ist. Darüber hinaus ist es mit dem MSF-Modell möglich den Beginn und den Verlauf der Dehnverfestigung bei Polymeren mit verzweigten Polymerketten in Abhängigkeit von der Temperatur, der Dehngeschwindigkeit und der Hencky-Dehnung exakt vorherzusagen.

Zur ganzheitlichen und allgemeingültigen Beschreibung des dehnreologischen Fließverhaltens von treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen wurde die Annahme getroffen, dass die unter einer Scherdeformation ermittelten Superpositionsprinzipien auf eine Dehndeformation übertragen werden können. Somit ist es durch die Kopplung der Superpositionsprinzipien mit dem LMSF- bzw. dem MSF-Modell möglich einen modellbasierten Funktionszusammenhang zur Beschreibung der transienten Masterkurve unter einer Dehndeformation zu erreichen. Dabei zeigte sich, dass eine Masterkurve der transienten und uniaxialen Dehnviskositätsmessdaten bei frei wählbaren Bedingungen hinsichtlich der Temperatur, dem Druck und der Treibmittelkonzentration gebildet und mit dem erweiterten LMSF- bzw. MSF-Modell beschrieben werden kann. Dies ist sowohl für Polymere mit linearen (unverzweigten) Polymerketten sowie für Polymere mit verzweigten Polymerketten möglich. Gleiches gilt für die Vorhersage der für das Schäumen wichtigen transienten und äquibiaxialen

Dehnviskosität mit dem erweiterten LMSF- bzw. MSF-Modell. Somit wurde erstmals eine modellbasierte ganzheitliche und allgemeingültige Beschreibungsmöglichkeit der am Blasenrand während des Blasenwachstums über die Zeit vorherrschenden transienten und äquibiaxialen Dehnviskosität erreicht.

Die am Blasenrand während der Expansion des Treibmittels vorherrschende Viskosität weist einen entscheidenden Einfluss auf das initiale Expansionsverhalten des Treibmittels auf. So nimmt die Expansion des Treibmittels bei allen betrachteten Kunststoffen über die Zeit mit einer steigenden Temperatur zu, da aufgrund einer höheren Temperatur eine verringerte Viskosität am Blasenrand vorliegt. Hierdurch wird die Expansion des Treibmittels weniger gehemmt. Zudem steigt das Expansionsverhalten über die Zeit mit einer steigenden Treibmittelbeladung und einer konstanten Temperatur an, da mehr Treibmittel zur Verfügung steht. Der Einfluss des Druckabfalls in Abhängigkeit von der Extrusionstemperatur und der Treibmittelbeladung konnte aufgrund des geringen Druckunterschieds innerhalb der Versuchsreihen nahezu vernachlässigt werden. Dabei ist der Druckabfall bzw. die Druckabfallrate zwar für die Nukleierungsrate bedeutend, jedoch nicht für das spätere Expansionsverhalten des Treibmittels.

Anhand des initialen Expansionsverhaltens des Treibmittels war es erstmals möglich das initiale Dehndeformationsverhalten während des Blasenwachstums am Blasenrand über die Zeit im realen Verarbeitungsprozess exakt zu beschreiben. Es zeigte sich, dass die mittlere Hencky-Dehnung am Blasenrand analog zum mittleren Expansionsverhalten mit einer steigenden Temperatur und Treibmittelbeladung schlagartig ansteigt, wohingegen die mittlere Dehngeschwindigkeit am Blasenrand über die Zeit der Expansion sehr schnell abnimmt. Hierdurch wird eindeutig ersichtlich, dass der initiale Zeitbereich der Expansion des Treibmittels bzw. des Blasenwachstums stark viskositätsgetrieben ist. Der am Blasenrand mittels des entwickelten Dehnviskositätsmodells und aufgrund des vorherrschenden Dehndeformationsverhaltens berechnete äquibiaxiale Dehnviskositätsverlauf verdeutlicht dies eindeutig.

Die simulativen Untersuchungen der Einflussfaktoren auf das Blasenwachstumsverhalten bestätigen zudem das bisher beschriebene viskositätsgetriebene initiale Blasenwachstum. Der simulativ ermittelte mittlere Blasenradius steigt dabei umso schneller und früher an, desto geringer die am Blasenrand vorherrschende Viskosität angenommen wird.

Ein eindeutiger Trend des experimentell ermittelten initialen Blasenwachstumsverhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur und der Treibmittelkonzentration konnte nicht ausgemacht werden. Ein Grund hierfür ist

vermutlich die Vielzahl an Einflussfaktoren auf das Blasenwachstumsverhalten und deren gegenseitige Wechselwirkung. Dennoch konnte mithilfe des verwendeten Blasenwachstumsmodells und des berechneten äquibiaxialen Dehnviskositätsverlaufs am Blasenrand eine sehr gute Vorhersage des experimentell ermittelten Blasenwachstumsverhaltens erlangt werden. Dies war hingegen unter Verwendung einer konstanten und für die Prozessbedingungen während der Verarbeitung repräsentativen Nullviskosität nicht möglich. Somit zeigen die Vorhersagen des Blasenwachstumsverhaltens und deren Vergleich mit dem experimentell ermittelten Blasenwachstumsverhalten eindeutig, dass zu dessen Beschreibung die am Blasenrand vorherrschende transiente und äquibiaxiale Dehnviskosität modellbasiert beschrieben werden muss.

In Zukunft gilt es, die Inline-Beobachtungsmethode weiterzuentwickeln. So kann die verwendete Optik bspw. durch Polarisationsfilter und Objektive erweitert werden, wodurch möglicherweise direkt einzelne Blasen während des Blasenwachstums beobachtbar werden. Durch eine zweite Kamera würde zudem eine dreidimensionale Auswertung des Expansions- und Dehndeformationsverhaltens ermöglicht, wodurch nicht weiterhin die Annahme der Kugelförmigkeit zur Auswertung der projizierten Fläche und deren Überführung in ein Kugelvolumen benötigt würde. Darüber hinaus sollten ebenso weitere Kunststoffe (bspw. Polypropylen) mit linearen und langkettenverzweigten Polymerketten und weitere Treibmittel (bspw. CO₂) zur Validierung der Inline-Viskositätsmessmethode, der Inline-Beobachtungsmethode und der rheologischen Modelle herangezogen werden.

Zuletzt gilt es, die bestehenden Blasenwachstumsmodelle weiterzuentwickeln. Hierbei könnte eine Erweiterung durch die Nukleierungstheorie dazu beitragen, dass der Startwert des Blasenradius nicht geschätzt werden muss, sondern berechnet werden könnte. Hierdurch würde zudem eine gleichzeitige Betrachtung aller nukleierten Blasen innerhalb der treibmittelbeladenen Kunststoffschmelze ermöglicht, wodurch eine Vorhersage des gesamten Expansionsverhaltens des Treibmittels innerhalb eines Extrudats erfolgen könnte.

7 Literaturverzeichnis

- [1] BONTEN, C. *Kunststofftechnik. Einführung und Grundlagen*. München: Hanser, 2020. ISBN 978-3-446-46471-1.
- [2] KLEMPNER, D. UND R.M. ASEEVA. *Handbook of polymeric foams and foam technology*. München: Hanser, 2004. ISBN 3446218319.
- [3] PLASTICS EUROPE. *Plastic insulation – a sustainable solution* [Zugriff am: 5. Juni 2022]. <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/10/brochureinsulationdec10.pdf>
- [4] WU, G., P. XIE, H. YANG, K. DANG, Y. XU, M. SAIN, L.-S. TURNG UND W. YANG. A review of thermoplastic polymer foams for functional applications. In: *Journal of Materials Science*, 2021. **56**(20), S. 11579–11604. Doi:10.1007/s10853-021-06034-6
- [5] PLASTICS EUROPE. *Mobility and transport* [Zugriff am: 5. Juni 2022]. <https://plasticseurope.org/plastics-explained/plastics-in-use/mobility-and-transport/>
- [6] EUROPEAN AUTOMOBILE MANUFACTURER´S ASSOCIATION. *Vehicles in use Europe 2022* [Zugriff am: 5. Mai 2022]. <https://www.acea.auto/files/ACEA-report-vehicles-in-use-europe-2022.pdf>
- [7] MURILLO CASTELLÓN, S. *In-situ-Modifikation von Polylactiden mittels reaktiver Extrusion zur Herstellung von Bio-Schäumen*. Dissertation. Universität Stuttgart. Stuttgart, 2020.
- [8] WANG, J. *Rheology of Foaming Polymers and its Influence on Microcellular Processing*. Dissertation. University of Toronto. Toronto, 2009.
- [9] WEBER, H., I. de GRAVE, E. RÖHRL UND V. ALTSTÄDT. Foamed Plastics. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2016, S. 1–54. Doi:10.1002/14356007.a11_435.pub2
- [10] THRONE, J.L. *Thermoplastic foam extrusion: An introduction*. München: Hanser, 2004. ISBN 3446228489.
- [11] STANGE, J. *Einfluss rheologischer Eigenschaften auf das Schäumverhalten von Polypropylenen unterschiedlicher molekularer Struktur*. Dissertation. Universität Erlangen-Nürnberg. Erlangen, 2006.
- [12] BRAUN, A. *Verfahrensentwicklung von physikalisch geschäumten Polypropylenplatten für den Einsatz als Kernmaterial von Sandwichverbunden*. Dissertation. Montanuniversität Leoben. Leoben, 2011.
- [13] PRALLER, A. Foaming plastics with inert gases. In: *Kunststoffe Plast Europe*, 2005. **95**(6), S. 96–99.
- [14] PARK, C.B. UND N.P. SUH. Filamentary extrusion of microcellular polymers using a rapid decompressive element. In: *Polymer Engineering & Science*, 1996. **36**(1), S. 34–48. Doi:10.1002/pen.10382

- [15] SCHAIBLE, T., F. GRAUF UND C. BONTEN. Inline-Viskositätsmessung von treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen. In: C. BONTEN und M. KREUTZBRUCK, Hg. 27. *Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium*, Stuttgart 2021, S. 57–63. ISBN 978-3-9818681-2-8.
- [16] LEE, S.T. UND N.S. RAMESH. *Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*: CRC Press, 2004. Polymeric foams series. ISBN 9780203506141.
- [17] STANDAU, T., C. ZHAO, S. MURILLO CASTELLÓN, C. BONTEN UND V. ALTSTÄDT. Chemical Modification and Foam Processing of Polylactide (PLA). In: *Polymers*, 2019. **11**(2). Doi:10.3390/polym11020306
- [18] GEIGER, K. UND E. GRÜNSCHLOSS. Analytische Betrachtung zum Granulatbildungsprozess bei der Unterwassergranulierung. In: H.G. FRITZ und C.D. EISENBACH, Hg. 20. *Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium 2007*, S. 2/V4 1-24. ISBN 978-3-00-020846-1.
- [19] KAST, O., M. MUSIALEK, K. GEIGER UND C. BONTEN. Influences on particle shape in underwater pelletizing processes. In: *AIP Conference Proceedings*, 2014. **1593**(20), S. 20–23. Doi:10.1063/1.4873726
- [20] SCHAIBLE, T., K. GEIGER UND C. BONTEN. Visuelle Analyse des Expansionsverhaltens von treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen während der Unterwassergranulierung. In: C. BONTEN und M. KREUTZBRUCK, Hg. 27. *Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium*, Stuttgart 2021, S. 73–79. ISBN 978-3-9818681-2-8.
- [21] KÖPPL, T., D. RAPS UND V. ALTSTÄDT. E-PBT-Bead foaming of poly(butylene terephthalate) by underwater pelletizing. In: *Journal of Cellular Plastics*, 2014. **50**(5), S. 475–487. Doi:10.1177/0021955X14528524
- [22] KROPP, D. *Extrusion thermoplastischer Schäume mit alternativen Treibmitteln*. Dissertation. RWTH Aachen. Aachen, 1999.
- [23] PRETEL, G.U. *Fließverhalten treibmittelbeladener Polymerschmelzen*. Dissertation. RWTH Aachen. Aachen, 2005.
- [24] MI, Y., S. ZHOU UND S.A. STERN. Representation of gas solubility in glassy polymers by a concentration-temperature superposition principle. In: *Macromolecules*, 1991. **24**(9), S. 2361–2367. Doi:10.1021/ma00009a037
- [25] LEE, J.K., S.X. YAO, G. LI, M.B.G. JUN UND P.C. LEE. Measurement Methods for Solubility and Diffusivity of Gases and Supercritical Fluids in Polymers and Its Applications. In: *Polymer Reviews*, 2017. **57**(4), S. 695–747. Doi:10.1080/15583724.2017.1329209
- [26] ROHNSTOCK, F. *Über den Wirkmechanismus von Polyethylenglykol als Additiv zur Gefügeverdichtung im Rotationsformverfahren*. Dissertation. Technische Universität Berlin, 2017.

- [27] SATO, Y., K. FUJIWARA, T. TAKIKAWA, T.S. SUMARNO UND H. MASUOKA. Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrogen in polypropylene, high-density polyethylene, and polystyrene under high pressures and temperatures. In: *Fluid Phase Equilibria*, 1999. **162**(1-2), S. 261–276. Doi:10.1016/S0378-3812(99)00217-4
- [28] SATO, Y., M. YURUGI, K. FUJIWARA, H. TAKISHIMA UND H. MASUOKA. Solubilities of carbon dioxide and nitrogen in polystyrene under high temperature and pressure. In: *Fluid Phase Equilibria*, 1996. (125), S. 129–138. Doi:10.1016/S0378-3812(96)03094-4
- [29] WEINGART, N., D. RAPS, M. LU, L. ENDNER UND V. ALTSTÄDT. Comparison of the Foamability of Linear and Long-Chain Branched Polypropylene - The Legend of Strain-Hardening as a Requirement for Good Foamability. In: *Polymers*, 2020. **12**(3). Doi:10.3390/polym12030725
- [30] CHOW, T.S. Molecular Interpretation of the Glass Transition Temperature of Polymer-Diluent Systems. In: *Macromolecules*, 1980. **13**(2), S. 362–364. Doi:10.1021/ma60074a029
- [31] PROUSEVITCH, A.A. UND D.L. SAHAGIAN. Dynamics and energetics of bubble growth in magmas: Analytical formulation and numerical modeling. In: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1998. **103**(B8), S. 18223–18251. Doi:10.1029/98JB00906
- [32] GENDRON, R. *Thermoplastic Foam Processing: Principles and Development*. Boca Raton: CRC Press, 2004. ISBN 9780429210501.
- [33] LI, Y.G. UND C.B. PARK. Effects of Branching on the Pressure–Volume–Temperature Behaviors of PP/CO₂ Solutions. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009. **48**(14), S. 6633–6640. Doi:10.1021/ie8015279
- [34] AREERAT, S., E. FUNAMI, Y. HAYATA UND M.O. NAKAGAWA. Measurement and prediction of diffusion coefficients of supercritical CO₂ in molten polymers. In: *Polymer Engineering & Science*, 2004. **44**(10), S. 1915–1924. Doi:10.1002/pen.20194
- [35] KIRAN, E., J.A. SARVER UND J.C. HASSLER. Solubility and Diffusivity of CO₂ and N₂ in Polymers and Polymer Swelling, Glass Transition, Melting, and Crystallization at High Pressure. A Critical Review and Perspectives on Experimental Methods, Data, and Modeling. In: *The Journal of Supercritical Fluids*, 2021, S. 105378. Doi:10.1016/j.supflu.2021.105378
- [36] LI, G., H. LI, L.S. TURNG, S. GONG UND C. ZHANG. Measurement of gas solubility and diffusivity in polylactide. In: *Fluid Phase Equilibria*, 2006. **246**(1), S. 158–166. Doi:10.1016/j.fluid.2006.05.030

- [37] ROCCA-SMITH, J.R., A. LAGORCE-TACHON, C. LACONELLI, J.P. BELLAT, E. MARCUZZO, A. SENSIDONI, F. PIASENTE, F. DEBEAUFORT UND T. KARBOWIAK. How high pressure CO₂ impacts PLA film properties. In: *Express Polymer Letters*, 2017. **11**(4), S. 320–333. Doi:10.3144/expresspolymlett.2017.31
- [38] MAHMOOD, S.H., M. KESHTKAR UND C.B. PARK. Determination of carbon dioxide solubility in polylactide acid with accurate PVT properties. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2014. **70**, S. 13–23. Doi:10.1016/j.jct.2013.10.019
- [39] PARK, C.B., D.F. BALDWIN UND N.P. SUH. Effect of the pressure drop rate on cell nucleation in continuous processing of microcellular polymers. In: *Polymer Engineering & Science*, 1995. **35**(5), S. 432–440. Doi:10.1002/pen.760350509
- [40] COLTON, J.S. The nucleation of microcellular foams in semi-crystalline thermoplastics. In: *Materials and Manufacturing Processes*, 1989. **4**(2), S. 253–262. Doi:10.1080/10426918908956288
- [41] COLTON, J.S. UND N.P. SUH. The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part I: Theoretical considerations. In: *Polymer Engineering & Science*, 1987. **27**(7), S. 485–492. Doi:10.1002/pen.760270702
- [42] KICHATOV, B.V. UND A.M. KORSHUNOV. Nucleation of Gas Bubbles in Extrusion Foaming of High-Pressure Polyethylene. In: *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2005. **39**(6), S. 643–652. Doi:10.1007/s11236-005-0129-x
- [43] OKOLIEOCHA, C., D. RAPS, K. SUBRAMANIAM UND V. ALTSTÄDT. Microcellular to nanocellular polymer foams: Progress (2004–2015) and future directions – A review. In: *European Polymer Journal*, 2015. **73**, S. 500–519. Doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.11.001
- [44] TAKI, K. Experimental and numerical studies on the effects of pressure release rate on number density of bubbles and bubble growth in a polymeric foaming process. In: *Chemical Engineering Science*, 2008. **63**(14), S. 3643–3653. Doi:10.1016/j.ces.2008.04.037
- [45] EMAMI, M., M.R. THOMPSON UND J. VLACHOPOULOS. Bubble nucleation in nonpressurized polymer foaming systems. In: *Polymer Engineering & Science*, 2014. **54**(5), S. 1201–1210. Doi:10.1002/pen.23658
- [46] RAMESH, N.S. UND S.T. LEE. Blowing Agent Effect on Extensional Viscosity Calculated from Fiber Spinning Method for Foam Processing. In: *Journal of Cellular Plastics*, 2000. **36**(5), S. 374–385. Doi:10.1106/W3LI-MTQY-PJA9-RNJB
- [47] LEE, C.H., K.-J. LEE, H.G. JEONG UND S.W. KIM. Growth of gas bubbles in the foam extrusion process. In: *Advances in Polymer Technology*, 2000. **19**(2), S. 97–112. Doi:10.1002/(SICI)1098-2329(200022)19:2<97::AID-ADV3>3.0.CO;2-B

- [48] AMON, M. UND C.D. DENSON. A study of the dynamics of foam growth: Analysis of the growth of closely spaced spherical bubbles. In: *Polymer Engineering & Science*, 1984. **24**(13), S. 1026–1034. Doi:10.1002/pen.760241306
- [49] SHAFI, M.A., J.G. LEE UND R.W. FLUMERFELT. Prediction of cellular structure in free expansion polymer foam processing. In: *Polymer Engineering & Science*, 1996. **36**(14), S. 1950–1959. Doi:10.1002/pen.10591
- [50] AREFMANESH, A. UND S.G. ADVANI. Diffusion-induced growth of a gas bubble in a viscoelastic fluid. In: *Rheologica Acta*, 1991. **30**(3), S. 274–283. Doi:10.1007/BF00366641
- [51] SHAFI, M.A., K. JOSHI UND R.W. FLUMERFELT. Bubble size distributions in freely expanded polymer foams. In: *Chemical Engineering Science*, 1997. **52**(4), S. 635–644. Doi:10.1016/S0009-2509(96)00433-2
- [52] PROUSEVITCH, A.A., D.L. SAHAGIAN UND A.T. ANDERSON. Dynamics of diffusive bubble growth in magmas: Isothermal case. In: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1993. **98**(B12), S. 22283–22307. Doi:10.1029/93JB02027
- [53] SHAFI, M.A. UND R.W. FLUMERFELT. Initial bubble growth in polymer foam processes. In: *Chemical Engineering Science*, 1997. **52**(4), S. 627–633. Doi:10.1016/S0009-2509(96)00434-4
- [54] TULADHAR, T.R. UND M.R. MACKLEY. Experimental observations and modelling relating to foaming and bubble growth from pentane loaded polystyrene melts. In: *Chemical Engineering Science*, 2004. **59**(24), S. 5997–6014. Doi:10.1016/j.ces.2004.07.054
- [55] BARLOW, E.J. UND W.E. LANGLOIS. Diffusion of Gas from a Liquid into an Expanding Bubble. In: *IBM Journal of Research and Development*, 1962. **6**(3), S. 329–337. Doi:10.1147/rd.63.0329
- [56] RAMESH, N.S., D.H. RASMUSSEN UND G.A. CAMPBELL. Numerical and experimental studies of bubble growth during the microcellular foaming process. In: *Polymer Engineering & Science*, 1991. **31**(23), S. 1657–1664. Doi:10.1002/pen.760312305
- [57] DEALY, J.M. UND J. WANG. *Melt rheology and its applications in the plastics industry*. Dordrecht: Springer, 2013. Engineering materials and processes. ISBN 9789400763951.
- [58] PARK, H.E., J. DEALY UND H. MÜNSTEDT. Influence of long-chain branching on time-pressure and time-temperature shift factors for polystyrene and polyethylene. In: *Rheologica Acta*, 2006. **46**(1), S. 153–159. Doi:10.1007/s00397-006-0116-0

- [59] SPITAEI, P. UND C.W. MACOSKO. Strain hardening in polypropylenes and its role in extrusion foaming. In: *Polymer Engineering & Science*, 2004. **44**(11), S. 2090–2100. Doi:10.1002/pen.20214
- [60] SCHRÖDER, T. *Rheologie der Kunststoffe: Theorie und Praxis*. München: Hanser, 2018. ISBN 9783446457225.
- [61] MEZGER, T.G. *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*. Hannover: Vincentz Network, 2016. ISBN 9783748600121.
- [62] OSSWALD, T. UND N. RUDOLPH. *Polymer Rheology*. München: Hanser, 2015. ISBN 978-1-56990-523-4.
- [63] MUSIALEK, M. *Beitrag zur Vorhersage des Fließverhaltens hochgefüllter Kunststoffe*. Dissertation. Universität Stuttgart. Stuttgart, 2016.
- [64] DEALY, J.M., D.J. READ UND R.G. LARSON. *Structure and Rheology of Molten Polymers: From Structure to Flow Behavior and Back Again*. Cincinnati: Hanser, 2018. ISBN 9781569906118.
- [65] PAHL, M., W. GLEIBLE UND H.-M. LAUN. *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1995. ISBN 3182341928.
- [66] MENGES, G., E. HABERSTROH, W. MICHAELI UND E. SCHMACHTENBERG. *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*. München: Hanser, 2014. ISBN 3446427627.
- [67] RABINOWITSCH, B. Über die Viskosität und Elastizität von Solen. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1929. **145A**(1), S. 1–26. Doi:10.1515/zpch-1929-14502
- [68] GEIGER, K., G.A. MARTIN, A. SOBOTTA UND C. BONTEN. Numerische Simulation von Strömungsvorgängen in Extrusionswerkzeugen für teilvernetzte oder hochgefüllte Kunststoffschmelzen. In: *Zeitschrift Kunststofftechnik*, 2017. **2**(13), S. 144–174.
- [69] COX, W.P. UND E.H. MERZ. Correlation of dynamic and steady flow viscosities. In: *Journal of Polymer Science*, 1958. **28**(118), S. 619–622. Doi:10.1002/pol.1958.1202811812
- [70] OSTWALD, W. Über die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme. II. In: *Kolloid-Zeitschrift*, 1925. **36**(3), S. 157–167. Doi:10.1007/BF01423485
- [71] HOPMANN, C. UND W. MICHAELI. *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*. München: Hanser, 2017. ISBN 978-3-446-45355-5.
- [72] PETRIE, C.J. Extensional viscosity: A critical discussion. In: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2006. **137**(1), S. 15–23. Doi:10.1016/j.jnnfm.2006.01.011

- [73] HACHMANN, P. UND J. MEISSNER. Rheometer for equibiaxial and planar elongations of polymer melts. In: *Journal of Rheology*, 2003. **47**(4), S. 989. Doi:10.1122/1.1574021
- [74] MACOSKO, C.W. *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*. New York: VCH, 1994. ISBN 1560815795.
- [75] DEMARMELS, A. UND J. MEISSNER. Multiaxial elongations of polyisobutylene and the predictions of several network theories. In: *Colloid and Polymer Science*, 1986. **264**(10), S. 829–846. Doi:10.1007/BF01410633
- [76] MATTES, K. *Methoden zur Charakterisierung des nichtlinear viskoelastischen Verhaltens von Polymerschmelzen*. Dissertation. Albert-Ludwigs-Universität Freiburg. Freiburg im Breisgau, 2007.
- [77] SENTMANAT, M.L. Miniature universal testing platform: from extensional melt rheology to solid-state deformation behavior. In: *Rheologica Acta*, 2004. **43**(6), S. 657–669. Doi:10.1007/s00397-004-0405-4
- [78] FRANCK, A. *The SER2 – Universal platform for material testing* [Zugriff am: 5. Juni 2022]. http://www.tainstruments.com/pdf/literature/APN029_V1%20SER2%20Universal%20testing%20tool.pdf
- [79] AHO, J., V.H. ROLÓN-GARRIDO, S. SYRJÄLÄ UND M.H. WAGNER. Measurement technique and data analysis of extensional viscosity for polymer melts by Sentmanat extensional rheometer (SER). In: *Rheologica Acta*, 2010. **49**(4), S. 359–370. Doi:10.1007/s00397-010-0439-8
- [80] GENNES, P.G. de. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. In: *The Journal of Chemical Physics*, 1971. **55**(2), S. 572–579. Doi:10.1063/1.1675789
- [81] RÓLON GARRIDO, V.H. *Molecular structure and constitutive modelling of polymer melts*. Dissertation. TU Berlin. Berlin, 2007.
- [82] SCHAEFFER, J. *Entwicklung einer rheologischen Zustandsgleichung für biaxiale Dehnungen und Scherung von Polymerschmelzen*. Dissertation. Universität Stuttgart. Stuttgart, 1994.
- [83] BASTIAN, H. *Non-linear viscoelasticity of linear and long-chain-branched polymer melts in shear and extensional flows*. Dissertation. Universität Stuttgart. Stuttgart, 2001.
- [84] WAGNER, M.H., P. RUBIO UND H. BASTIAN. The molecular stress function model for polydisperse polymer melts with dissipative convective constraint release. In: *Journal of Rheology*, 2001. **45**(6), S. 1387. Doi:10.1122/1.1413503
- [85] ROLÓN-GARRIDO, V.H. UND M.H. WAGNER. The damping function in rheology. In: *Rheologica Acta*, 2009. **48**(3), S. 245–284. Doi:10.1007/s00397-008-0308-x

- [86] DOI, M. UND S.F. EDWARDS. Dynamics of concentrated polymer systems. Part 2. - Molecular motion under flow. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1978. **74**(0), S. 1802–1817. Doi:10.1039/F29787401802
- [87] WAGNER, M.H. UND J. SCHAEFFER. Constitutive equations from Gaussian slip-link network theories in polymer melt rheology. In: *Rheologica Acta*, 1992. **31**(1), S. 22–31. Doi:10.1007/BF00396464
- [88] WAGNER, M.H. UND J. SCHAEFFER. Nonlinear strain measures for general biaxial extension of polymer melts. In: *Journal of Rheology*, 1992. **36**(1), S. 1–26. Doi:10.1122/1.550338
- [89] WAGNER, M.H. Zur Netzwerktheorie von Polymer-Schmelzen. In: *Rheologica Acta*, 1979. **18**(1), S. 33–50. Doi:10.1007/BF01515686
- [90] WAGNER, M.H. UND K. GEIGER. The role of the orientation tensor in the rheology of flexible polymers. In: *Macromolecular Theory and Simulations*, 1997. **6**(4), S. 703–711. Doi:10.1002/mats.1997.040060402
- [91] WAGNER, M.H. UND A. DEMARMELS. A constitutive analysis of extensional flows of polyisobutylene. In: *Journal of Rheology*, 1990. **34**(6), S. 943–958. Doi:10.1122/1.550107
- [92] ROLÓN-GARRIDO, V.H. The molecular stress function (MSF) model in rheology. In: *Rheologica Acta*, 2014. **53**(9), S. 663–700. Doi:10.1007/s00397-014-0787-x
- [93] WAGNER, M.H., P. EHRECKE, P. HACHMANN UND J. MEISSNER. A constitutive analysis of uniaxial, equibiaxial and planar extension of a commercial linear high-density polyethylene melt. In: *Journal of Rheology*, 1998. **42**(3), S. 621–638. Doi:10.1122/1.550939
- [94] MCLEISH, T.C.B. UND R.G. LARSON. Molecular constitutive equations for a class of branched polymers. The pom-pom polymer. In: *Journal of Rheology*, 1998. **42**(1), S. 81–110. Doi:10.1122/1.550933
- [95] MARRUCCI, G. UND B. de CINDIO. The stress relaxation of molten PMMA at large deformations and its theoretical interpretation. In: *Rheologica Acta*, 1980. **19**(1), S. 68–75. Doi:10.1007/BF01523856
- [96] WAGNER, M.H., P. RUBIO UND H. BASTIAN. The molecular stress function model for polydisperse polymer melts with dissipative convective constraint release. In: *Journal of Rheology*, 2001. **45**(6), S. 1387–1412. Doi:10.1122/1.1413503
- [97] WAGNER, M.H. UND V.H. ROLÓN-GARRIDO. The interchain pressure effect in shear rheology. In: *Rheologica Acta*, 2010. **49**(5), S. 459–471. Doi:10.1007/s00397-009-0427-z
- [98] WAGNER, M.H., M. YAMAGUCHI UND M. TAKAHASHI. Quantitative assessment of strain hardening of low-density polyethylene melts by the molecular stress

- function model. In: *Journal of Rheology*, 2003. **47**(3), S. 779–793. Doi:10.1122/1.1562155
- [99] BAUMGAERTEL, M. UND H.H. WINTER. Determination of discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data. In: *Rheologica Acta*, 1989. **28**(6), S. 511–519. Doi:10.1007/BF01332922
- [100] WAGNER, M.H. UND V.H. ROLÓN-GARRIDO. Verification of branch point withdrawal in elongational flow of pom-pom polystyrene melt. In: *Journal of Rheology*, 2008. **52**(5), S. 1049–1068. Doi:10.1122/1.2957699
- [101] WINTER, H. Analysis of dynamic mechanical data. Inversion into a relaxation time spectrum and consistency check. In: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1997. **68**(2-3), S. 225–239. Doi:10.1016/S0377-0257(96)01512-1
- [102] LODGE, A.S. A network theory of flow birefringence and stress in concentrated polymer solutions. In: *Transactions of the Faraday Society*, 1956. **52**(0), S. 120. Doi:10.1039/TF9565200120
- [103] ROLÓN-GARRIDO, V.H. UND M.H. WAGNER. Elongational viscosity of photo-oxidated LDPE. In: *AIP Conference Proceedings*, 2015. **1593**(1), S. 741–745. Doi:10.1063/1.4873883
- [104] MOURS, M., H. WINTER, R.J. BLACKWELL UND M.H. WAGNER. *IRIS Rheo-Hub Handbook: Part F: Predictions from Non-Linear Viscoelastic Theory*. Amherst, USA, 2011.
- [105] GEIGER, K. Dehndeformationsverhalten von linearen und verzweigten Polymeren. Persönliche Mitteilung, Stuttgart, 11.04.2022.
- [106] PARK, H.E., J.M. DEALY, A. CO, G.L. LEAL, R.H. COLBY UND A.J. GIACOMIN. Effects of Supercritical Fluids, Pressure, Temperature, and Molecular Structure on the Rheological Properties of Molten Polymers, S. 366–368. Doi:10.1063/1.2964693
- [107] HANDGE, U.A. UND V. ALTSTÄDT. Viscoelastic properties of solutions of polystyrene melts and carbon dioxide: Analysis of a transient shear rheology approach. In: *Journal of Rheology*. **2012**(56), S. 743–766. doi: 10.1122/1.4708601
- [108] PARK, H.E. UND J.M. DEALY. Effects of Pressure and Supercritical Fluids on the Viscosity of Polyethylene. In: *Macromolecules*, 2006. **39**(16), S. 5438–5452. Doi:10.1021/ma060735
- [109] SEDLACEK, T., M. ZATLOUKAL, P. FILIP, A. BOLDIZAR UND P. SAHA. On the effect of pressure on the shear and elongational viscosities of polymer melts. In: *Polymer Engineering & Science*, 2004. **44**(7), S. 1328–1337. Doi:10.1002/pen.20128
- [110] GEYER, A. *Inline-Charakterisierung von Kunststoffen im Spritzgießprozess und ihre Potentiale im Kontext selbstlernender Maschinen*. Dissertation. Universität Stuttgart. Stuttgart, 2020.

- [111] DOOLITTLE, A.K. UND D.B. DOOLITTLE. Studies in Newtonian Flow. V. Further Verification of the Free-Space Viscosity Equation. In: *Journal of Applied Physics*, 1957. (28), S. 901–905. <https://doi.org/10.1063/1.1722884>
- [112] WINGERT, M.J., S. SHUKLA, K.W. KOELLING, D.L. TOMASKO UND L.J. LEE. Shear Viscosity of CO₂-Plasticized Polystyrene Under High Static Pressures. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009. **48**(11), S. 5460–5471. Doi:10.1021/ie800896r
- [113] ROYER, J.R., Y.J. GAY, J.M. DESIMONE UND S.A. KHAN. High-pressure rheology of polystyrene melts plasticized with CO₂: Experimental measurement and predictive scaling relationships. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2000. **38**(23), S. 3168–3180. Doi:10.1002/1099-0488(20001201)38:23<3168::AID-POLB170>3.0.CO;2-E
- [114] WILLIAMS, M.L., R.F. LANDEL UND J.D. FERRY. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. In: *Journal of the American Chemical Society*, 1955. **77**(14), S. 3701–3707. Doi:10.1021/ja01619a008
- [115] RAPS, D.A., H.G. HOSSEINABADI, L. HEYMANN, T. KÖPPL UND V. ALTSTADT. Rheological Properties of Thermoplastic Polymers with Dissolved Gases for Foaming Applications. In: *Polymer Rheology*, 2018. <https://arxiv.org/pdf/1804.07956>
- [116] PENWELL, R.C., R.S. PORTER UND S. MIDDLEMAN. Determination of the pressure coefficient and pressure effects in capillary flow. In: *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 1971. **9**(4), S. 731–745. Doi:10.1002/pol.1971.160090412
- [117] BARUS, C. Isothermals, isopiestic and isometrics relative to viscosity. In: *American Journal of Science*, 1893. **s3-45**(266), S. 87–96. Doi:10.2475/ajs.s3-45.266.87
- [118] GERHARDT, L.J., C.W. MANKE UND E. GULARI. Rheology of polydimethylsiloxane swollen with supercritical carbon dioxide. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1997. **35**(3), S. 523–534. Doi:10.1002/(SICI)1099-0488(199702)35:3<523::AID-POLB11>3.0.CO;2-J
- [119] FUJITA, H. UND A. KISHIMOTO. Diffusion-controlled stress relaxation in polymers. II. Stress relaxation in swollen polymers. In: *Journal of Polymer Science*, 1958. **28**(118), S. 547–567. Doi:10.1002/pol.1958.1202811806
- [120] DI MAIO, E., S. IANNACE, G. MENSITIERI UND L. NICOLAIS. A predictive approach based on the Simha–Somcynsky free-volume theory for the effect of dissolved gas on viscosity and glass transition temperature of polymeric mixtures. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2006. **44**(13), S. 1863–1873. Doi:10.1002/polb.20845

- [121] GERHARDT, L.J., A. GARG, C.W. MANKE UND E. GULARI. Concentration-dependent viscoelastic scaling models for polydimethylsiloxane melts with dissolved carbon dioxide. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1998. **36**(11), S. 1911–1918. Doi:10.1002/(SICI)1099-0488(199808)36:11<1911::AID-POLB12>3.0.CO;2-A
- [122] LEE, M., C.B. PARK UND C. TZOGANAKIS. Measurements and modeling of PS/supercritical CO₂ solution viscosities. In: *Polymer Engineering & Science*, 1999. **39**(1), S. 99–109. Doi:10.1002/pen.11400
- [123] AREERAT, S., T. NAGATA UND M. OHSHIMA. Measurement and Prediction of LDPE/CO₂ Solution Viscosity. In: *Polymer Engineering and Science*, 2002. (42), S. 2234–2245. <https://doi.org/10.1002/pen.11113>
- [124] QIN, X., M.R. THOMPSON, A.N. HRYMAK UND A. TORRES. Rheology studies of polyethylene/chemical blowing agent solutions within an injection molding machine. In: *Polymer Engineering & Science*, 2005. **45**(8), S. 1108–1118. Doi:10.1002/pen.20371
- [125] RAPS, D., T. KÖPPL, L. HEYMANN UND V. ALTSTÄDT. Rheological behaviour of a high-melt-strength polypropylene at elevated pressure and gas loading for foaming purposes. In: *Rheologica Acta*, 2017. **56**(2), S. 95–111. Doi:10.1007/s00397-016-0988-6
- [126] MÜNSTEDT, H. UND H.M. LAUN. Elongational behaviour of a low density polyethylene melt. In: *Rheologica Acta*, 1979. **18**(4), S. 492–504. Doi:10.1007/BF01736955
- [127] LAN, H.-Y. UND H.-C. TSENG. Study on the Rheological Behavior of PP/Supercritical CO₂ Mixture. In: *Journal of Polymer Research*, 2002. **9**(3), S. 157–162. Doi:10.1023/A:1021366923334
- [128] FRIESENBICHLER, W., I. DURETEK UND J. RAJGANESH. Praxisnahe Viskositäten für die Simulation. In: *Kunststoffe*, 2010. **2010**(3), S. 37–40.
- [129] FERNÁNDEZ-RONCO, M.P., R. HUFENUS UND M. HEUBERGER. Effect of pressurized CO₂ and N₂ on the rheology of PLA. In: *European Polymer Journal*, 2019. (112), S. 601–609. Doi:10.1016/j.eurpolymj.2018.10.023
- [130] CHOUDHARY, M., Y. DELAVIZ, R. LOH, M. POLASKY, C. WAN, D.B. TODD, K.S. HYUN, S. DEY UND F. WU. Measurement of Shear Viscosity and Solubility of Polystyrene Melts Containing Various Blowing Agents. In: *Journal of Cellular Plastics*, 2005. **41**(6), S. 589–599. Doi:10.1177/0021955X05059036
- [131] VINCENT, R., M. LANGLOTZ UND M. DÜNGEN. Viscosity measurement of polypropylene loaded with blowing agents (propane and carbon dioxide) by a novel inline method. In: *Journal of Cellular Plastics*, 2020. **56**(1), S. 73–88. Doi:10.1177/0021955X19864400

- [132] KÖPPLMAYR, T., H.-J. LUGER, I. BURZIC, M.G. BATTISTI, L. PERKO, W. FRIESENBICHLER UND J. MIETHLINGER. A novel online rheometer for elongational viscosity measurement of polymer melts. In: *Polymer Testing*, 2016. **50**, S. 208–215. Doi:10.1016/j.polymertesting.2016.01.012
- [133] NOBELEN, M., S. HOPPE, C. FONTEIX, F. PLA, M. DUPIRE UND B. JACQUES. Modeling of the rheological behavior of polyethylene/supercritical CO₂ solutions. In: *Chemical Engineering Science*, 2006. **61**(16), S. 5334–5345. Doi:10.1016/j.ces.2006.03.052
- [134] KWAG, C., C.W. MANKE UND E. GULARI. Rheology of molten polystyrene with dissolved supercritical and near-critical gases. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1999. **37**(19), S. 2771–2781. Doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19991001)37:19<2771::AID-POLB6>3.0.CO;2-9
- [135] KASTNER, C., D. ALTMANN, E. KOBLER UND G. STEINBICHLER. Development of a Rheology Die and Flow Characterization of Gas-Containing Polymer Melts. In: *Polymers*, 2021. **13**(19), S. 3305. Doi:10.3390/polym13193305
- [136] BERNNAT, A. *Polymer Melt Rheology and the Rheotens Test*. Dissertation. Universität Stuttgart. Stuttgart, 2001.
- [137] DUBORPER, C., C. SAMUEL, A.-C. AKUE-ASSEKO, C. LOUX, M.-F. LACRAMPE UND P. KRAWCZAK. Design of biobased poly(butylene succinate) foams by single-screw extrusion: Identification of relevant rheological parameters controlling foam morphologies. In: *Polymer Engineering & Science*, 2018. **58**(4), S. 503–512. Doi:10.1002/pen.24733
- [138] YAO, S., Y. CHEN, Y. LING, D. HU, Z. XI UND L. ZHAO. Analysis of Bubble Growth in Supercritical CO₂ Extrusion Foaming Polyethylene Terephthalate Process Based on Dynamic Flow Simulation. In: *Polymers*, 2021. **13**(16), S. 2799. Doi:10.3390/polym13162799
- [139] XU, L., Z. HUANG, Y. YANG, B. JIANG, J. SUN, J. WANG UND Y. YANG. Effects of temperature on nucleation and collapse of volatile bubbles in the high density polyethylene melt. In: *Polymer Testing*, 2021. **93**, S. 106932. Doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106932
- [140] LEUNG, S.N., C.B. PARK, D. XU, H. LI UND R.G. FENTON. Computer Simulation of Bubble-Growth Phenomena in Foaming. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006. **45**(23), S. 7823–7831. Doi:10.1021/ie060295a
- [141] TAKI, K., T. NAKAYAMA, T. YATSUZUKA UND M. OHSHIMA. Visual Observations of Batch and Continuous Foaming Processes. In: *Journal of Cellular Plastics*, 2003. **39**(2), S. 155–169. Doi:10.1177/0021955X03039002005
- [142] HU, D., X. GAO, W. QIANG, Y. CHEN, Z. XU UND L. ZHAO. Effect of additives on the dynamic bubble growth behavior of polymer foam evaluated with in-situ

- visualizations and simulations. In: *Polymer Testing*, 2022. **105**, S. 107419. Doi:10.1016/j.polymertesting.2021.107419
- [143] SHIMODA, M., I. TSUJIMURA, M. TANIGAKI UND M. OHSHIMA. Polymeric Foaming Simulation for Extrusion Processes. In: *Journal of Cellular Plastics*, 2001. **37**(6), S. 517–536. Doi:10.1106/W4C0-CAG6-H3FM-LTJP
- [144] VILLAMIZAR, C.A. UND C.D. HAN. Studies on structural foam processing II. Bubble dynamics in foam injection molding. In: *Polymer Engineering & Science*, 1978. **18**(9), S. 699–710. Doi:10.1002/pen.760180905
- [145] HAN, C.D. UND H.J. YOO. Studies on structural foam processing. IV. Bubble growth during mold filling. In: *Polymer Engineering & Science*, 1981. **21**(9), S. 518–533. Doi:10.1002/pen.760210903
- [146] SHAAAYEGAN, V., C. WANG, F. COSTA, S. HAN UND C.B. PARK. Effect of the melt compressibility and the pressure drop rate on the cell-nucleation behavior in foam injection molding with mold opening. In: *European Polymer Journal*, 2017. **92**, S. 314–325. Doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.05.003
- [147] SHAAAYEGAN, V., G. WANG UND C.B. PARK. Study of the bubble nucleation and growth mechanisms in high-pressure foam injection molding through in-situ visualization. In: *European Polymer Journal*, 2016. **76**, S. 2–13. Doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.11.021
- [148] SHAAAYEGAN, V., L.H. MARK, A. TABATABAEI UND C.B. PARK. A new insight into foaming mechanisms in injection molding via a novel visualization mold. In: *Express Polymer Letters*, 2016. **6**(10), S. 462–469. Doi:10.3144/expresspolymlett.2016.44
- [149] GRUBER, F. *Numerische Modellierung und experimentelle Untersuchung physikalischer Schäumungsprozesse*. Dissertation. Universität Stuttgart. Stuttgart, 2014.
- [150] GRUBER, F. UND M. PIESCHE. Numerische Berechnung physikalischer Schäumungsprozesse auf unterschiedlichen Größenskalen. In: *Chemie Ingenieur Technik*, 2015. **87**(7), S. 950–956. Doi:10.1002/cite.201400054
- [151] ALOKU, G.O. UND X.-F. YUAN. Numerical simulation of polymer foaming process in extrusion flow. In: *Chemical Engineering Science*, 2010. **65**(12), S. 3749–3761. Doi:10.1016/j.ces.2010.03.022
- [152] LOMBARDI, L. UND D. TAMMARO. Effect of polymer swell in extrusion foaming of low-density polyethylene. In: *Physics of Fluids*, 2021. **33**(3), S. 33104. Doi:10.1063/5.0035033
- [153] BREUER, R., S. HENDRIKS, N. REINHARDT, M. FACKLAM UND C. HOPMANN. Modeling flow and cell formation in foam sheet extrusion of polystyrene with CO₂ and co-blowing agents. Part II : Process model. In: *Polymer Engineering & Science*, 2021. Doi:10.1002/pen.25797

- [154] ZHANG, Y., C. XIN, X. LI, M. WAQAS UND Y. HE. Bubble growth model and its influencing factors in a polymer melt under nonisothermal conditions. In: *Journal of Applied Polymer Science*, 2019. **136**(12), S. 47210. Doi:10.1002/app.47210
- [155] ATAEI, M., V. SHAAYEGAN, C. WANG, F. COSTA, S. HAN, C.B. PARK UND M. BUSSMANN. Numerical analysis of the effect of the local variation of viscosity on bubble growth and deformation in polymer foaming. In: *Journal of Rheology*, 2019. **63**(6), S. 895–903. Doi:10.1122/1.5113802
- [156] FERASAT, H., M. FASIHI, M.H.R. GHOREISHY UND M. AJORLOO. Development of a bubble growth model for natural rubber-based foams. In: *Polymer Engineering & Science*, 2021. **61**(2), S. 477–488. Doi:10.1002/pen.25592
- [157] KIM, K.Y., S.L. KANG UND H.-Y. KWAK. Bubble nucleation and growth in polymer solutions. In: *Polymer Engineering & Science*, 2004. **44**(10), S. 1890–1899. Doi:10.1002/pen.20191
- [158] GRÜNSCHLOSS, E. UND K. GEIGER. Visuelle Analyse des Schneidvorgangs bei der Unterwassergranulierung. In: H.G. FRITZ UND C.D. EISENBACH, Hg. *20. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium 2007*, S. 2/V3 1-16. ISBN 978-3-00-020846-1.
- [159] ALTENBACH, H. *Kontinuumsmechanik. Einführung in die materialunabhängigen und materialabhängigen Gleichungen*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2015. ISBN 978-3-662-47069-5.
- [160] NARIMISSA, E., V.H. ROLÓN-GARRIDO UND M.H. WAGNER. A hierarchical multi-mode MSF model for long-chain branched polymer melts part II: multiaxial extensional flows. In: *Rheologica Acta*, 2016. **55**(4), S. 327–333. Doi:10.1007/s00397-016-0922-y
- [161] POH, L., E. NARIMISSA, M.H. WAGNER UND H.H. WINTER. Interactive Shear and Extensional Rheology – 25 years of IRIS Software. In: *Rheologica Acta*, 2022. Doi:10.1007/s00397-022-01331-6
- [162] STANDAU, T., S. MURILLO CASTELLÓN, A. DELAVOIE, C. BONTEN UND V. ALTSTÄDT. Effects of chemical modifications on the rheological and the expansion behavior of polylactide (PLA) in foam extrusion. In: *e-Polymers*, 2019. **19**(1), S. 297–304. Doi:10.1515/epoly-2019-0030
- [163] FELDKAMP, L.A., L.C. DAVIS UND J.W. KRESS. Practical cone-beam algorithm. In: *J. Opt. Soc. Am. A*, 1984. **1**(6), S. 612. Doi:10.1364/JOSAA.1.000612
- [164] BLÜHDORN, P. *Analyse und Vorhersage der uniaxialen Dehnviskosität von Kunststoffschmelzen*. Studienarbeit (unveröffentlicht). Universität Stuttgart. Institut für Kunststofftechnik. Stuttgart, 2022.
- [165] GRAUF, F. *Entwicklung eines temperatur-, druck- und treibmittelabhängigen Verschiebungsprinzips für Scher- und Dehnviskositäten von*

- treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen*. Masterarbeit (unveröffentlicht). Universität Stuttgart. Institut für Kunststofftechnik. Stuttgart, 2020.
- [166] UDOVC, G. *Entwicklung eines Simulationsmodells zur Beschreibung des Blasenwachstumsverhaltens von treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen*. Studienarbeit (unveröffentlicht). Universität Stuttgart. Institut für Kunststofftechnik. Stuttgart, 2020.
- [167] REINDL, T. *Entwicklung und Validierung einer Analysemethode zur Beurteilung von Schaumstrukturen mittels Computertomographie*. Masterarbeit (unveröffentlicht). Universität Stuttgart. Institut für Kunststofftechnik. Stuttgart, 2021.
- [168] WAGNER, M.H., H. BASTIAN, P. HACHMANN, J. MEISSNER, S. KURZBECK, H. MÜNSTEDT UND F. LANGOUCHE. The strain-hardening behaviour of linear and long-chain-branched polyolefin melts in extensional flows. In: *Rheologica Acta*, 2000. **39**(2), S. 97–109. Doi:10.1007/s003970050010
- [169] WINTER, H.H. UND M. MOURS. The cyber infrastructure initiative for rheology. In: *Rheologica Acta*, 2006. **45**(4), S. 331–338. Doi:10.1007/s00397-005-0041-7
- [170] THERMO FISCHER SCIENTIFIC INC. *Amira-Avizo Software. Advanced Image Processing and Quantitative Analysis*. Amira-Avizo Tutorial, 2019 [Zugriff am: 5. Juni 2022]. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/MSD/Product-Guides/users-guide-avizo-software-2019.pdf>
- [171] ARCHILLA, N. UND P. ROSA. *Avizo Guide. A quick start*. Amira-Avizo Tutorial, 2019 [Zugriff am: 13. Dezember 2021]. https://www.lnls.cnpem.br/wp-content/uploads/2016/07/Avizo_Guide_Versao9.7.pdf
- [172] PISZKO, M., T. SCHAIBLE, C. BONTEN UND A.P. FRÖBA. Mutual and Thermal Diffusivities in Polystyrene Melts with Dissolved Nitrogen by Dynamic Light Scattering. In: *Macromolecules*, 2021. Doi:10.1021/acs.macromol.1c00819
- [173] MOREIRA, J.C. UND N.R. DEMARQUETTE. Influence of temperature, molecular weight, and molecular weight dispersity on the surface tension of PS, PP, and PE. I. Experimental. In: *Journal of Applied Polymer Science*, 2001. **82**(8), S. 1907–1920. Doi:10.1002/app.2036
- [174] MEHRABI MAZIDI, M., A. EDALAT, R. BERAHMAN UND F.S. HOSSEINI. Highly-Toughened Polylactide- (PLA-) Based Ternary Blends with Significantly Enhanced Glass Transition and Melt Strength: Tailoring the Interfacial Interactions, Phase Morphology, and Performance. In: *Macromolecules*, 2018. **51**(11), S. 4298–4314. Doi:10.1021/acs.macromol.8b00557

Anhang

A Datenblätter der verwendeten Werkstoffe



Styrolution PS 168N/L General Purpose Polystyrene (GPPS)

TECHNICAL DATASHEET

DESCRIPTION

Styrolution PS 168N/L is a high molecular weight, heat resistant grade with high mechanical strength. It is suitable for physically or chemically expanded extruded sheet. It is also suitable for use as blend component with high impact polystyrene or Styrolux.

FEATURES

- High molecular weight
- High heat resistance
- High mechanical strength
- UL 94 HB (Antwerp only)

APPLICATIONS

- Foam sheet for meat & fruit trays
- BOPS sheet

Property, Test Condition	Standard	Unit	Values
Rheological Properties			
Melt Volume Rate, 200 °C/5 kg	ISO 1133	cm ³ /10 min	1.5
Mechanical Properties			
Izod Notched Impact Strength, 23 °C (73 °F)	ASTM D 256	kJ/m ²	53
Tensile Stress at Yield, 23 °C	ISO 527	MPa	59
Tensile Strain at Break, 23 °C	ISO 527	%	3
Tensile Modulus	ISO 527	MPa	3300
Tensile Creep Modulus (1000h)	ISO 899	MPa	2600
Tensile Creep Modulus (1h)	ISO 899	MPa	3300
Flexural Strength, 23 °C	ISO 178	MPa	106
Flexural Modulus, 23 °C	ISO 178	MPa	2280
Hardness, Ball Indentation	ISO 2039-1	MPa	150
Thermal Properties			
Vicat Softening Temperature VST/B/50 (50N, 50 °C/h)	ISO 306	°C	101
Vicat Softening Temperature, B/1 (120 °C/h, 10N)	ASTM D 1525	°C	108
Heat Deflection Temperature A; (annealed 4 h/80 °C; 1.8 MPa)	ISO 75	°C	86
Heat Deflection Temperature B; (annealed 4 h/80 °C; 0.45 MPa)	ISO 75	°C	98
Coefficient of Linear Thermal Expansion	ISO 11359	10 ⁻⁶ /°C	80

Styrolution PS 168N/L

General Purpose Polystyrene (GPPS)

TECHNICAL
DATASHEET

Property, Test Condition	Standard	Unit	Values
Thermal Conductivity	DIN 52612-1	W/(m K)	0.17
Electrical Properties			
Dielectric Constant (100 Hz)	IEC 62631-2-1	-	2.5
Dissipation Factor (100 Hz)	IEC 62631-2-1	10 ⁻⁴	0.9
Dissipation Factor (1 MHz)	IEC 62631-2-1	10 ⁻⁴	0.5
Volume Resistivity	IEC 62631-3-1	Ohm*m	>10 ¹⁶
Surface Resistivity	IEC 62631-3-1	Ohm	>10 ¹⁴
Optical Properties			
Refractive Index, Sodium D Line	ISO 489	-	1.57
Light Transmission at 550 nm	ASTM D 1003	%	89
Haze	ASTM D 1003	%	2
Other Properties			
Density	ISO 1183	kg/m ³	1040
Processing			
Melt Temperature Range	ISO 294	°C	180 - 280
Mold Temperature Range	ISO 294	°C	40
Injection Velocity	ISO 294	mm/s	200

Typical values for uncolored products

SUPPLY FORM

Styrolution PS 168N/L can be supplied in two versions, without or with an external additive for improving pneumatic conveying. "L" as a suffix to the grade designation characterises the version with this agent, i.e. Styrolution PS 168L. Styrolution PS 168N/L is supplied as cylindrical or lens shaped pellets, packed in 25 kg bags or bulk.

PROCESSING

Styrolution PS 168N/L can be injection molded at temperatures between 180 and 280°C, and recommended mold temperatures between 10 and 60 °C. Extrusion temperatures should not exceed 250°C.

Contact us:
 Phone +49 (2133) 9309 – 168
 INSTY.emea@ineos.com
 www.ineos-styrolution.com

Page 2 of 3
 Revision Date: 2016.01.17



Ingeo™ Biopolymer 2003D Technical Data Sheet

For Fresh Food Packaging and Food Serviceware

Ingeo biopolymer 2003D, a NatureWorks LLC product, is a thermoplastic resin derived from annually renewable resources and is specifically designed for use in fresh food packaging and food serviceware applications. Ingeo biopolymer 2003D is a transparent general purpose extrusion grade that is used naturally or as part of a formulated blend. This is a high molecular weight biopolymer grade that processes easily on conventional extrusion equipment. Extruded roll stock is readily thermoformable. See table at right for properties.

Applications

Potential applications for Ingeo biopolymer 2003D include:

- Dairy containers
- Food serviceware
- Transparent food containers
- Hinged-ware
- Cold drink cups

Processing Information

Ingeo biopolymer 2003D is easily processed on conventional extrusion equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. More detailed recommendations and processing requirements are found in the Ingeo biopolymer sheet extrusion processing guide, the purging technical data sheet, and the drying and crystallizing processing guide, all of which can be found at www.natureworkslc.com.

Machine Configuration

Ingeo biopolymer 2003D will process on conventional extrusion machinery with the following equipment: General purpose screw with L/D ratios from 24:1 to 32:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended.

Process Details

Startup and Shutdown

Ingeo biopolymer 2003D is not compatible with a wide variety of commodity resins, and special purging sequences should be followed:

Typical Material & Application Properties ⁽¹⁾		
Physical Properties	Ingeo 2003D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	6	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Strength @ Break, psi (MPa)	7,700 (53)	D882
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	8,700 (60)	D882
Tensile Modulus, kpsi (GPa)	500 (3.5)	D882
Tensile Elongation, %	6.0	D882
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Shrinkage is similar to PET ⁽²⁾		
Heat Distortion Temperature (°C)	55	E2092

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

(2) Refer to Ingeo biopolymer Sheet Extrusion Processing Guide

Processing Temperature Profile ⁽¹⁾		
Melt Temperature	410°F	210°C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temperature	355°F	180°C
Compression Section	375°F	190°C
Metering Section	390°F	200°C
Adapter	390°F	200°C
Die	375°F	190°C
Screw Speed	20-100 rpm	

(1) These are starting points and may need to be optimized.

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low viscosity, general purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo biopolymers into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
4. Once Ingeo biopolymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high viscosity polystyrene or polypropylene.

Drying

In-line drying may be required. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions for crystallized granules are 2 hours at 195°F (90°C) or to a dew point of -40°F (-40°C), airflow rate of greater than 0.5 cfm/lbs per hour

B Anhang zu Kapitel 4

B1 Rotationsrheometrie – Deformations-Sweep und Time-Sweep

Zur Analyse des linear-viskoelastischen Deformationsbereichs wird der Verlauf des Speicher- und Verlustmoduls bei zwei exemplarischen Winkelgeschwindigkeiten über einen weiten Temperatur- und Deformationsbereich hinweg analysiert (vgl. Bild 74 und Bild 75). Es ist zu erkennen, dass die Speicher- und Verlustmoduln bei PS in Bild 74 ab einer Deformation von ca. 40 % im Temperaturbereich zwischen 180 °C und 280 °C (Temperaturbereich für die Verarbeitung laut Datenblatt) abfallen. Bei PLA ist dies bereits ab einer Deformation von ca. 25 % im Temperaturbereich zwischen 180 °C und 220 °C zu erkennen. Damit die Analysen im Rotationsrheometer bei allen Messungen im linear-viskoelastischen Deformationsbereich durchgeführt werden, wird die Deformation für PS und PLA auf 5 % (wobei 100 % Deformation bei 1 mm Plattenabstand einer Amplitude bzw. Auslenkung von 1 rad entspricht) festgelegt.

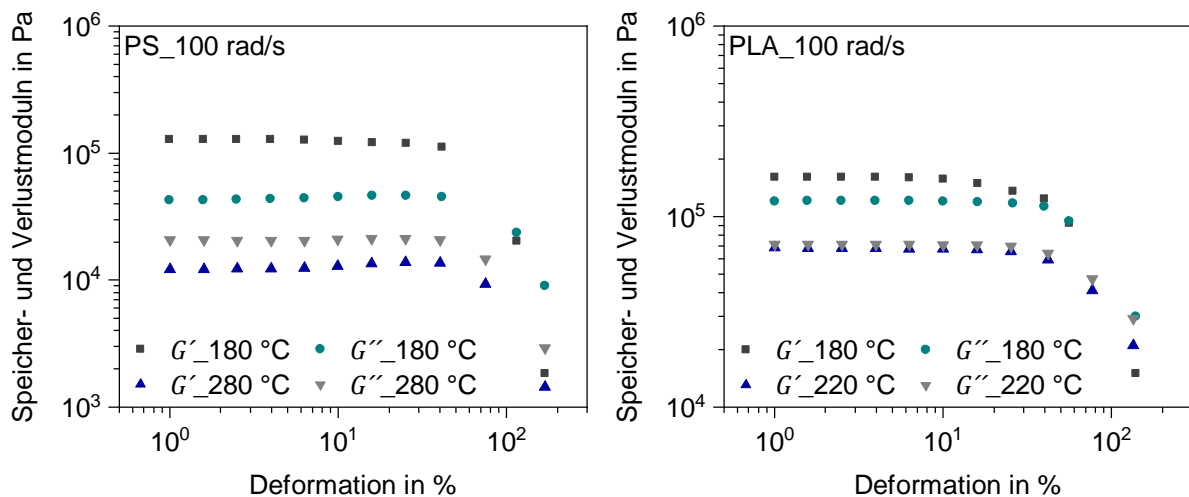


Bild 74: Ermittlung des linear-viskoelastischen Deformationsbereichs von PS und PLA bei 100 rad/s

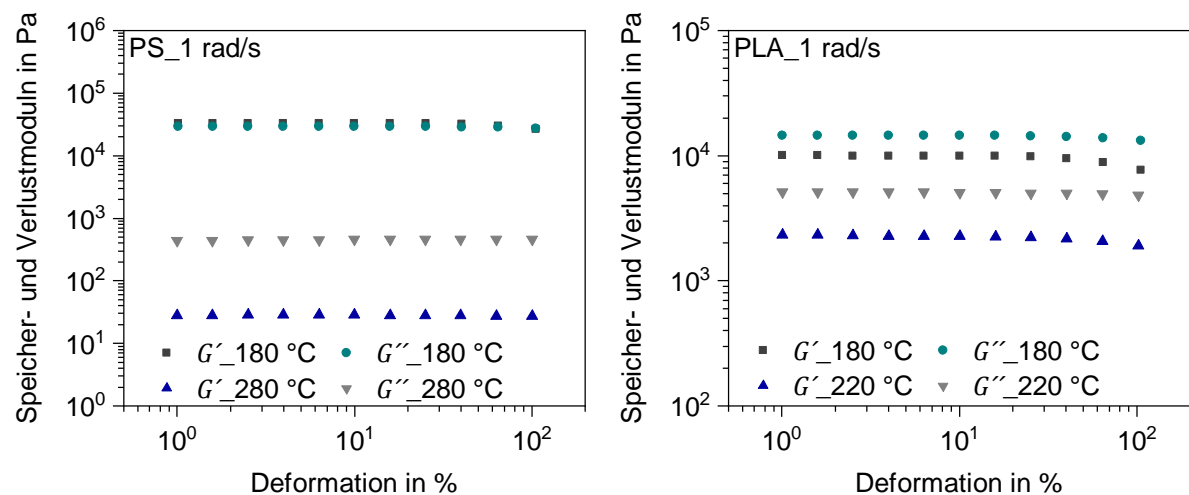


Bild 75: Ermittlung des linear-viskoelastischen Deformationsbereichs von PS und PLA bei 1 rad/s

Zur Beurteilung der Zeit- und Temperaturstabilität von PS und PLA wird in Abhängigkeit von der Temperatur ein sog. Time-Sweep durchgeführt. Es zeigt sich, dass das PS über einen Zeitbereich von 90 Minuten temperaturstabil bleibt, selbst bei 280 °C (kein Absinken der komplexen Viskosität über die Zeit in Bild 76, links). Bei PLA, welches, wie bereits beschrieben, thermisch abbauen kann, zeigt sich bei allen Temperaturen ein thermischer Abbau (Absinken der Viskosität bei langen Messzeiten in Bild 76, rechts). Bei 220 °C verringert sich die komplexe Viskosität nach zehn Minuten um ca. 10 %, weshalb die Messzeit bei 220 °C auf zehn Minuten beschränkt wird.

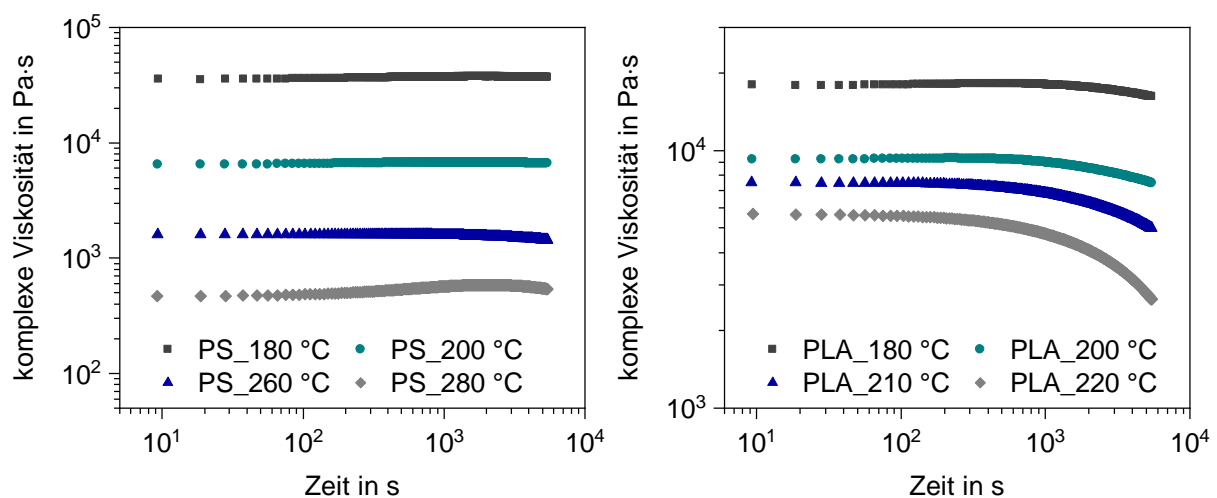


Bild 76: Ermittlung der Zeit-Temperatur-Stabilität von PS und PLA bei 1 rad/s und 5 % Deformation

B2 Prozessparameter zur Herstellung der SER-Prüfkörper

Tabelle 10: Pressparameter zur Herstellung der Prüfkörper zur SER-Messung

	Temperatur in °C	Pressdauer in min	Aufheizzeit in min	Pressdruck in bar	Haltedruck Abkühlung in bar
PS	220	10	5	200	200
PLA	180	10	5	200	200

B3 Charakterisierung der Festkörper- und Schmelzedichte von PS und PLA

Die Festkörperdichte in Tabelle 11 wurde nach der DIN EN ISO 1183-1, Verfahren A, mit der Analysewaage des Typs A200S der Firma Sartorius GmbH, Göttingen, Deutschland, durchgeführt. Dabei wurde die Probenmasse an der Luft und im Wasserbad gemessen und mithilfe der Dichte des Wassers, die Dichte der Probe berechnet.

Die Schmelzedichte wurde nach der DIN EN ISO 1133:2012-03, Verfahren A, mittels des Schmelzindex-Prüfgeräts des Typs MP-D der Firma Göttfert GmbH, Buchen,

Deutschland, durchgeführt. Als Nennlast zur Bestimmung der Schmelze-Volumenfließrate je 10 min und der Schmelze-Massenfließrate je 10 min wurde 10 kg verwendet. Aus dem Verhältnis der beiden Messungen wird die Schmelzedichte bei der jeweiligen Prüftemperatur ermittelt (vgl. Tabelle 11). Zur Analyse der Schmelze-Massenfließrate wurde die Analysewaage des Typs AE 163 der Firma Mettler Toledo, Columbus, USA, verwendet.

Tabelle 11: Festkörper- und Schmelzedichte der verwendeten Kunststoffe

	20 °C	180 °C	200 °C	220 °C	240 °C
Dichte in g/cm ³ PS	1,046	0,985	0,945	0,927	0,882
Dichte in g/cm ³ PLA	1,240	1,160	1,107	1,067	-

B4 Charakterisierung der thermischen Eigenschaften von PS und PLA

Die Ermittlung der Glasübergangstemperatur T_g , der Kristallitschmelztemperatur T_m und der spezifischen Wärmekapazität c_p erfolgte mittels der Differentialkalorimetrie (DSC) des Typs DSC 2/700 mit Flüssigstickstoffkühlung und Autosampler der Firma Mettler Toledo, Columbus, USA, bei einer Heiz- bzw. Abkühlrate von 10 K/min (vgl. Tabelle 12).

Die Ermittlung der Temperaturleitfähigkeit λ_T (vgl. Tabelle 12) wurde mithilfe der Laser-Flash-Analyse (LFA) des Typs LFA 447 NanoFlash® der Firma Netzsch GmbH, Selb, Deutschland, durchgeführt. Die Prüfkörper (Dicke 1,5 mm und Radius 14,7 mm) wurden mit der Plattenpresse des Typs 200 E der Firma COLLIN Lab & Pilot Solutions GmbH, Maitenbeth, Deutschland, hergestellt. Die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_W = \lambda_T \cdot \rho_s \cdot c_p$ wird aus der Dichte der Kunststoffschmelze ρ_s (vgl. Tabelle 11), der spezifischen Wärmekapazität c_p und der Temperaturleitfähigkeit λ_T berechnet.

Tabelle 12: Thermische Eigenschaften der verwendeten Kunststoffe

	c_p in J/(kg·K)	λ_W in W/(m·K)	λ_T in mm ² /s	T_m in °C	T_g in °C
PS	2.190 bei 220 °C	0,227 bei 220 °C	0,112 bei 220 °C	-	104,1
	2.240 bei 240 °C	0,223 bei 240 °C	0,113 bei 240 °C		
PLA	2.040 bei 200 °C	0,223 bei 200 °C	0,099 bei 200 °C	152,0	60,1
	2.060 bei 220 °C	0,212 bei 220 °C	0,096 bei 220 °C		

B5 Mittel- und Oberflächentemperatur während der Granulierung

Die kalorische Mittel- und Oberflächentemperatur der Granulate während der Granulierung sowie nach der Granulierung aufgrund der Abkühlung der Kunststoffschmelze in der Wasserbox bei der Wassertemperatur von 80 °C in der Unterwassergranulierung können der Tabelle 13 entnommen werden. Die Herleitung der Berechnungsgrundlagen sind Geiger und Grünschloss [18] zu entnehmen. Zur Berechnung wurden die thermischen Eigenschaften von PS und PLA aus Tabelle 12 des Anhangs B4 herangezogen. Die Auswertung und der Verlauf der kalorischen Mitteltemperatur können dem Bild 77 und der Tabelle 13 entnommen werden.

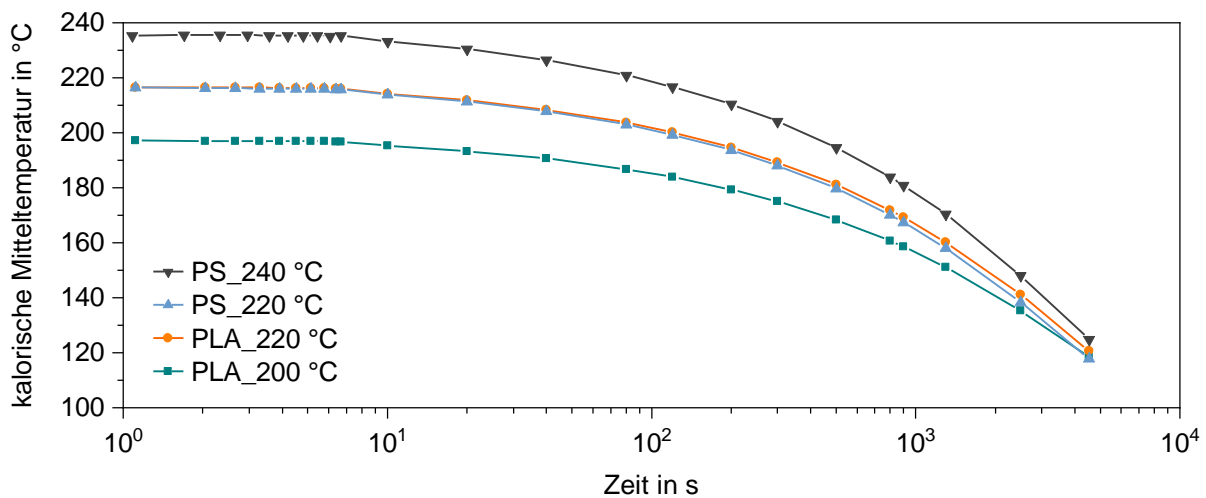


Bild 77: Verlauf der kalorischen Mitteltemperatur des Granulats während der Granulierung

Tabelle 13: Mittel- und Oberflächentemperatur während und nach der Granulierung

	Beobachtungszeitpunkt 6,7 ms		Beobachtungszeitpunkt 4.520 ms	
	Mitteltemp.	Oberflächentemp.	Mitteltemp.	Oberflächentemp.
PS 220 °C	215,9 °C	84,7 °C	117,9 °C	80,1 °C
PS 240 °C	235,2 °C	85,2 °C	124,8 °C	80,1 °C
PLA 200 °C	196,8 °C	84,2 °C	118,3 °C	80,1 °C
PLA 220 °C	216,1 °C	84,7 °C	120,8 °C	80,1 °C

B6 Übersicht zu den Extrusionsdrücken

Tabelle 14: Extrusionsdrücke bei der Extrusionsgeschwindigkeit 30 min⁻¹

	Extrusionstemperatur in °C	N ₂ -Konzentration in M.-%	Extrusionsdruck vor der Lochplatte in bar
PS	220	0	120

		0,23	112
		0,34	110
	240	0	100
		0,23	99
		0,27	97
		0,34	96
PLA	200	0	176
		0,22	172
		0,34	172
	220	0	149
		0,22	148
		0,34	146

B7 Definition der Anzahl an auszuwertenden Bildern pro Zeitpunkt

Die Mindestanzahl an auszuwertenden Bildern pro Beobachtungszeitpunkt wurde durch eine Fehleranalyse ermittelt. Hierzu wurden bei verschiedenen Prozessbedingungen und Beobachtungszeitpunkten jeweils 50 Bilder aufgenommen und die projizierte Fläche in Pixel sowie die mittlere Abweichung der projizierten Fläche nach jedem fünften Bild ausgewertet. In Bild 78 zeigt sich, dass sich ab ca. 30 Bildern die mittlere Abweichung der projizierten Fläche bei allen Versuchen stabilisiert. Somit müssen mindestens 30 Bilder je Beobachtungszeitpunkt ausgewertet werden.

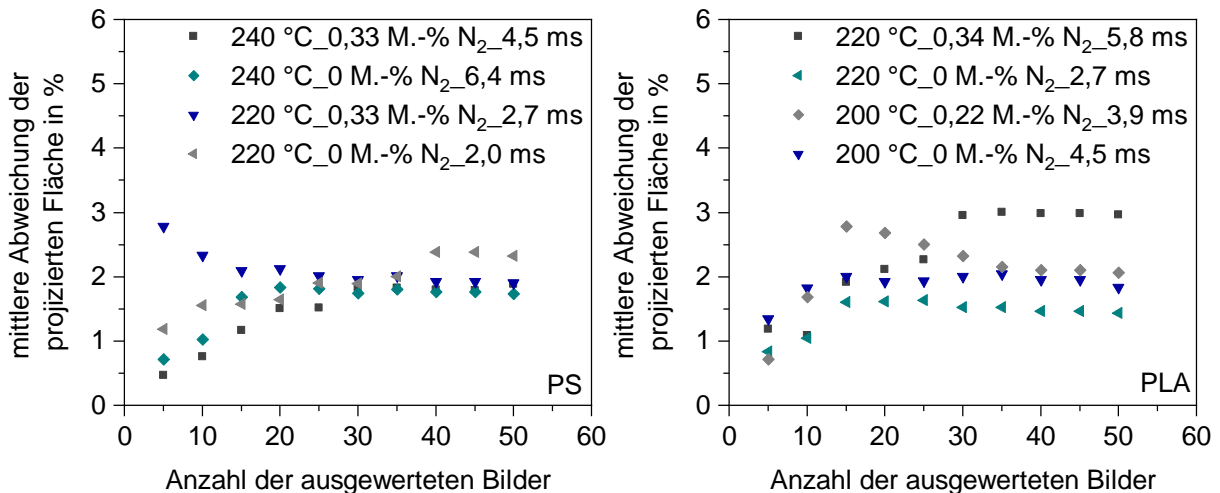


Bild 78: Entwicklung der mittleren Abweichung der projizierten Fläche während der Granulierung

B8 Kalibrierung des Inline-Beobachtungssystems zur bildtechnischen Auswertung

In Bild 79 (links) ist eine Aufnahme der visuell und inline beobachteten Bohrung mit dem Durchmesser von 2,3 mm auf der Lochplatte zu sehen und in Bild 79 (rechts) das entwickelte und eingebaute Kalibriertarget. Das Kalibriertarget weist eine plangefräste Fläche auf, auf welcher definierte kreisförmige Vertiefungen gefräst wurden. Weiterhin wurde das Kalibriertarget so entworfen, dass die plangefräste Fläche die visuell zu beobachtende Bohrung auf der Lochplatte mittig schneidet. Aufgrund der verwendeten Optik und Kameraeinstellungen ist der kleinste Ring auf dem Kalibriertarget vollständig zu sehen. Dessen Innendurchmesser beträgt 12 mm. Wird diese Information bei der Auswertung der Fläche der Bohrung bzw. der Kreisfläche des Kalibriertargets in der Bildverarbeitungs- und Bildanalysesoftware Fiji ImageJ hinterlegt, kann eine Umrechnung von Pixel in Millimeter erfolgen. Die Information der Pixelanzahl ist im aufgenommenen Bild gespeichert und wird von Fiji bei der Auswertung herangezogen.

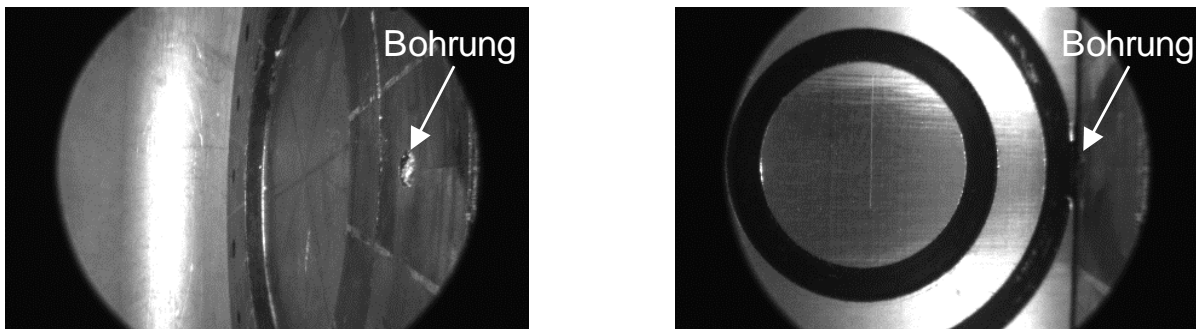


Bild 79: Kalibrierung der bildtechnischen Auswertung in der UWG

Wird nun die Kalibrierung mit dem Kalibriertarget durchgeführt (12 mm Durchmesser entsprechen ca. 769,4 Pixel) und die Bohrung (links in Bild 79) ausgewertet, so resultiert ein Bohrungsdurchmesser von 2,26 mm (tatsächlich 2,3 mm). Somit kann die Kalibrierengenauigkeit mit einer Abweichung von ca. 1,74 % angegeben werden.

B9 Computertomographische Analyse der geschäumten Granulate

Die entwickelte Mess- und Analyseverfahren der computertomographischen Untersuchungen wurde in einer vom Verfasser dieser Arbeit betreuten studentischen Arbeit [167] in Anlehnung an [170] entwickelt. Nachfolgend werden die aufeinander aufbauenden und ablaufenden Funktionen der Software Amira-Avizo erläutert.

„*Extract Subvolume*“: Mit dieser Funktion wird die 3D-Rekonstruktion auf den wesentlichen Bereich zugeschnitten.

„*Ball Closing*“: Mit diesem morphologischen Filter wird das Hintergrundrauschen reduziert und der Kontrast zwischen der Kunststoff- und Gasphase erhöht. „Closing“ wurde mit einer kugelförmigen Struktureinheit und einem Marker von 1 Px angewandt.

„*Watershed Segmentation*“: Aufgrund der ähnlichen Dichte und Kernladungszahl der umgebenden Luft (um das geschäumte Granulat in der CT) und der Stickstoffblasen im geschäumten Granulat ähnelt sich der Grauwert für die Auswertung stark. Daher kann die Kunststoff- und Gasphase des geschäumten Granulats sowie die umgebende Luft nicht über einen sog. Threshold (Grenzwert) separiert werden. Die Funktion „*Watershed Segmentation*“ nutzt einen Watershed-Algorithmus, um auf Basis des Grauwert-Gradientenbilds die drei Phasen (Kunststoff, Gasblase und umgebende Luft) zu separieren und mit einem sog. „Label“ zu versehen. [171]

„*Opening*“: Mit diesem morphologischen Filter werden Artefakte der „*Watershed Segmentation*“ entfernt. Dies ist bspw. der Fall, wenn einzelne unangebundene Voxel dem „Label“ Gasblase zugeordnet wurden und dadurch eher als Artefakte anzusehen sind anstatt als Gasblasen. „*Opening*“ wurde mit den Funktionsparametern „*Nachbarschaft*“ mit einem Wert von sechs und „*Marker*“ mit einem Wert von 1 Px durchgeführt.

„*Volume Fraction*“: Mit dieser Funktion wird die Dichte des geschäumten Granulats ausgewertet. Dazu werden die Voxel der „Label“ Kunststoff und Gasblase der Funktion „*Watershed Segmentation*“ gezählt und mit der Dichte des Kunststoffs oder Stickstoffs verknüpft.

„*Fill Holes*“: Diese Funktion wird benötigt, damit die darauffolgende Funktion „*Separate Objects*“ stabil abläuft. Dabei werden unangebundene Voxel im Inneren einer einzelnen Gasblase entfernt und der Gasblase zugeschrieben. Ohne diese Funktion würde die darauffolgende Funktion „*Separate Objects*“ die Gasblase aufgrund der unangebundenen Voxel im Inneren der Gasblase trennen. Der Funktionswert „*Connectivity*“ der Funktion „*Fill Holes*“ wird dabei auf acht gesetzt.

„*Separate Objects*“: Diese Funktion dient dem Aufbruch einzelner Verbindungen zwischen zwei Gasblasen und somit der Separation von sich lokal berührenden Gasblasen. Dazu wurden die Funktionswerte „*Marker*“ 3 Px und „*Nachbarschaft*“ 26 gewählt.

„*Labeling*“: Diese Funktion vergibt jedem eigenständigen Objekt und somit jeder separierten Gasblase ein individuelles „Label“.

„*Label Analysis*“: Diese Funktion erlaubt die Zählung und geometrische Vermessung eines jeden „Labels“. Somit kann der zahlen- und volumengemittelte Blasendurchmesser sowie die Blasenanzahl eines jeden untersuchten und geschäumten Granulats erlangt werden. Innerhalb der Funktion „*Label Analysis*“ muss ein Grenzwert für eine minimale Blasengröße festgelegt werden. Dies dient dazu, die Anzahl der erfassten Artefakte aufgrund der Vielzahl an durchgeführten Funktionen

weiter zu reduzieren. Somit soll sichergestellt werden, dass lediglich diejenigen „Labels“ ausgewertet werden, welche auch tatsächlich als Gasblase vorliegen.

Hierzu wird die mittlere Änderung des zahlengemittelten Radius und des Gasvolumens aller untersuchten und geschäumten PS und PLA Granulate über dem Grenzwert untersucht (vgl. Bild 80).

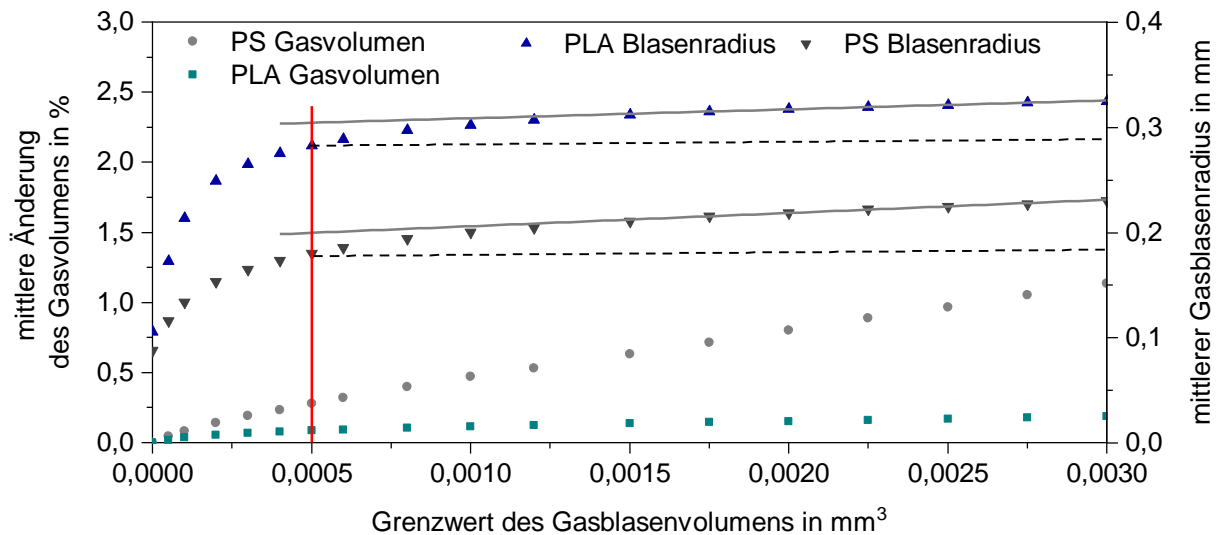


Bild 80: Analyse des Grenzwerts zur Auswertung des Gesamtgasvolumens in der CT

Dabei zeigt sich, dass durch eine Erhöhung des Grenzwerts sehr kleine Blasen ausgeschlossen werden. Des Weiteren wird deutlich, dass sich der mittlere Gasblasenradius in Abhängigkeit von dem Grenzwert verändert, jedoch das Gasvolumen kaum eine Änderung aufweist. Die Änderung des mittleren Gasblasenradius wird mit einem steigenden Grenzwert stabilisiert (lineare Interpolation des Blasenradius über dem Grenzwert in Bild 80 – graue durchgezogene Linie). Das ist ein Zeichen dafür, dass noch Artefakte und somit sehr kleine Blasen vorliegen. Dies wird durch die Wahl eines Grenzwerts von $0,0005 \text{ mm}^3$ korrigiert (vgl. rote Linie in Bild 80), welcher bei einer maximalen Abweichung von 10 % zur linearen Interpolation des Blasenradius liegt. Dabei wird das Gasvolumen bei PS um lediglich 0,27 % und bei PLA um 0,08 % über alle Auswertungen hinweg im Mittel verringert. Jedoch wird die Aussagekraft des mittleren Gasblasenradius deutlich erhöht. Aus lichtmikroskopischen Analysen ist zudem bekannt, dass der mittlere Gasblasenradius bei den Versuchen mit PS bei ca. 0,20 mm und bei PLA bei ca. 0,29 mm liegt, gemittelt über alle Versuche (vgl. schwarze gestrichelte Linie in Bild 80). Dies bestätigt ebenso die Wahl des Grenzwerts. Zur lichtmikroskopischen Untersuchung wurden je Versuch 16 Granulate längs und quer zur Extrusionsrichtung in Harz eingebettet, mittig abgeschliffen und poliert. Anschließend wurden die Schnittflächen lichtmikroskopisch untersucht und der zahlengemittelte Gasblasenradius mittels der Bildanalysesoftware Fiji ImageJ ausgewertet.

C Anhang zu Kapitel 5

C1 Wiederholgenauigkeit der Inline-Viskositätsmessungen

Tabelle 15: Übersicht zu den Analysen der Wiederholgenauigkeit der Inline-Viskositätsmessungen

	Temp. in °C	Einspritzgeschwindigkeit in cm ³ /s	N ₂ -Konzentration in M.-%	Mittlere Abweichung in %
PS	240	10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 80, 100, 120	0	0,57
PS	240	5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 80, 100, 120	0,5	0,53
PS	280	5, 20, 50, 120	0,25	1,97
PS	280	5, 20, 50, 120	0,5	0,90
PLA	210	5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55	0	5,00
PLA	200	5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45	0,25	2,43
PLA	220	5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45	0,5	4,78

C2 Carreau-Parameter zur Validierung der Inline-Viskositätsmessungen

Tabelle 16: Carreau-Parameter der Inline-Viskositätsmessungen für PS und PLA in Bild 45

	a in Pa·s	b_c in s	c_c in –
PS	1.194	0,0340	0,750
PLA	12.566	0,655	0,634

C3 Funktionswerte des linear-viskoelastischen Relaxationszeitspektrums

Tabelle 17: Funktionswerte zur Beschreibung des diskreten Relaxationszeitspektrums bei 180 °C

	PS		PLA	
Aktivierungsenergie	129.132 J/mol		87.654 J/mol	
Mode	g_i in Pa	λ_i in s	g_i in Pa	λ_i in s
1	$8,30 \cdot 10^5$	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$2,27 \cdot 10^6$	$6,46 \cdot 10^{-5}$

2	$4,44 \cdot 10^4$	$4,21 \cdot 10^{-2}$	$1,65 \cdot 10^5$	$3,48 \cdot 10^{-3}$
3	$4,82 \cdot 10^4$	$8,76 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^5$	$1,68 \cdot 10^{-2}$
4	$4,85 \cdot 10^4$	$2,22 \cdot 10^{-1}$	$4,47 \cdot 10^4$	$7,65 \cdot 10^{-2}$
5	$2,87 \cdot 10^4$	$1,18 \cdot 10^0$	$1,80 \cdot 10^4$	$3,47 \cdot 10^{-1}$
6	$1,10 \cdot 10^4$	$5,68 \cdot 10^0$	$6,99 \cdot 10^3$	$1,55 \cdot 10^0$
7	$2,12 \cdot 10^3$	$2,76 \cdot 10^1$	$2,34 \cdot 10^3$	$6,67 \cdot 10^0$
8	$1,72 \cdot 10^2$	$1,53 \cdot 10^2$	$6,12 \cdot 10^2$	$2,92 \cdot 10^1$
9	$3,31 \cdot 10^0$	$2,31 \cdot 10^3$	$1,09 \cdot 10^2$	$1,24 \cdot 10^2$

C4 Modellierung der uniaxialen und transienten Dehnviskosität

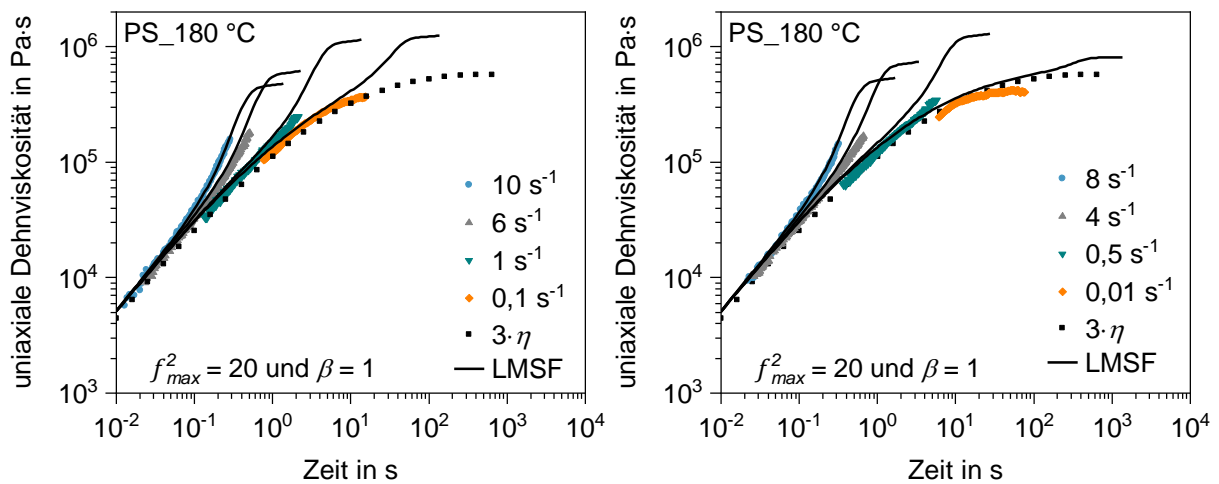


Bild 81: Vorhersage der uniaxialen und transienten Dehnviskosität von PS bei 180 °C

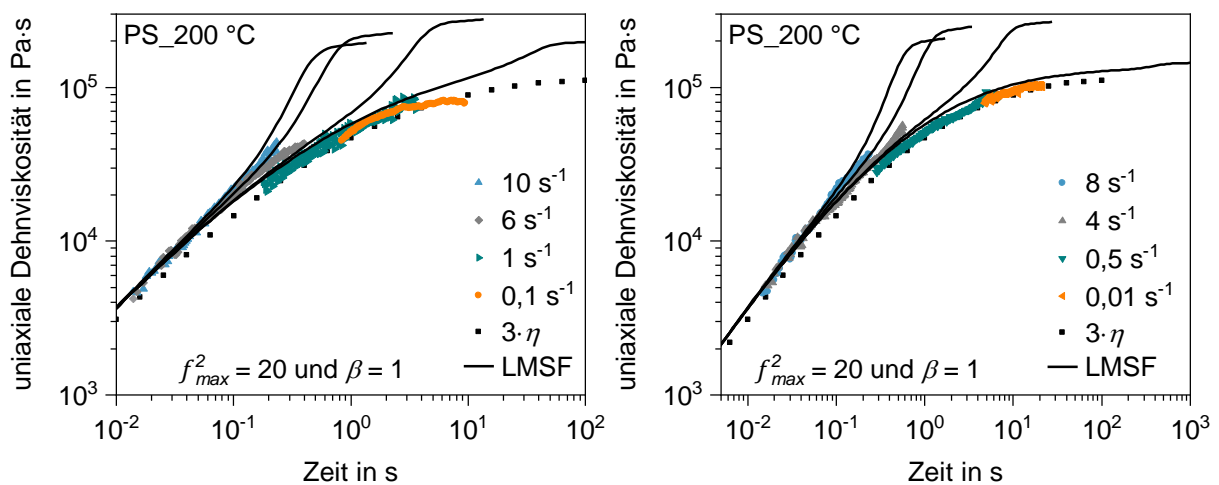


Bild 82: Vorhersage der uniaxialen und transienten Dehnviskosität von PS bei 200 °C

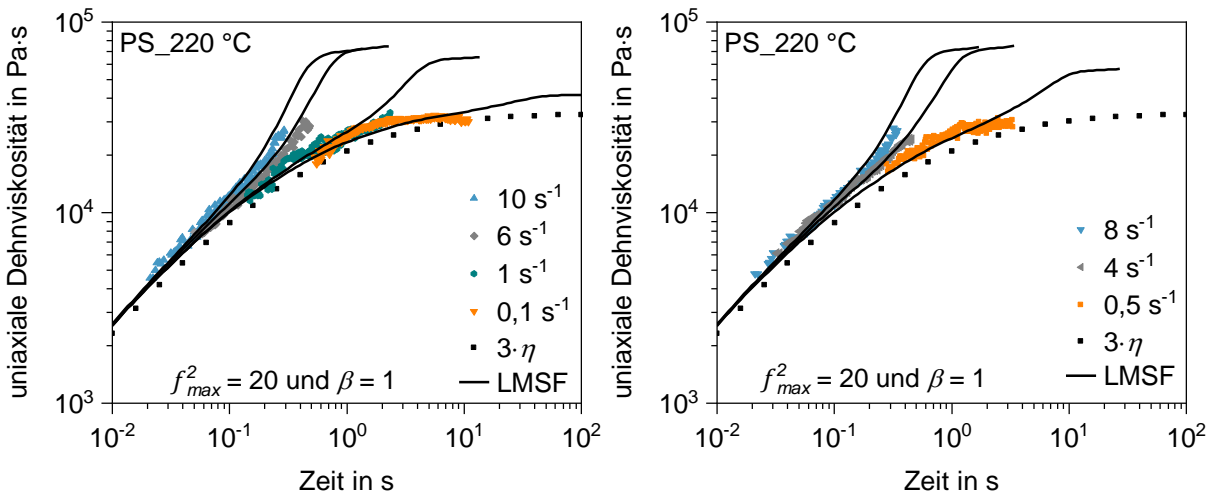


Bild 83: Vorhersage der uniaxialen und transienten Dehnviskosität von PS bei 220 °C

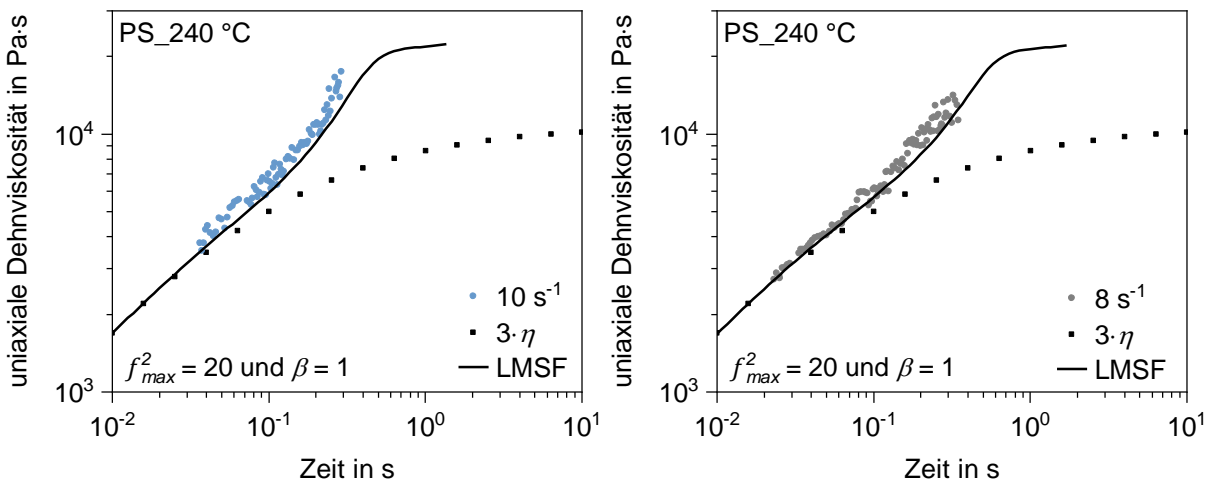


Bild 84: Vorhersage der uniaxialen und transienten Dehnviskosität von PS bei 240 °C

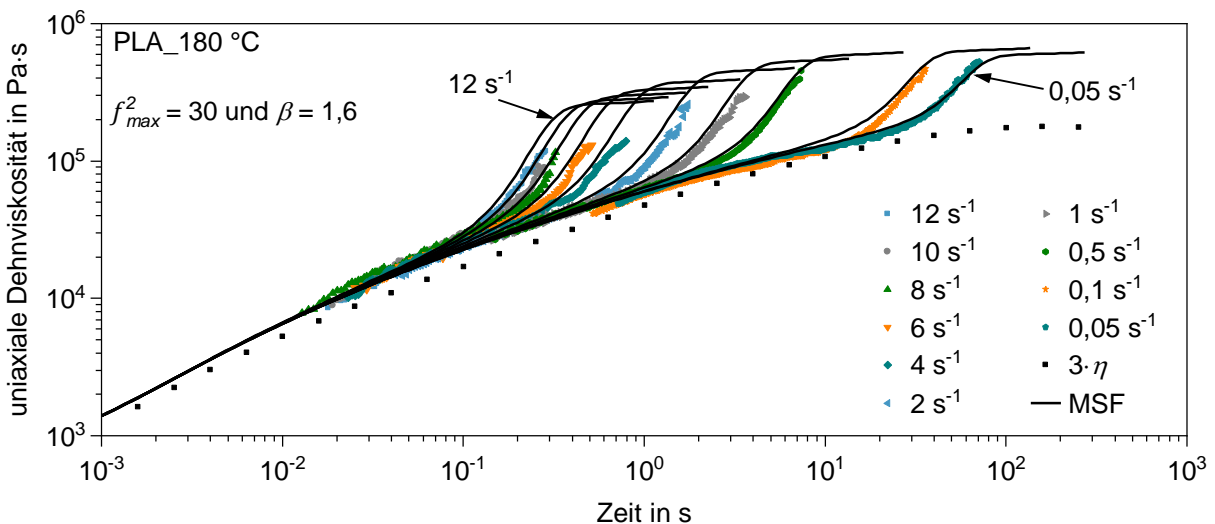


Bild 85: Vorhersage der uniaxialen und transienten Dehnviskosität von PLA bei 180 °C

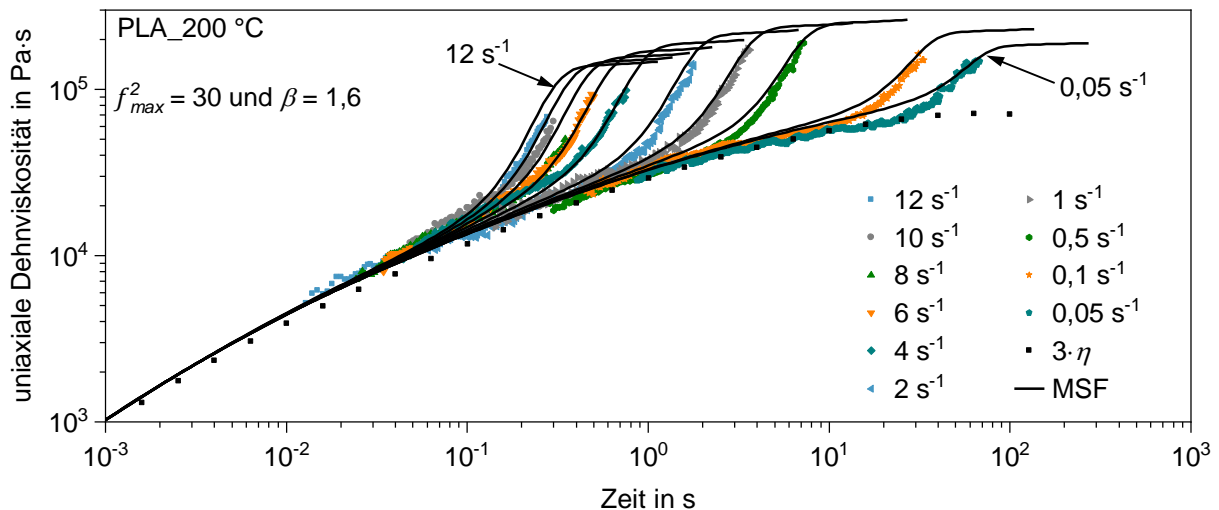


Bild 86: Vorhersage der uniaxialen und transienten Dehnviskosität von PLA bei 200 °C

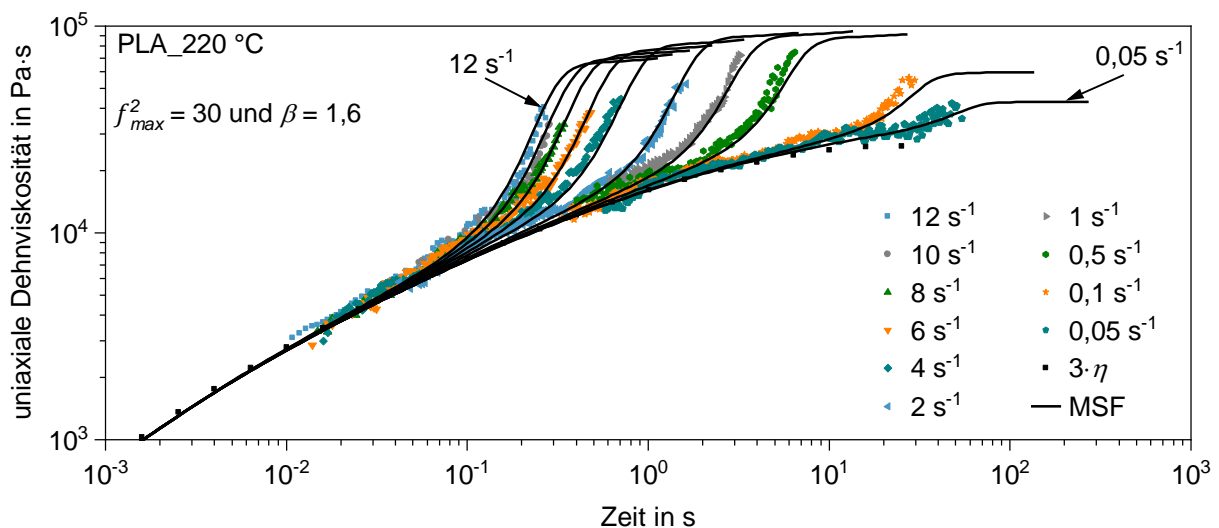


Bild 87: Vorhersage der uniaxialen und transienten Dehnviskosität von PLA bei 220 °C

C5 Volumetrische Granulatbildung aus der visuellen Inline-Beobachtung

Das ausgewertete Volumen aus der projizierten Granulatfläche zu jedem Beobachtungszeitpunkt ist in Tabelle 18 für PLA und in Tabelle 19 für PS zu finden. Dabei ist das Volumen bei 0 M.-% N₂ und bei der geringeren Temperatur größer als bei der höheren Temperatur und 0 M.-% N₂. Dies kann auf die Strangaufweitung am Düsenaustritt zurückgeführt werden. Mit zunehmender Temperatur vergrößert sich das freie Volumen zwischen den Polymerketten, wodurch die Kettenbeweglichkeit erhöht und somit die Relaxationszeiten der Schmelze verkürzt werden. Dadurch wird die Strangaufweitung deutlich reduziert. Da sich der Extrusionsdruck in Tabelle 14 bei einer konstanten Temperatur und variierender Treibmittelbeladung nur geringfügig ändert, kann der Druckeinfluss im Vergleich zum Temperatureinfluss vernachlässigt werden. Dies zeigen auch die Analysen der Verschiebungsfaktoren in Kapitel 5.1.2. Bei jeder Temperatur wurde ein Versuch mit und ohne Treibmittel durchgeführt. Der

Versuch ohne Treibmittel dient als Referenzversuch, sodass die Strangaufweitung mitbeachtet wird. Somit erfolgt mittels des aufgestellten Modells in Kapitel 3.1 lediglich die Auswertung des Volumenanteils aufgrund der Expansion des Treibmittels bei der Analyse des Expansionsverhaltens in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen.

Tabelle 18: Auswertung des Granulatvolumens zwischen zwei Schnitten in der UWG für PLA

Zeit in ms	200 °C			220 °C		
	Stickstoffgehalt in M.-% N ₂			Stickstoffgehalt in M.-% N ₂		
	0	0,22	0,34	0	0,22	0,34
	Granulatvolumen in mm ³			Granulatvolumen in mm ³		
1,1	9,7	10,1	10,5	8,5	9,7	9,7
2,0	22,4	23,3	23,5	20,2	22,9	23,8
2,7	33,0	34,4	34,9	30,5	34,1	37,5
3,3	44,7	46,5	48,0	41,1	46,6	50,7
3,9	57,4	59,4	61,2	51,7	59,2	64,2
4,5	72,5	74,8	77,5	64,3	73,1	77,9
5,1	86,7	89,5	92,3	74,4	85,5	91,9
5,8	96,8	100,0	103,4	83,0	96,7	103,3
6,4	112,2	115,8	119,9	93,6	107,7	113,5
6,7	117,9	121,5	126,4	97,6	112,2	119,3

Tabelle 19: Auswertung des Granulatvolumens zwischen zwei Schnitten in der UWG für PS

Zeit in ms	220 °C			240 °C			
	Stickstoffgehalt in M.-% N ₂			Stickstoffgehalt in M.-% N ₂			
	0	0,23	0,33	0	0,23	0,27	0,34
	Granulatvolumen in mm ³			Granulatvolumen in mm ³			
1,1	9,7	10,3	10,8	6,5	7,0	7,4	7,7
2,0	21,2	22,1	23,3	14,7	16,0	16,7	17,1
2,7	33,3	34,6	35,8	24,2	25,7	27,2	27,6

3,3	41,1	42,8	43,9	32,8	35,2	36,4	37,2
3,9	51,8	53,7	55,3	43,3	46,1	47,5	48,6
4,5	63,3	65,8	67,2	53,1	56,6	57,9	60,2
5,1	74,2	77,0	78,7	65,1	68,8	70,3	73,2
5,8	85,7	88,6	90,7	74,5	78,9	80,3	84,4
6,4	95,9	98,8	101,9	86,5	90,8	92,9	97,3
6,7	101,0	104,1	107,3	95,9	101,4	103,8	107,9

C6 Dehndeformationsverhalten am Blasenrand während der Expansion des Treibmittels

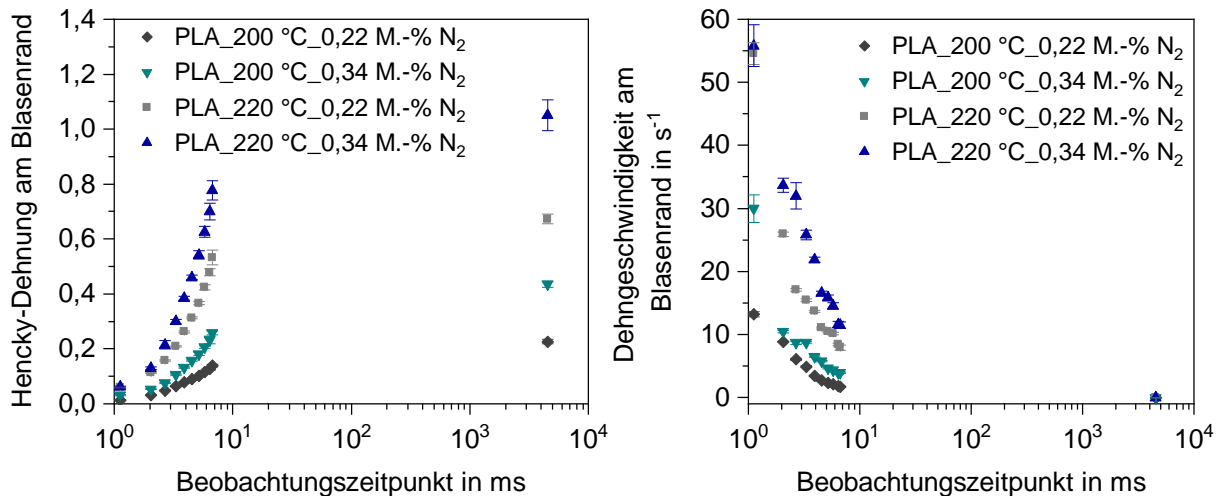


Bild 88: Dehndeformationsverhalten während der Expansion des Treibmittels am Blasenrand bei PLA

C7 Validierung der CT-Analysen und Auswertung der mittleren Blasengröße

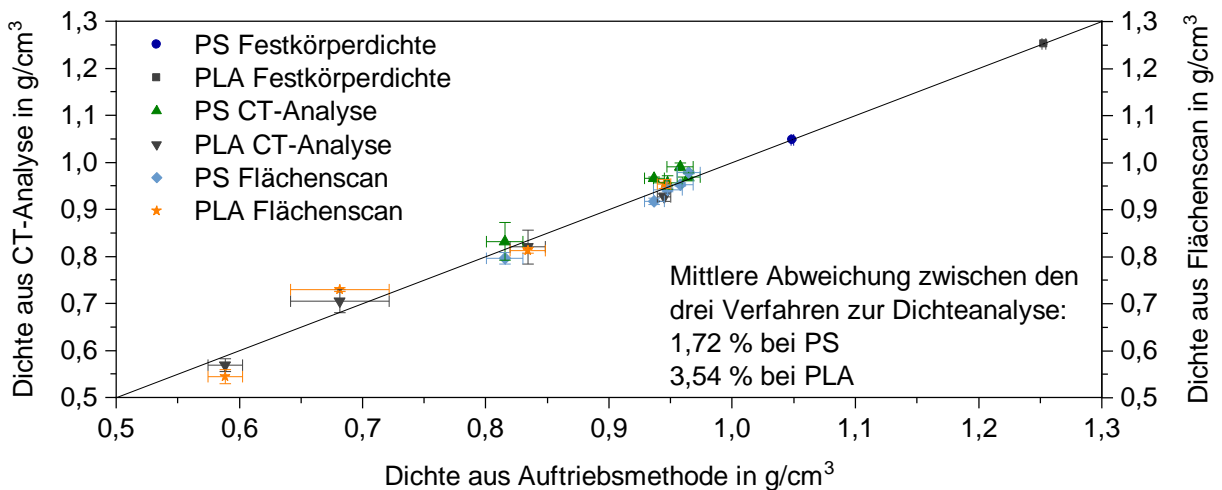


Bild 89: Validierung der CT-Analyse und der Auswertung der projizierten Granulatfläche

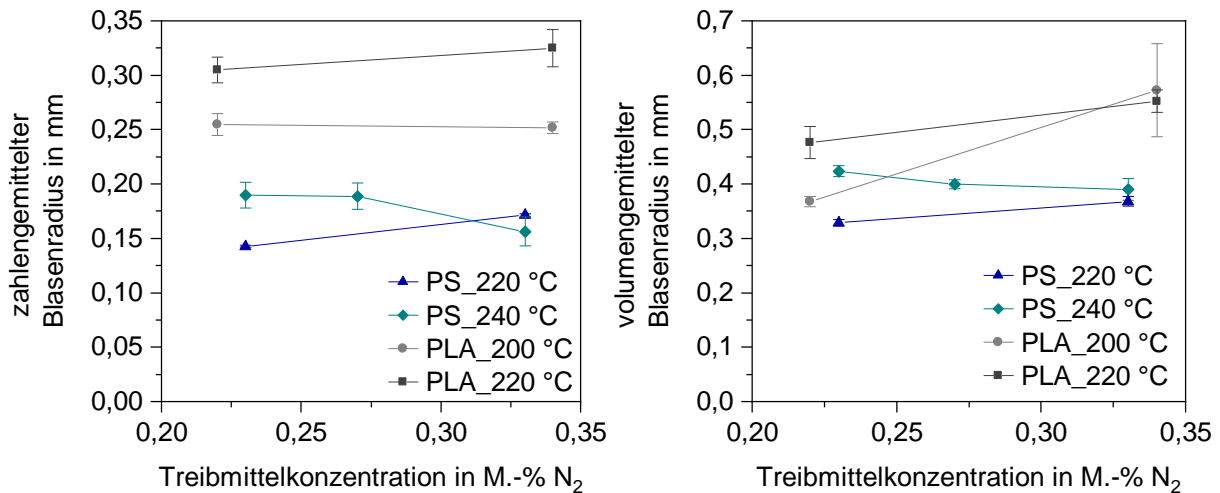


Bild 90: Zahlen- und volumengemittelter Blasenradius aus der CT-Analyse

C8 Initiale Blasenwachstumsvorhersage

Zur simulativen Sensitivitätsanalyse des Blasenwachstums wird exemplarisch PS bei 220 °C gewählt. Dabei werden die folgenden Eingangsgrößen des Blasenwachstumsmodells konstant gehalten: Extrusionstemperatur $T = 493,15$ K, Schmelzedichte $\rho_{PS}(220\text{ °C}) = 926,7$ kg/m³, Molekulargewicht des Treibmittels $M_{N_2} = 0,02801$ kg/mol, Umgebungsdruck $p_u = 10^5$ Pa und Henry'sche Löslichkeitskonstante $H_k = 1 \cdot 10^{-9}$ Pa⁻¹. Die weiteren Eingangsgrößen in Tabelle 17 werden entsprechend der Variation 1 und Variation 2, ausgehend vom Standard, variiert. Die Eingangsgrößen wurden entweder gemessen oder exemplarisch der Literatur [54] entnommen.

Tabelle 20: Startwerte zur Sensitivitätsanalyse des Blasenwachstumsmodells von PS bei 220 °C

	Standard	Variation 1	Variation 2
Blasenradius R_0 in μm	10	20	30
Einflusszellenradius S_0 in μm	0,1	0,05	0,2
Gasdruck $p_{G,0}$ in bar	10	1	100
Viskosität η in Pa·s	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^5$
N ₂ -Konzentration c_0 in M.-%	0,2	0,4	0,6
Diffusionskoeffizient D_0 in m ² /s	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-10}$
Oberflächenspannung σ in N/m	0,03	0,05	0,1

In Tabelle 21 sind die Startwerte für die Blasenwachstumsvorhersage während der Unterwassergranulierung bei exemplarischen Prozessbedingungen dargestellt. Die Startwerte wurden dabei als Prozessgrößen eingestellt (Temperatur, N₂-

Konzentration), gemessen (Druck, Schmelzedichte), berechnet (Viskosität) oder der Literatur entnommen bzw. mit Literaturdaten angenähert (Diffusionskoeffizient, Oberflächenspannung und Henry'sche Löslichkeitskonstante). Darüber hinaus konnten die Diffusionskoeffizienten von N₂ in PS in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck in Kooperation mit anderen Wissenschaftlern gemessen werden [172].

Tabelle 21: Startwerte zur exemplarischen Anwendung des Blasenwachstumsmodells

	PS	PS	PLA	PLA
Temperatur in °C	220	240	200	220
N ₂ -Konzentration c_0 in M.-%	0,33	0,27	0,22	0,34
Einflusszellenradius S_0 in mm	0,078	0,1075	0,108	0,116
Gasdruck $p_{G,0}$ in bar	110	97	172	146
Viskosität $\eta_0(T, p, c)$ in Pa·s	12.558	3.621	28.318	9.395
Diffusionskoeffizient D_0 in m ² /s [35, 36, 172]	$2,36 \cdot 10^{-9}$	$2,83 \cdot 10^{-9}$	$3,80 \cdot 10^{-9}$	$4,60 \cdot 10^{-9}$
Oberflächenspannung σ in N/m [173, 174]	0,0289	0,0273	0,0265	0,0251
Henry'sche Löslichkeitskonstante H_k in Pa ⁻¹ [28, 35, 36]	$2,29 \cdot 10^{-10}$	$1,77 \cdot 10^{-10}$	$3,56 \cdot 10^{-10}$	$3,22 \cdot 10^{-10}$

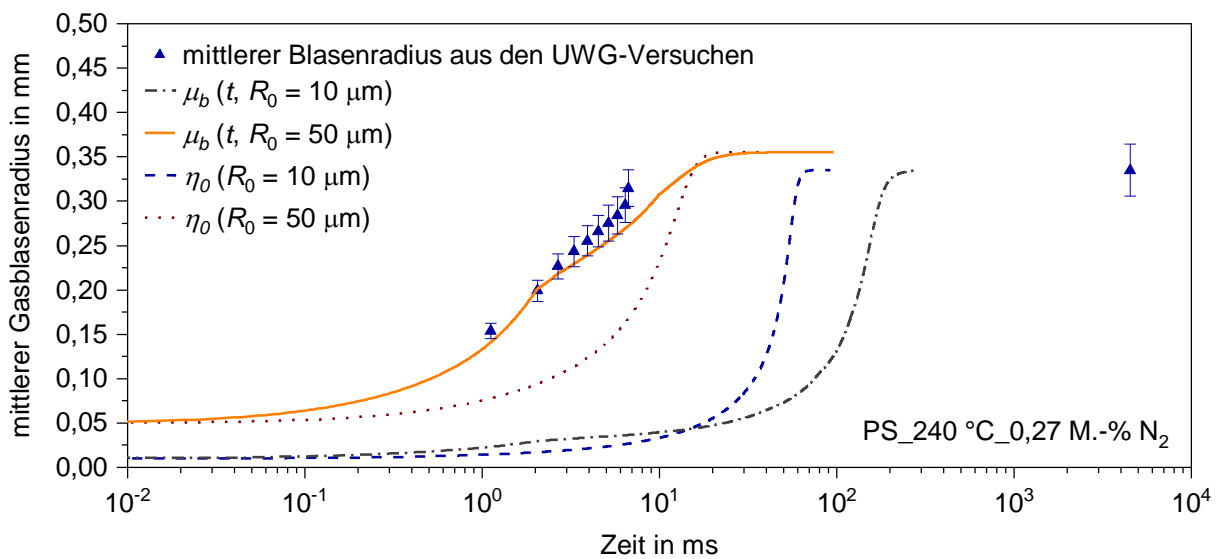
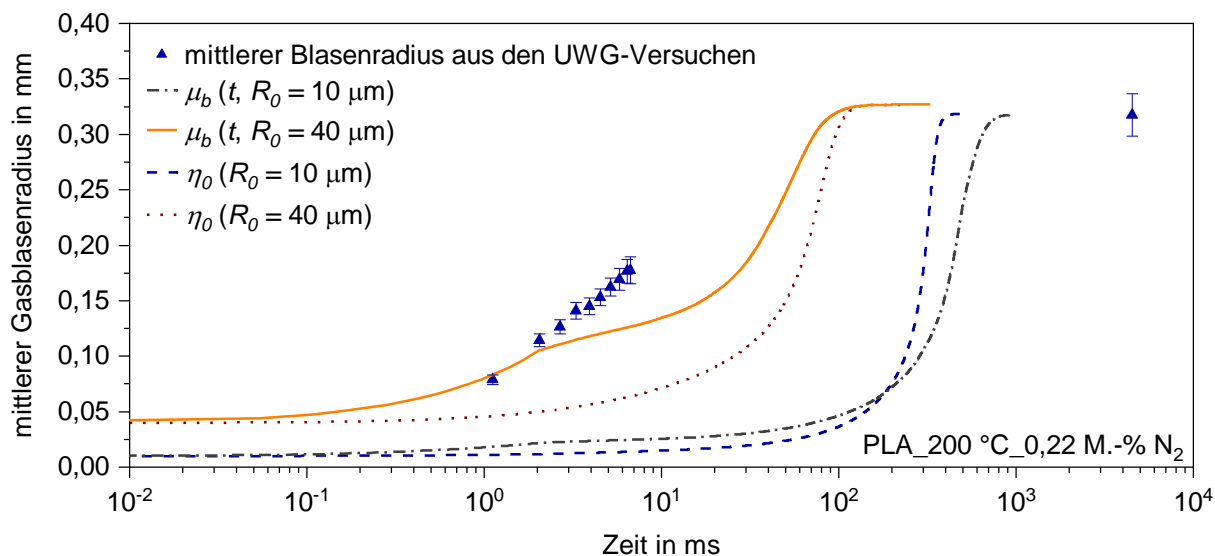
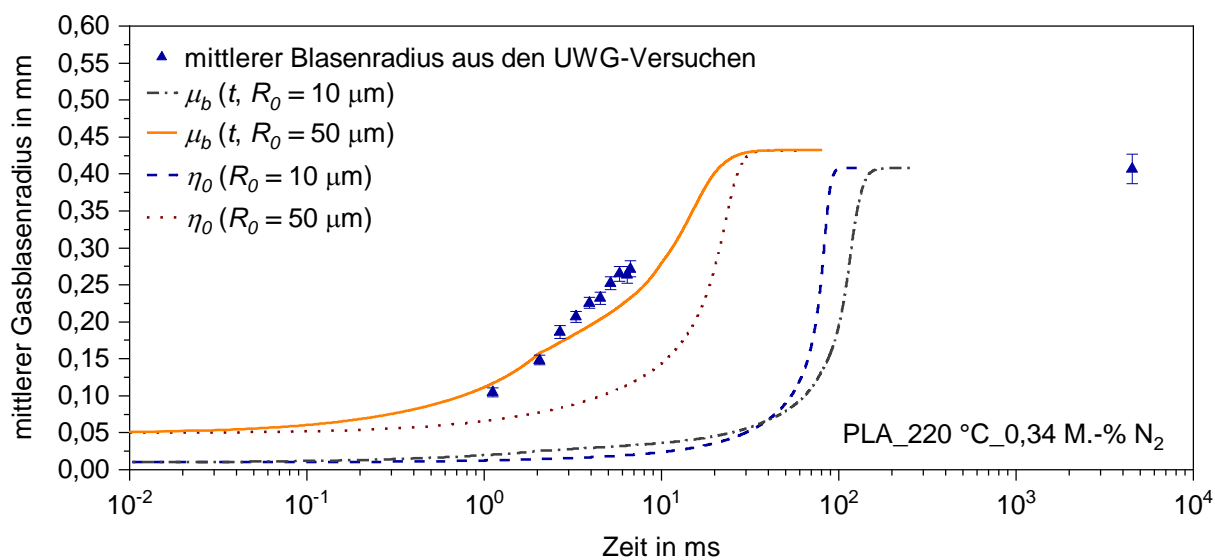


Bild 91: Blasenwachstumsvorhersage für PS bei 240 °C und 0,27 M.-% N₂

Bild 92: Blasenwachstumsvorhersage für PLA bei 200 °C und 0,22 M.-% N₂Bild 93: Blasenwachstumsvorhersage für PLA bei 220 °C und 0,34 M.-% N₂