

Schriftenreihe

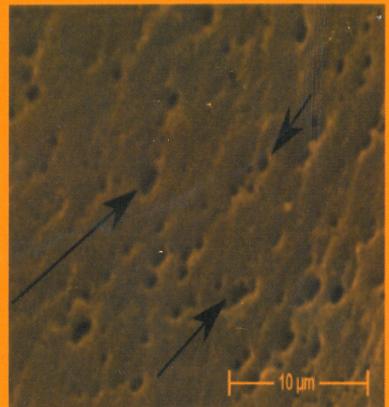
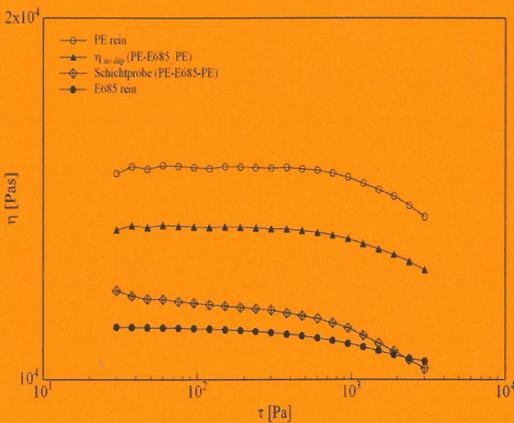
KUNSTSTOFF-FORSCHUNG

76

Herausgegeben von Manfred H. Wagner

# Über die Wirkung thermoplastischer Elastomere als Additive zur Unterdrückung des sharkskin-Effekts

Tobias Himmel





Tobias Himmel

**Über die Wirkung thermoplastischer Elastomere als  
Additive zur Unterdrückung des sharkskin-Effekts**

Prof. Manfred H. Wagner, geboren 1948 in Stuttgart, studierte Physik und Physikalische Chemie an der Universität Stuttgart und der Oregon State University, Corvallis/USA. Nach der Promotion zum Dr.-Ing. (1976) an der Universität Stuttgart auf dem Gebiet der rheologisch-thermodynamischen Modellbildung in der Kunststoffverarbeitung war er bis 1979 wissenschaftlicher Assistent am Institut für Polymere der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich. Danach folgte eine neunjährige Tätigkeit in der Industrie, bei der damaligen Hoechst-Tochter SIGRI GmbH (heute SGL Carbon AG) in der Elektrographitentwicklung mit vielfältigen internationalen Aufgaben. Daneben war er Lehrbeauftragter der Universität Erlangen-Nürnberg für das Fachgebiet Rheologie der Polymerschmelzen.

1988 wurde er an die Universität Stuttgart auf die Professur für Numerische Strömungsmechanik/Rheologie berufen. In Stuttgart beschäftigte sich Prof. Wagner mit der Entwicklung von numerischen Verfahren zur Simulation von Deformations- und Strömungsvorgängen in hochviskosen newtonschen und nicht-newtonschen Flüssigkeiten und mit der Entwicklung rheologischer Stoffgesetze für makromolekulare Flüssigkeiten, wie sie in der Polymererzeugung und -verarbeitung, aber auch in der Bio- und Medizintechnik auftreten. 1998-99 war er Dekan der Fakultät Verfahrenstechnik und Technische Kybernetik der Universität Stuttgart. 1999 folgte er einem Ruf der TU Berlin und leitet seitdem das Fachgebiet Polymertechnik/Polymerphysik des Instituts für Werkstoffwissenschaften und -technologien.

Zahlreiche Publikationen auf so verschiedenen Fachgebieten wie Festkörperphysik, Numerische Strömungsmechanik, Rheologie polymerer Schmelzen, Kunststoffverarbeitung, Medizintechnik, Kunstkohle und Elektrographit belegen seine vielfältigen wissenschaftlichen Aktivitäten. Von 1991 bis 2003 war Prof. Wagner Vorsitzender der Deutschen Rheologischen Gesellschaft. Von 1996 bis 2005 war er Sekretär der Europäischen Rheologischen Gesellschaft, 2005 bis 2009 war er deren Präsident. Seit 2004 ist er Geschäftsführer des International Committee on Rheology. 1981 erhielt Prof. Wagner den Annual Award der British Society of Rheology, 2002 den Swinburne Award des Institute of Materials, London, und 2011 den Weissenberg Award der European Society of Rheology. Die East China University of Science and Technology, Shanghai, ernannte ihn 2002 zum Guest Professor.

Tobias Himmel

**Über die Wirkung thermoplastischer  
Elastomere als Additive zur Unterdrückung  
des sharkskin-Effekts**

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de/> abrufbar.

### **Universitätsverlag der TU Berlin 2013**

<http://www.univerlag.tu-berlin.de>

Fasanenstr. 88 (im VOLKSWAGEN-Haus), 10623 Berlin

Tel.: +49 (0)30 314 76131 / Fax: -76133

E-Mail: [publikationen@ub.tu-berlin.de](mailto:publikationen@ub.tu-berlin.de)

Zugl.: Berlin, Technische Universität, Diss., 2013

1. Gutachter: Prof. Dr. M. H. Wagner,

2. Gutachter: Dr. P. Pötschke

Die Arbeit wurde am 14. Februar 2013 unter Vorsitz von Prof. Dr. S. Enders erfolgreich verteidigt.

Das Manuskript ist urheberrechtlich geschützt.

Druck: Endformat GmbH, Berlin

Satz/Layout: Tobias Himmel

Zugleich online veröffentlicht auf dem Digitalen Repitorium der Technischen Universität Berlin:

URL <http://opus.kobv.de/tuberlin/volltexte/2013/3908/>

URN <urn:nbn:de:kobv:83-opus-39085>

[<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:83-opus-39085>]

**ISBN 978-3-7983-2514-2 (Druckversion)**

**ISBN 978-3-7983-2515-9 (Onlineversion)**

**ISSN 0174-4003**

## Vorwort des Herausgebers

Die Extrusion thermoplastischer Polymere mit hoher Molmasse und enger Molmassenverteilung ist in der Durchflussrate begrenzt. Erfahrungsgemäß unterliegen besonders die metallocenkatalysierten Polyethylene (mPE) im Extrusionsprozess verschiedenartigen Schmelzflussinstabilitäten, die üblicherweise unter dem Sammelbegriff "Schmelzbruch" zusammengefasst werden. Die die Produktivität der Folienextrusion von mPE limitierende und schon bei relativ kleinen Extrusionsgeschwindigkeiten auftretende Schmelzflussinstabilität ist der so genannte "Sharkskin-Effekt", ein periodisches Aufreißen der Folienoberfläche. Metallocenkatalysierte Polyethylene können demzufolge wirtschaftlich nicht ohne die Beimischung von Verarbeitungshilfsmitteln, so genannten "Polymer Processing Aids" (PPAs) verarbeitet werden. Bisher stehen für die Verarbeitung von mPE lediglich Fluor enthaltende PPAs auf dem Markt zur Verfügung. Überraschenderweise fand Dr. Oleg Kulikov von der Universität der Bundeswehr München, dass sich das Auftreten von Schmelzeinstabilitäten zu sehr viel höheren Extrusionsgeschwindigkeiten verschiebt, wenn man die Düse mit einem vernetzten Silikon-Elastomer beschichtet. Da eine Beschichtung mit vernetztem Elastomer dem Abrasionsverschleiß unterliegt, lag es nahe, eine dynamische Beschichtung durch Zusatz von thermoplastischen Elastomeren (TPE) zum Polyethylen zu erreichen, wobei insbesondere TPEs auf der Basis von Siloxan (TPE-S) oder Polyurethan (TPE-U) zum Einsatz kamen. Unterschiedliche TPE-Typen zeigten allerdings eine unterschiedliche Effektivität in der Sharkskin-Unterdrückung, und es blieb unklar, worauf dies zurückzuführen ist.

Herr Dipl.-Ing. Tobias Himmel hat es sich zur Aufgabe gemacht, die Wirkmechanismen dieser neuartigen Verarbeitungshilfsmittel aufzuklären und die Ursache ihrer unterschiedlichen Wirksamkeit bei der Sharkskin-Unterdrückung zu finden. Die Beantwortung dieser spannenden Frage gelingt ihm durch eine Kombination verschiedener polymerphysikalischer und insbesondere rheologischer Untersuchungsverfahren.

Berlin, im März 2013

Manfred H. Wagner



*Für Asylka*



# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Polymertechnik/-physik des Instituts für Werkstoffwissenschaften und -technologien der Technischen Universität Berlin. In dieser Zeit durfte ich mich intensiv und sehr frei mit der Polymerverarbeitung und -analytik befassen. Für die gewährte Freiheit und die ausgezeichnete Betreuung durch Prof. Dr. M. H. Wagner bedanke ich mich sehr herzlich.

Dank geht ebenso an Frau Dr. P. Pötschke für die fachliche Unterstützung und die Begutachtung meiner Arbeit.

Bei den Kollegen des Fachgebiets bedanke ich mich für die gute Arbeitsatmosphäre. Insbesondere danke ich Frau A. John-Müller und Herrn C. Wyrwich für ihre stete Unterstützung bei allen meinen Anliegen. Für die fachlichen Diskussionen danke ich Herrn A. Kurz sowie Herrn Dr. V. H. Rolón-Garrido. Ebenso danke ich den Studenten, die mir im Rahmen von messtechnischen Übungen hilfreiche Daten geliefert haben.

Zu Beginn meiner Tätigkeit war ich in einem von der DFG geförderten Projekt tätig und danke für die finanzielle Unterstützung in dieser Zeit. Weiterhin danke ich der Max Buchner Forschungsstiftung für ein zweijähriges Stipendium während meiner Promotion.

Abschließend danke ich besonders meiner Frau, die die Arbeit einerseits auf sprachliche Richtigkeit geprüft hat, vor allem aber mir jeder Zeit den persönlichen Rückhalt gegeben hat und dadurch sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Berlin, im Februar 2013

Tobias Himmel



# Kurzfassung

Bei der Verarbeitung von Polyethylen in Extrusionsanlagen ist der *sharkskin*-Effekt als erste Ausprägung des Schmelzebruchs limitierender Faktor der Produktionsgeschwindigkeit. Herkömmliche Additive, um den Beginn des *sharkskin*-Effekts zu höheren Extrusionsgeschwindigkeiten verschieben zu können, basieren auf Fluorpolymerverbindungen, die einen hohen Materialpreis besitzen und ökologisch nicht unbedenklich sind. Als Alternative sind von Kulikov (2005) thermoplastische Elastomere (TPE) vorgeschlagen worden. Deren Anwendbarkeit hat Müller (2009) dargestellt. Aus beiden Arbeiten folgt eine Klassifizierung der Effektivität unterschiedlicher TPE-Typen, die bei beiden jeweils in Ansätzen diskutiert wird. Ziel dieser Arbeit ist die Klärung der Frage, worauf die experimentell bestimmten Effektivitätsunterschiede der thermoplastischen Elastomere als Additive zur *sharkskin*-Unterdrückung zurückzuführen sind.

In rheologischen Untersuchungen ist die Gleitgeschwindigkeit einiger TPE-Typen gegen Stahl und die Gleitgeschwindigkeit in der polymeren Grenzfläche zwischen Polyethylen (PE) und TPE bestimmt worden. Die TPE-Typen niedriger Viskosität zeigen dabei eine deutlich höhere Gleitgeschwindigkeit gegenüber Stahl. Im Gegensatz dazu liegt die Gleitgeschwindigkeit in der polymeren Grenzfläche viskositätsunabhängig in gleicher Größenordnung. In beiden Fällen sind die Gleitgeschwindigkeiten direkt proportional der aufgeprägten Schubspannung.

Die Materialien wurden weiterhin durch Messungen der ersten Normalspannungsdifferenz charakterisiert. Die Messdaten konnten qualitativ richtig mit den empirischen Beziehungen von Laun (1978, 1986) beschrieben werden.

Unterschiede in der Gleitgeschwindigkeit und Normalspannung erklären jedoch nicht die unterschiedliche Wirksamkeit in der Unterdrückung des *sharkskin*-Effekts.

Über die Betrachtung der Grenzflächenspannung zwischen PE und TPE sowie der daraus resultierenden Dispersionsstruktur, wie es bereits von Pötschke et al. (1997, 2002) beschrieben wurde, kann die unterschiedliche Effektivität der TPE-Typen letztlich erklärt werden. Im Ergebnis wird gezeigt, dass abhängig von der

chemischen Struktur der Weichsegmente des TPE die Dispersionsstruktur unterschiedlich ist. Dabei zeigen TPE auf Polyester- oder Silikonbasis grobe Strukturen mit relativ großen Tropfen. Begründet ist dies durch den zweiphasigen Aufbau der TPE, in denen Hart- und Weichsegmente nebeneinander vorliegen. In der Schmelze kommt es zu einer Phasentrennung im TPE und im Kontakt mit PE lagern sich die Weichsegmente aufgrund unterschiedlicher Oberflächenspannungen in der Phasengrenzfläche an und bestimmen somit deren Eigenschaften.

In Übereinstimmung mit den Erkenntnissen von Oriani und Chapman (2003) sind Additive zur *sharkskin*-Unterdrückung umso effektiver, je größer die Dispersionsstruktur der Additivtropfen in der Polymermatrix sind. Anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen lässt sich die Wirkung thermoplastischer Elastomere als Additive zur *sharkskin*-Unterdrückung umfassend erklären. Die unterschiedliche Wirksamkeit beruht somit auf der Zweiphasigkeit der TPE und den aus der chemischen Basis folgenden unterschiedlichen Grenzflächenspannungen in Mischung mit PE infolge derer sich unterschiedliche Dispersionsstrukturen einstellen.

# Abstract

The extrusion rate of polyethylene is limited by melt fracture. The first level of fracture is a surface defect called *sharkskin*. Common polymer processing aids based on fluoropolymers shift the onset of sharkskin to higher extrusion rates. These materials are expensive and carry some environmental concerns. Alternatively Kulikov (2005) suggested thermoplastic elastomers (TPE) for sharkskin suppression. Müller (2009) showed the usability for some TPEs as polymer processing aids. Both authors gave an experimental classification according to the efficiency of different TPE types for sharkskin suppression. The aim of the present work is to find the reason for the different efficiencies of TPEs for sharkskin suppression.

The slip velocity of some TPE types against steel and the slip velocity in a polymeric interface between polyethylene (PE) and TPE were evaluated rheologically. Thereby, low viscosity types of TPE show a higher slip velocity against steel. The determined slip velocities were viscosity independent and of the same order of magnitude in the polymeric interface. In both cases the slip velocity is directly proportional to the applied shear stress.

For further material characterization, measurements of first normal stress difference were done. The data correspond well with the empirical rules proposed by Laun (1978, 1986).

Neither differences in slip velocities nor in normal stresses explain the different efficiency of TPEs for sharkskin suppression.

It is the interfacial tension between PE and TPE that shows to be the reason for the different efficiency in sharkskin suppression. As described by Pötschke et al. (1997, 2002), the chemical structure of the soft segments in TPEs lead to different grades of dispersion of TPE droplets in a PE matrix. TPEs based on polyester or silicone have a coarse structure with big droplets. This is due to the two phase character of the TPEs, where hard and soft segments are located next to each other. Consequently, a phase segregation occurs in the TPE in the polymer melt. The soft

segments aggregate in contact to PE driven by surface tension at the interface and influence their properties.

In agreement with the work of Oriani and Chapman (2003), the efficiency of polymer processing aids for sharkskin suppression increases with droplet size. Thus, the efficiency of TPEs as polymer processing aids for sharkskin suppression follows from the phase segregation inside the TPE. The interfacial tension varies according to the chemical structure of the soft segments of the TPE. It is shown that the different interfacial tensions give different dispersion morphologies, leading to the conclusion that a coarse dispersion structure results in a better efficiency of the TPE for sharkskin suppression.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>i</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen der Schmelzflussinstabilitäten</b>	<b>5</b>
2.1 Additive zur sharkskin-Unterdrückung . . . . .	14
<b>3 Materialien</b>	<b>23</b>
3.1 Polyethylen . . . . .	23
3.2 Thermoplastische Elastomere . . . . .	24
3.3 Probenherstellung . . . . .	32
3.3.1 Blasfolie . . . . .	32
3.3.2 Rheometerproben . . . . .	32
3.3.3 Polymerblends . . . . .	33
3.4 Nachweis der Nicht-Mischbarkeit . . . . .	34
3.4.1 Liebermann-Storch-Morawski Reaktion . . . . .	34
3.4.2 Raman-Spektroskopie . . . . .	35
3.4.3 Scherzelle . . . . .	36
3.4.4 Heiztisch-Mikroskop . . . . .	38
3.4.4.1 Tröpfchengröße . . . . .	41
<b>4 Rheologische Untersuchungen</b>	<b>43</b>
4.1 Rheologische Grundlagen . . . . .	43
4.2 Wandgleiten im Rheometer . . . . .	51
4.2.1 Experimentelle Bestimmung des Wandgleitens der Reinstoffe	55

4.3	Gleiten in polymeren Grenzflächen . . . . .	57
4.3.1	Experimentelle Bestimmung des Gleitens in polymeren Grenzflächen . . . . .	62
4.4	Einfluss der Normalspannung . . . . .	69
4.5	Schlussfolgerungen aus den rheologischen Untersuchungen . . . . .	81
<b>5</b>	<b>Betrachtung der Grenzflächen</b>	<b>85</b>
5.1	Die Kapillar-Zahl . . . . .	85
5.2	Grenzflächenspannung . . . . .	87
5.2.1	Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung . . . . .	89
5.2.2	Korrektur nach van Oene . . . . .	89
5.2.3	Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung . . . . .	90
5.3	Spezielle Grenzflächeneffekte bei Mischungen aus PE und TPE . . . . .	91
5.3.1	Experimentelle Untersuchung der speziellen Grenzflächeneffekte . . . . .	94
5.3.1.1	Analyse der Tropfendehnung . . . . .	94
5.3.1.2	Analyse im Elektronenmikroskop . . . . .	99
5.4	Schlussfolgerungen aus der Betrachtung der Grenzflächen . . . . .	103
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>105</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>109</b>
	<b>Anhang A - Messergebnisse zur Bestimmung der Gleitgeschwindigkeit</b>	<b>117</b>

# 1 Einleitung

Die Ausbildung von Strömungsinstabilitäten bei Polymerlösungen und speziell das Auftreten von Schmelzflussinstabilitäten bei der Extrusion von Polymeren sind seit Beginn der wissenschaftlichen Untersuchung dieser Effekte breit diskutiert worden. Zunächst konnten die Zusammenhänge nur aus experimentellen Daten abgeleitet werden, da geeignete theoretische Ansätze aufgrund der Komplexität der Materialien fehlten. Durch das sich ständig verbessernde Verständnis des Materialverhaltens und seiner Beschreibung ist es dann gelungen, Schmelzflussinstabilitäten an Modellsystemen zu beschreiben. Von zentraler Bedeutung ist dabei das von Cogswell (1977) vorgeschlagene Modell, das anschaulich die Ursache des Beginns der Schmelzflussinstabilitäten (*sharkskin*) bei der Extrusion von Polymeren auf die Umlagerung des Strömungsprofils nach Austritt aus der ausformenden Düse beschreibt. Aus diesem Modell lässt sich leicht ableiten, dass ein Gleitfilm an der Düsenwand wirksam ist, um das Einsetzen der Schmelzflussinstabilitäten zu höheren Strömungsgeschwindigkeiten zu verschieben. Dies wird als *sharkskin*-Unterdrückung bezeichnet. Ein geeignetes Material hierfür stellen Fluorpolymere dar, die quasi eine Antihafbeschichtung aufbauen. Die Produktion und Entsorgung von Fluorpolymeren ist allerdings aufwendig und kostenintensiv. Insbesondere für das sonst sehr wirtschaftliche Folienblasverfahren ist dies ein Nachteil. Dennoch wurde wenig daran gearbeitet, geeignete Ersatzmaterialien zu finden. Einen entscheidenden Fortschritt machte Kulikov (2005), als er experimentell zeigen konnte, dass auch thermoplastische Elastomere als Additive zur Unterdrückung des *sharkskin*-Effekts geeignet sind. Dies ist insofern von besonderer Bedeutung, als dass dadurch neben einer reinen Alternative zu den Fluorpolymeren auch Folien für neue Anwendungsgebiete produziert werden können. Für die Anwendung im medizinischen Bereich dürfen z. B. für Operationshilfsmittel wie Operationsfolien keine Materialien eingesetzt werden, bei deren Herstellung eine Fluorverbindung zugegeben wurde. Die thermoplastischen Elastomere besitzen meist auch die Zulassung für Medizinprodukte und können somit zusätzliche wirtschaftliche Vorteile einbrin-

gen. Im Hinblick auf die Materialkosten ist grob davon auszugehen, dass Verarbeitungshilfsmittel auf Fluorbasis gegenüber den thermoplastischen Elastomeren etwa einen 10-fach höheren Materialpreis besitzen. Insgesamt ist die Materialklasse der thermoplastischen Elastomere daher sehr attraktiv, um die gängigen Verarbeitungshilfsmittel zu ersetzen. Als Ergebnis der Arbeit von Müller (2009) ergibt sich bezüglich der Effektivität unterschiedlicher thermoplastischer Elastomere zur *sharkskin*-Unterdrückung eine eindeutige Klassifikation der von ihm untersuchten Materialien. Wichtig ist hierbei zu verstehen, worauf diese unterschiedliche Wirksamkeit beruht, denn der Kostenvorteil gegenüber den Fluorpolymeren ist hinfällig, wenn das Material erst bei großen Zugabemengen wirksam ist. Bislang konnte auch durch die Arbeiten von Kulikov (2005) und Müller (2009) keine umfassende Erklärung gegeben werden.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist somit die Wirkung der thermoplastischen Elastomere als Additive derart beschreiben zu können, dass sich daraus die Klassifikation der Wirksamkeit, wie sie von Müller (2009) beschrieben wird, erklären lässt. Bisher wird in den genannten Arbeiten die Wirksamkeit auf die unterschiedlichen elastischen Eigenschaften der verwendeten Materialien bzw. auf die Unterschiede in der Viskosität zurückgeführt. Die Materialien werden dabei in Abhängigkeit dieser Eigenschaften als Haft- oder Gleitmittel bezeichnet. Diese empirische Einteilung steht aber in gewisser Weise im Widerspruch zu den Prinzipien der Phasentrennung bei der Strömung nicht-mischbarer Systeme. So ist zunächst davon auszugehen, dass sich eine nicht-mischbare, niedrigviskose Phase aufgrund des in einer Düse vorliegenden Schergradienten an die Düsenwand anlagern wird. In Extrusionsversuchen zeigt sich jedoch gerade, dass die niedrigviskosen Materialien eine geringere Effektivität besitzen. Diese geringere Effektivität könnte aus einer unterschiedlich stark ausgeprägten Gleitgeschwindigkeit in der polymeren Phasengrenzfläche zwischen der Polyethylenschmelze und dem an der Düsenwand anhaftenden thermoplastischen Elastomer hervorgehen.

Zum weiteren Verständnis der Entstehung des *sharkskin*-Effekts und den bisherigen Erkenntnissen, die zu seiner Unterdrückung führen, wird im Kapitel 2 eine entsprechende Einführung gegeben. Nach einer Beschreibung der verwendeten Materialien und dem Nachweis der Nicht-Mischbarkeit von Polyethylen und den thermoplastischen Elastomeren im Kapitel 3 werden im Kapitel 4 die rheologischen Untersuchungen zur Bestimmung der Gleitgeschwindigkeit einiger thermoplastischer Elastomere gegenüber Stahl bzw. Polyethylen beschrieben. Die rheologischen Un-

---

tersuchungen erstrecken sich zudem über die Messung und Diskussion der ersten Normalspannungsdifferenz und deren Bedeutung für die *sharkskin*-Unterdrückung. Die Normalspannungseffekte werden zwar vor allem bei der Coextrusion bedeutsam, da durch deren Einfluss Instabilitäten in der Phasengrenzfläche der coextrudierten Schichten auftreten, tragen hier aber zum Verständnis der Phasentrennung bei vorliegendem Schergradienten bei. Indirekt wird damit auch der Viskositätseinfluss erfasst. Während für die rheologischen Messungen die Materialpaarungen jeweils durch einzelne Schichten der reinen Materialien zusammengesetzt wurden, werden im Kapitel 5 die Emulsionen dieser Paarungen betrachtet, so wie sie sich in der Praxis durch die Extrusion ergeben. Dabei steht die Betrachtung der Grenzflächenspannung zwischen den dispergierten Tropfen aus thermoplastischem Elastomer und der Polyethylenmatrix im Mittelpunkt. Die Struktur der Dispersion wird qualitativ anhand von Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop dargestellt.

Einschränkend sei darauf hingewiesen, dass sich die Arbeit in erster Linie auf die praxisrelevante Erklärung der beschriebenen Klassifikation der Wirksamkeit der unterschiedlichen thermoplastischen Elastomere bezieht. Wesentliche Erkenntnisse aus der Grundlagenforschung werden dabei durch die Arbeiten von Pötschke et al. (1997, 2002) gegeben.



## 2 Grundlagen der Schmelzflussinstabilitäten

Seit der Antike interessieren sich Wissenschaftler für das Fließverhalten der Fluide. Alltagsnahe Stoffe wie Wasser, Milch, Öl oder Honig wurden dabei natürlich zuerst betrachtet. Über Jahrhunderte hinweg wurde das Wissen über die rheologischen Eigenschaften der Stoffe erweitert. Im Zuge der Industrialisierung kamen völlig neue Stoffe, wie zum Beispiel Kautschuk, hinzu, die quantifizierbar ein ganz anderes Fließverhalten zeigten. Um Fließen messbar zu machen, wurden entsprechende Messgeräte entwickelt. Allen voran das Kapillarviskosimeter, mit dem das Ausströmen einer Flüssigkeit aus einer dünnen Kapillare beobachtet werden konnte. Auf Grundlage sehr zahlreicher Messdaten konnten Theorien entwickelt werden, die den Aufbau der Materialien beschreiben. Interessant ist in diesem Zusammenhang unter anderem die Arbeit von Auerbach et al. (1927), in der Messdaten aus den Jahren 1924 bis 1927 beschrieben werden. Beobachtet wurden unterschiedliche Viskositätskurven von Oleatsolen, deren Erklärung noch sehr wagen war. Immerhin wurde schon von einer Strukturviskosität gesprochen und diese in Verbindung mit einer Fließelastizität gebracht. Auch wurde die Bedeutung von Adhäsion, Oberflächenspannung und Wandgleiten erwähnt. Fast noch wichtiger ist aber, dass gleichzeitig die Vergleichbarkeit der mit Kapillarviskosimetern und Couette-Apparaten, also Zylindersystemen, erzielten Messergebnisse bestätigt wurde. Damit hatten sich zwei unterschiedliche Messverfahren etabliert, die in den folgenden Jahrzehnten weitere wichtige Erkenntnisse zum Fließverhalten von verschiedenen Materialien lieferten. Mit dem Postulat Hermann Staudingers über die Existenz der Makromoleküle im Jahre 1925 und der darauf folgenden intensiven Untersuchung der Makromoleküle entstand letztlich die Materialklasse der Kunststoffe, deren rheologische Charakterisierung bis heute noch viele Fragen offen lässt. Die Vorzüge der Kunststoffe bezüglich ihrer vielfältigen Materialeigenschaften und ihrer leichten Verarbeitbarkeit führten zu einer rasanten Anerkennung als neue Werk-

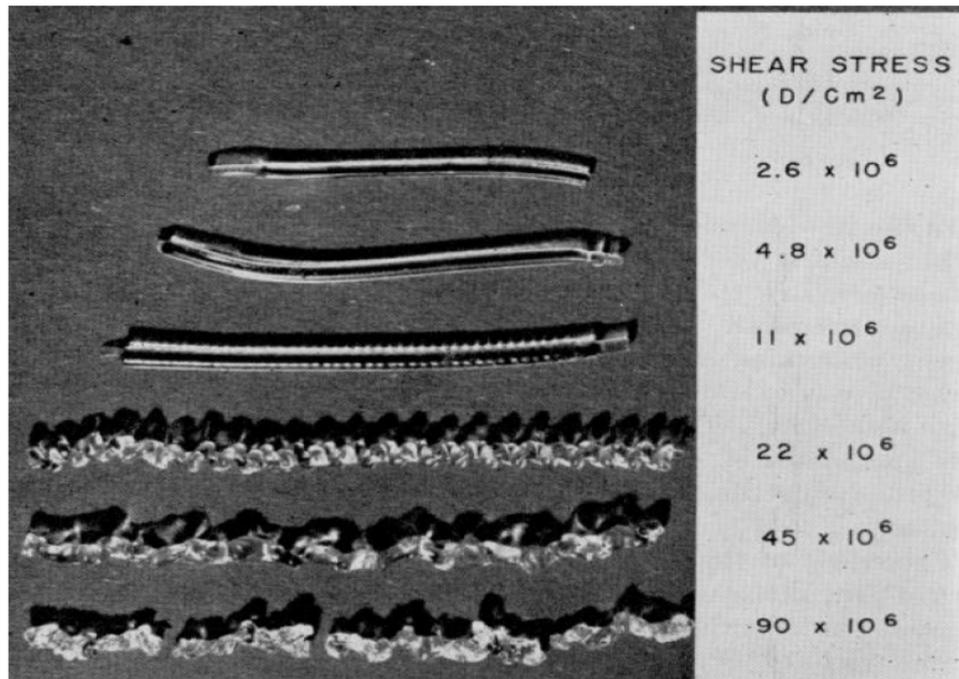


Abbildung 2.1: PMMA-Stränge extrudiert bei 170 °C und verschiedenen Scherraten nach [Tordella 1957].

stoffklasse. Doch in der Anwendung zeigten sich schnell Probleme, deren Lösung nur durch eine grundlegende wissenschaftliche Betrachtung erreicht werden konnte. So entstehen z. B. bei der Extrusion einer Kunststoffschmelze, d. h. dem Auspressen der Schmelze aus einer Düse, ab einer bestimmten Geschwindigkeit sogenannte *Schmelzflussinstabilitäten*. Am extrudierten Strang führt dies zu Oberflächen- bzw. Volumendefekten, die allgemein als *Schmelzbruch* bezeichnet werden. Beschrieben wurde dies bereits 1949 [Spencer and Dillon 1949] und etwas später Ende der 1950 Jahre vertieft von Tordella [Tordella 1956, 1957, 1958]. Die Abbildung 2.1 zeigt ein typisches Bild aus diesen Arbeiten. Der Strang aus einem Kapillarviskosimeter zeigt ab einer bestimmten Scherrate eine deutliche Formveränderung, die besonders beeindruckend ist, da sie in keinem Zusammenhang zur Formgebung durch die Düse steht. Eine Erklärung konnte seinerzeit noch nicht gegeben werden.

Da die Schmelzflussinstabilitäten die Produktionsgeschwindigkeiten stark limitieren, besaß das Thema von Anfang an einen hohen Stellenwert, so dass bereits 1958 die bisherigen Erkenntnisse von Metzner (1958) zusammengefasst wurden. Ein Erklärungsversuch bezog sich dabei auf die Ausbildung einer turbulenten Strömung innerhalb der Polymerschmelze. Auch in der bereits erwähnten Arbeit über die

---

Oleatsole [Auerbach et al. 1927] waren mitunter Turbulenzen erkennbar. Jedoch konnte letztlich eindeutig widerlegt werden, dass es sich bei den vergleichsweise niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten um Turbulenz im hydrodynamischen Sinne handelt. Es war damit klar, dass die Polymerschmelze laminar durch die Düse fließt und die Instabilitäten auf andere Effekte zurückzuführen sein mussten. Erwähnenswert ist, dass bereits Spencer und Dillon (1949) darauf hingewiesen haben, dass die Instabilitäten womöglich am Düsenaustritt entstehen. Der Versuch, die Messdaten und die sichtbaren Brucherscheinungen an den extrudierten Strängen theoretisch zu beschreiben, scheiterte seinerzeit oft daran, dass es noch keine Materialgleichungen gab, die alle Eigenschaften, insbesondere die ausgeprägte Viskoelastizität der Kunststoffe richtig beschreiben konnte. Am Ende wurden drei Meinungen vertreten. Tordella war der Ansicht, dass die Instabilitäten am Düseneintritt entstehen. Dagegen sahen Spencer und andere eher den Düsenaustritt als Grund dafür an. Andere wiederum bemerkten, dass die Normalspannungen der Polymere im Vergleich zu anderen Medien hoch seien und führten daher die Fließinstabilitäten auf Effekte in der Düse zurück. Zusätzlich kam noch die Idee hinzu, dass es sich auch um Gleitprozesse in der Düse handeln könnte. Insgesamt stellte sich also ein sehr unklares Bild dar, das nur durch mehr Messdaten und bessere Kenntnis der inneren Struktur klarer werden konnte. Auch heute noch wird immer wieder in alle genannten Richtungen diskutiert, wenn die Schmelzflussinstabilitäten erklärt werden. Allerdings sind die Zusammenhänge heutzutage schon besser verstanden. Die historischen Entwicklungen sind 1976 [Petrie and Denn 1976] und 2001 [Denn 2001] in Übersichtsartikeln dokumentiert worden. Aus der Fülle der im Laufe der Jahre entstandenen Arbeiten werden im Folgenden einige Punkte herausgegriffen.

Zunächst ist es hilfreich, sich einen Überblick über die Schmelzflussinstabilitäten zu verschaffen. Die Abbildung 2.2 zeigt in der Auftragung der Schubspannung an der Düsenwand über der scheinbaren Scherrate an der Wand schematisch, welche Effekte zu beobachten sind. Mittels Kapillarviskosimeter wird eine Polymerschmelze extrudiert. Im Bereich niedriger Scherraten kann so ein glatter Strang extrudiert werden. Die Schubspannung steigt bei Erhöhung der Scherrate konstant an. Ab einer kritischen Schubspannung  $\sigma_{c1}$  ändert sich die Steigung und es kommt zur ersten Form der Schmelzflussinstabilität, dem sogenannten *sharkskin*. Der Ort der Entstehung liegt dabei am Düsenaustritt. Im Bereich C der Abbildung ändert sich die Schubspannung auch bei Steigerung der Scherrate nicht mehr. Am Strang sind wechselnde Bereiche mit glatter Oberfläche und gebrochener Oberfläche sichtbar.

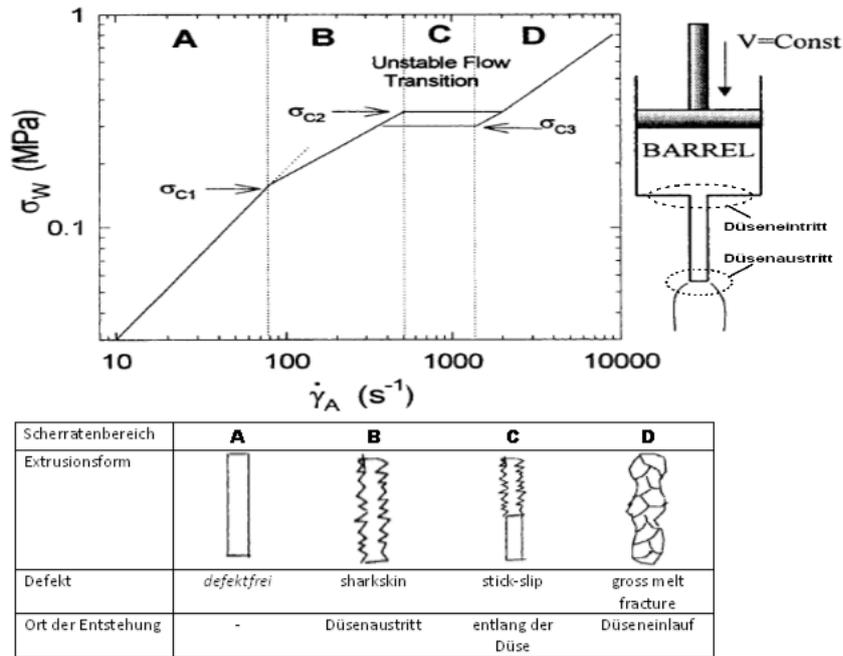


Abbildung 2.2: Schematische Einteilung der Schmelzflussinstabilitäten, wie sie mit einem Kapillarviskosimeter bestimmt werden nach [Fyrrillas et al. 1999].

Dieser Bereich wird als *stick-slip* bezeichnet, da es zu einem zeitweiligen Anhaften der Schmelze gefolgt von einem Gleitabschnitt kommt. Dieser Defekt entsteht innerhalb der Düse. Verringert man die Scherrate wieder, liegt die Schubspannung konstant niedriger als zuvor. Es zeigt sich daher ein charakteristischer Hysteresebereich. Bei sehr hohen Scherraten verformt sich der Strang extrem. Man spricht dann von *gross melt fracture*. Hierbei treten bereits am Düsenlauf so hohe Dehnströmungen auf, dass das Material geschädigt wird. Während die beiden Defekte *sharkskin* und *stick-slip* auf Gleiteffekten des Materials an der Düsenwand beruhen, tritt *gross melt fracture* auch bei nicht gleitenden Materialien auf. In der Abbildung sind die Übergänge als exakte Punkte mit einer entsprechenden kritischen Schubspannung gekennzeichnet. In der Realität lässt sich dies aber nicht so exakt bestimmen. Meist werden an die Messpunkte Geraden konstanter Steigung angelegt und deren Schnittpunkte als kritische Schubspannungen angenommen.

Der Begriff *sharkskin* für die erste Art der Schmelzflussinstabilität kommt in der Tat von seiner Bedeutung als Haifischhaut. In Abbildung 2.3 ist links eine vergrößerte Aufnahme einer Haifischhaut gezeigt und rechts die Oberfläche einer Polyethylenfolie, wie sie ohne Zugabe von Additiven im Rahmen dieser Arbeit her-

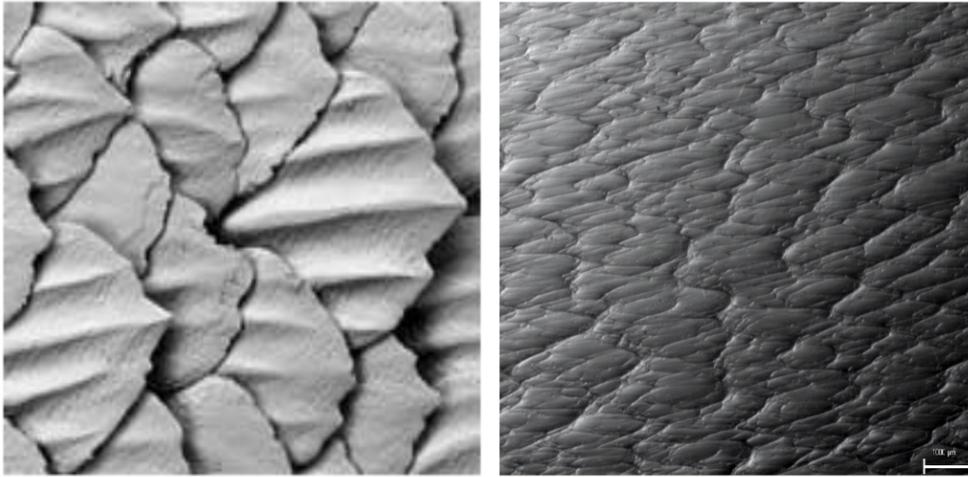


Abbildung 2.3: Zur Erklärung des Begriffs *sharkskin*; links: Mikroskopbild einer Haifischhaut [Wikipedia], rechts: defekte Oberfläche einer Blasfolie.

gestellt wurde. Die charakteristische Schuppenstruktur ist also für den Namen dieses Oberflächendefekts ausschlaggebend. Bemerkt sei auch, dass es sich beim *sharkskin* lediglich um einen reinen Oberflächendefekt handelt. Die mechanische Festigkeit des Materials ist dadurch noch nicht beeinträchtigt, sondern nur das optische Erscheinungsbild. Hingegen sind die anderen Schmelzbruchtypen Volumendefekte, die schließlich zu einer verminderten Festigkeit führen.

Über die Ursachen der *sharkskin*-Bildung war, wie schon erwähnt, von Beginn an vieles unklar. Verschiedene Annahmen und deren anscheinende Bestätigung durch entsprechend gedeutete Messungen ließen lange Zeit Raum für unterschiedliche Meinungen über dieses Phänomen. Obgleich es sich sicherlich um das Zusammenwirken verschiedenster Mechanismen, die noch genannt werden, beim Auftreten von *sharkskin* handelt, ist die folgende Betrachtung von Cogswell aus dem Jahr 1977 [Cogswell 1977] heute weitestgehend anerkannt. Die Abbildung 2.4 zeigt den wesentlichen Grund für *sharkskin*. Beim Durchtritt der Polymerschmelze durch eine Düse liegt in der Schmelze ein parabelförmiges Geschwindigkeitsprofil vor. Die Schmelze kann nur durch die Düse fließen bzw. extrudiert werden, wenn ein entsprechender Druck ausgeübt wird. Dabei kommt es zur Deformation innerhalb der Schmelze. Aufgrund der viskoelastischen Eigenschaften der Polymere wird ein Teil der Deformationsenergie in den elastischen Anteilen gespeichert. Am Düsenaustritt wirkt damit eine rückstellende Kraft, die zur sogenannten *Strangaufweitung* führt. Gleichzeitig ändert sich das Geschwindigkeitsprofil in das einer Blockströmung. Der Aus-

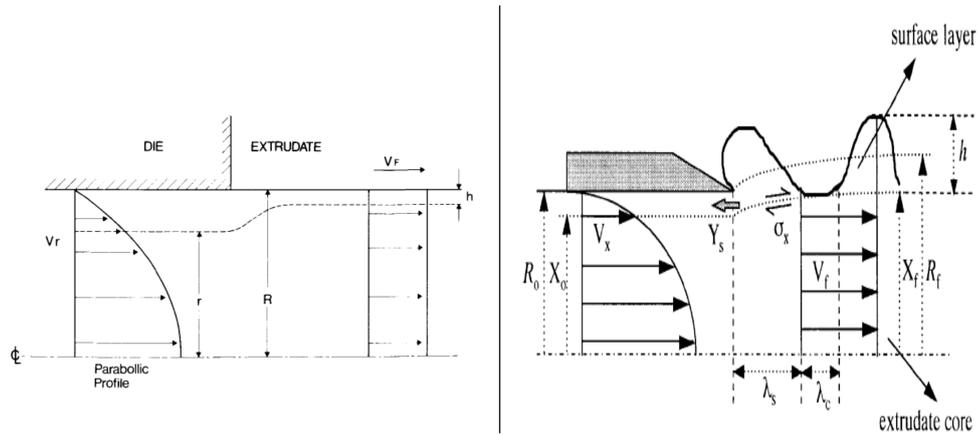


Abbildung 2.4: Änderung des Geschwindigkeitsprofils nach Düsemaustritt als Ursache des sharkskin-Effekts; links: nach Cogswell [Cogswell 1977]; rechts: nach Inn [Inn et al. 1998].

gleich zwischen den unterschiedlichen Strömungsprofilen führt in der Randschicht der Schmelze zu Zugspannungen, die schließlich so groß werden können, dass die Oberfläche aufreißt und der *sharkskin*-Effekt sichtbar wird. In der Arbeit von Inn et al. (1998) wurde diese Annahme bestätigt und grafisch deutlicher dargestellt, siehe Abbildung 2.4 rechts.

Die Feststellung, dass es bei der Durchströmung von Kapillaren zu unterschiedlich ausgeprägten Geschwindigkeitsprofilen kommt, ist allgemein und nicht spezifisch für die Polymerschmelzen, siehe Abbildung 2.5. Es liegt aber nahe, den Einfluss von Wandhaftung bzw. Wandgleiten auf die Ausbildung von Schmelzflussinstabilitäten zu untersuchen. In der Arbeit von Uhland (1976) wurde dies getan mit dem Ergebnis, dass ab bestimmten Geschwindigkeiten Wandgleiten in der Düse einsetzt, was zu instationärem Fließen führt. In weiteren Untersuchungen [Léger et al. 1997; Münstedt et al. 2000] konnte das Wandgleiten mittels moderner Messverfahren recht genau bestimmt werden.

Es wird also deutlich, dass *stick-slip* Schmelzflussinstabilitäten und Wandgleiten zusammenhängen. Daher stellt sich die Frage, wie sich eine Polymerschmelze zur Düsenwand verhält. Hierzu gibt es ebenfalls sehr viele Untersuchungen. Von fundamentaler Bedeutung sind dabei die sogenannten *scaling laws* von de Gennes [de Gennes 1979]. Auf Basis statistischer Thermodynamik werden unter anderem das Verhalten einer Polymerkette in Lösung sowie Wechselwirkungen zwischen Wand und Polymer in Skalenformeln beschrieben. Unterschieden wird dabei zum Beispiel, wie dicht die Oberflächenbelegung mit Polymermolekülen ist, siehe Ab-

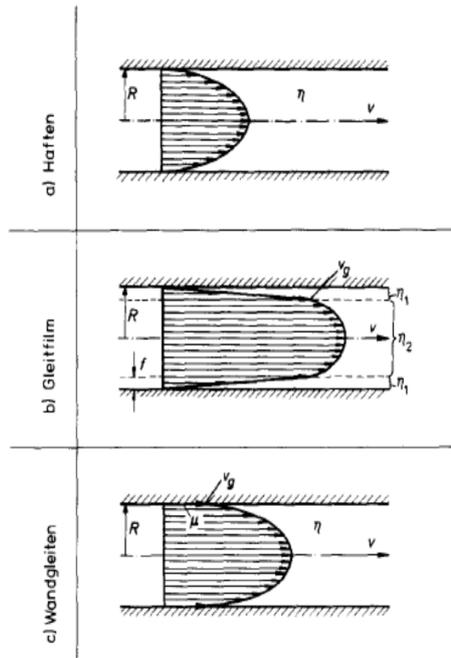


Abbildung 2.5: Geschwindigkeitsprofile in Kapillaren bei verschiedenen Randbedingungen [Uhland 1976].

bildung 2.6. Bei der Extrusion einer Polymerschmelze kommt diese ja zwangsläufig mit der Wand der Düse in Kontakt, so dass in erster Näherung auch fest an der Wand haftende Polymermoleküle betrachtet werden können. Die freien Enden der Moleküle sind dann in den weiteren Randbereich des Schmelzstroms mehr oder weniger verschlauft. Man spricht bei solchen Molekülverschlaufungen allgemein von *entanglements*, die sich durch eine aufgeprägte Orientierung lösen können und in einer Strömung immer wieder neu bilden und nur eine begrenzte Zeit bestehen. Näheres dazu wird im folgenden Abschnitt betrachtet.

Wie aus der Abbildung 2.2 hervorgeht, liegen je nach aufgeprägter Schergeschwindigkeit unterschiedliche Fließbereiche bei Kapillarviskosimetermessungen vor. Bei entsprechender Auswertung lassen sich dafür auch die Wandgleitgeschwindigkeiten ermitteln. In Abbildung 2.7 ist dies dargestellt [Mhetar and Archer 1998]. Ebenso liegen sehr gute Messungen für den Übergang zum *stick-slip* Bereich vor, siehe Abbildung 2.8 [Wang et al. 1996]. Zusammen mit den Formalismen nach de Gennes und einer rheologischen Materialcharakterisierung haben es Allal et. al. in einer Reihe von Arbeiten geschafft, die Verknüpfung zwischen dem molekularen Aufbau der verwendeten Polymere und den Fließinstabilitäten bzw. den daraus resultie-

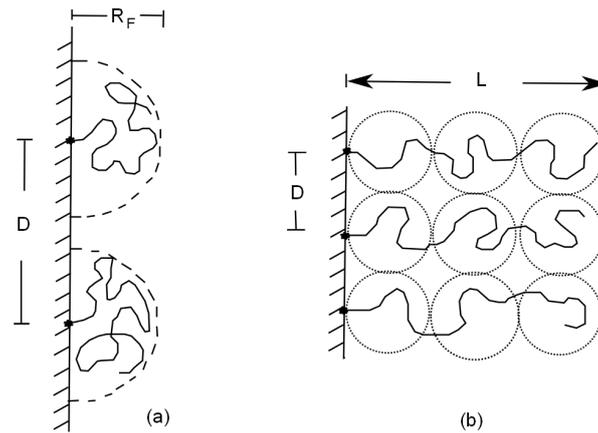


Abbildung 2.6: Möglichkeiten der Oberflächenbelegung; (a) geringe Belegungsdichte: der Abstand zwischen den Bindungsstellen ist größer als die Kettengröße  $R_F$  ("mushroom" regime); (b) hohe Belegungsdichte  $D < R_F$  (the "brush") [de Gennes 1987].

renden Messkurven herzustellen [Allal et al. 2006; Allal and Vergnes 2007, 2009]. Damit wird das Verständnis über die Schmelzflussinstabilität im molekularen Bereich wesentlich erweitert.

Die Schmelzflussinstabilitäten ergeben sich also, da beim Durchströmen der Düse elastische Energie im Polymer gespeichert wird, die zu einer Strangaufweitung außerhalb der Düse führt und ab einer bestimmten Geschwindigkeit größer ist als die Brucharbeit, die nötig ist, um die Oberfläche aufzureißen. Die Wandgleiteneffekte innerhalb der Düse wirken sich dabei auf die Menge der gespeicherten Energie aus. Wandgleiten entsteht durch Lösung einer äußeren Schicht des Polymerschmelzflusses von der Düsenwand. Daraus resultiert die Wandgleitgeschwindigkeit. Es folgt somit, dass auch das Düsenmaterial einen Einfluss auf den Fließprozess haben muss, da die Haftung je nach Materialart unterschiedlich ist. Erste Untersuchungen dazu finden sich bereits 1963 [Benbow and Lamb 1963]. Am häufigsten wird in diesem Zusammenhang jedoch die Arbeit von Ramamurthy zitiert [Ramamurthy 1986].

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sind die bisherigen Ausführungen hinreichend genau, um, wie im nächsten Abschnitt gezeigt, den *shark-skin*-Effekt und seine Unterdrückung durch thermoplastische Elastomere als Additive zu verstehen.

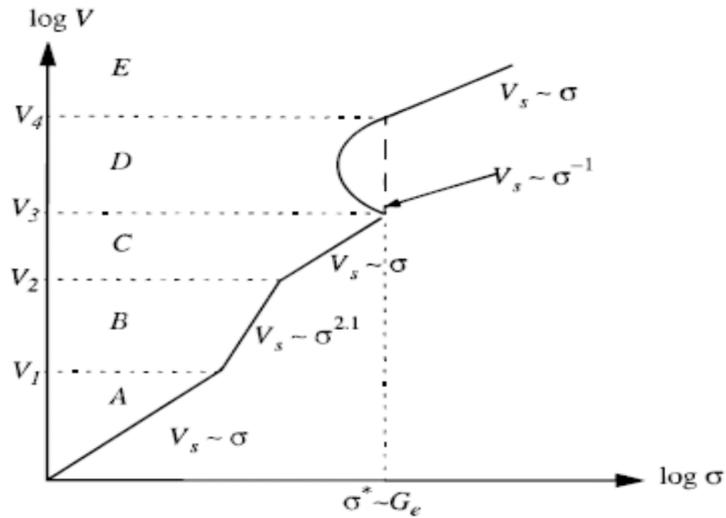


Abbildung 2.7: Gleitgeschwindigkeit aufgetragen über der Schubspannung für ein Polymer, das über eine schwach besetzte Oberfläche geschert wird. (A) lineares Gleiten. (B) Beeinflussung benachbarter Ketten. (C) Zwischenbereich mit linearem Gleiten. (D) Instabiler Bereich. (E) Terminaler Bereich mit linearem Gleiten [Mhetar and Archer 1998].

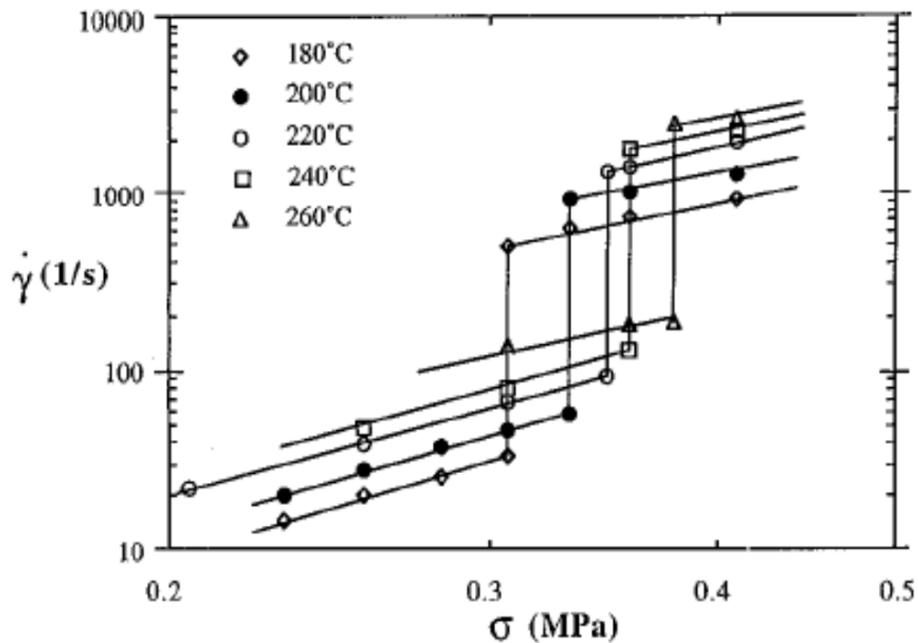


Abbildung 2.8: Scheinbare Schergeschwindigkeit aufgetragen über der Wandschubspannung für Kapillarviskositätsmessungen an Polyethylen bei verschiedenen Temperaturen. Der Sprung zeigt den Übergang zum stick-slip Bereich [Wang et al. 1996].

## 2.1 Additive zur sharkskin-Unterdrückung

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erläutert wurde, ist der Prozess des Angleichens der Geschwindigkeitsprofile vom parabolischen Profil hin zum Blockprofil maßgeblich dafür, dass *sharkskin* entsteht. Daher liegt es nahe, in der Düse dafür zu sorgen, dass sich ein Geschwindigkeitsprofil ausbildet, dessen Form stärker ausgeglichen ist als beim klassischen Parabelprofil. Anders gesagt, sollte die Geschwindigkeitsverteilung in der Düse eine Kurve höherer Ordnung darstellen. Dies ist dadurch zu erreichen, dass die Wandhaftung in der Randschicht des Schmelzestroms verringert bzw. unterbunden wird. Führt man also eine zweite Komponente ein, die sich vorzugsweise an die Wand legt und auf der die Schmelze eine ausreichend hohe Gleitgeschwindigkeit ausbildet, so bildet sich in der Schmelze ein gemäßigtes Geschwindigkeitsprofil aus. Jay et al. (1998) bestätigen mittels numerischer Simulation, dass sich durch Wandgleiten das Geschwindigkeitsprofil in der gewünschten Form ändert. Zahlreiche weitere Untersuchungen beschäftigen sich mit diesem Thema. Letztlich stellt sich immer die Frage, wie an der Wand haftende Moleküle mit der Schmelze interagieren. Dazu sind, wie bereits erwähnt wurde, von de Gennes [de Gennes 1979] Überlegungen vorhanden. In der Abbildung 2.9 sind die Vorstellungen dazu noch einmal skizziert, wie an der Wand haftende Moleküle ein Stück weit in die Schmelze eindringen. Liegt eine Strömung vor, so kommt es zum sogenannten *disentanglement* zwischen den Molekülen an der Wand und denen der Schmelze. Es stehen dann nur noch die relativ kurzen Kettenenden der anhaftenden Moleküle in Wechselwirkung mit den Ketten der strömenden Schmelze. Der Widerstand gegen das Fließen in dieser Zone ist somit gering, so dass man prinzipiell von einer niedrigeren Grenzflächenviskosität sprechen kann. Es bildet sich eine Gleitgeschwindigkeit in der Grenzfläche aus. Von de Gennes wurde dieser Zusammenhang wie folgt beschrieben. Die Abbildung 2.10 zeigt, ähnlich der vorherigen Abbildung, dass an der Wand haftende Ketten sich in die Polymerschmelze hinein verschlaufen. Während die Ketten an der Wand fest verankert sind, gleitet die Schmelze über diese hinweg. Damit ergibt sich für das Geschwindigkeitsprofil der Schmelze ein Wert größer null an der Wand, die Wandgleitgeschwindigkeit. Extrapoliert man das Geschwindigkeitsprofil nun auf den Nullwert, so liegt dieser im Abstand  $b$  hinter der Wand. Die Extrapolationslänge oder *slip length*  $b$  ist daher ein Maß für die Ausprägung der Wandgleitgeschwindigkeit [Adjari et al. 1994]. Nach de Gennes

Überlegungen kann aus der Gleitgeschwindigkeit  $V$  und der Schubspannung an der Wand  $\tau$  ein Reibungskoeffizient  $k$  abgeleitet werden. Es gilt:

$$k = \frac{\tau}{V}. \quad (2.1)$$

Die Extrapolationslänge ergibt sich dann, wenn die Viskosität der Polymerschmelze  $\eta$  auf den Reibungskoeffizienten bezogen wird:

$$b = \frac{\eta}{k} = \frac{\eta V}{\tau}. \quad (2.2)$$

In [Brochard-Wyart et al. 1992] wird von de Gennes und seinen Mitarbeitern weiterhin der Fall des Gleitens zwischen zwei nicht-mischbaren Polymeren betrachtet. Auch hier läßt sich der Reibungskoeffizient für die Grenzfläche nach Gleichung (2.1) angeben. Die Extrapolationslänge  $b$  kann nun unterschiedlich in den beiden Materialien sein, da sie mit der jeweiligen Viskosität der Reinstoffe gebildet wird. Gleiten die beiden Materialien sehr stark aufeinander, kommt es zum vollständigen *disentanglement*. Für die Reibung stellt sich in diesem Falle ein konstanter Wert  $k_0$  ein, der sich aus der Größe des Monomers  $a$  und einem monomeren Reibungskoeffizienten  $\zeta_1$  zusammensetzt:

$$k_0 = \zeta_1 a^2. \quad (2.3)$$

Es folgt somit, dass die Gleitgeschwindigkeit im Moment der einsetzenden monomeren Reibung ihren Maximalwert erreicht. Aus experimentellen Daten und den entsprechenden Berechnungen konnte de Gennes zeigen, dass bei einer Coextrusion durchaus Extrapolationslängen von  $\approx 100 \mu\text{m}$  erreicht werden. Experimentell wurden entsprechende Messungen zur Bestimmung von Reibungskoeffizienten an Modellsystemen vorgestellt [Joanny 1992; Gang et al. 1995; Vilmin and Raphael 2005]. Aus der Arbeit von Vilmin [Vilmin and Raphael 2005] geht dabei hervor, dass zwar die Reibung mit zunehmender Anzahl der Ketten an der Wand niedriger wird, dennoch ab einer bestimmten Belegungsdichte die Wechselwirkungen zwischen den Ketten an der Wand zunehmen und sich somit ein Wert ergibt, ab dem eine Erhöhung der Kettenanzahl an der Wand zu keiner weiteren Reibungsminde- rung beiträgt. Hierin ist ein Teilaspekt der Wirkung von Additiven begründet, dass

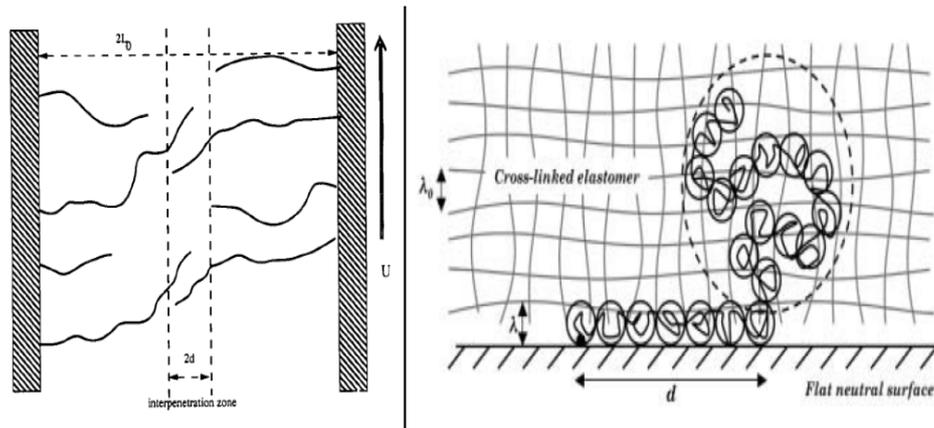


Abbildung 2.9: Modellvorstellungen zum Gleiten zwischen Polymer und an der Wand haftenden Ketten; rechts [Joanny 1992], links [Vilmin and Raphael 2005].

nämlich eine Zugabemenge von wenigen Massenprozent ausreichend ist, um eine effektive Wirkung auf den Schmelzfluss auszuüben. Die Abbildung 2.11 zeigt schematisch die Verhältnisse in der Grenzfläche bei nicht-mischbaren Polymeren. Die Ausdehnung der Grenzfläche  $a_{\alpha\beta}$  skaliert dabei mit einer statistischen Segmentlänge der Polymerkette  $l$  und dem Mischungsparameter  $\chi$ .

Für die Verarbeitung stellt sich nun die Frage, welche Materialien geeignet sind, um Fließinstabilitäten zu unterdrücken. Seit Jahrzehnten haben sich dafür die Fluorpolymere als sehr geeignet erwiesen. Fluorpolymere sind allgemein dafür bekannt, eine besonders niedrige Oberflächenenergien zu besitzen, was dazu führt, dass ein Haften von Fremdmaterial nur schlecht möglich ist. Im Alltag zieht man den Nutzen daraus in der Aufbringung von Antihafbeschichtungen, die hauptsächlich unter dem Handelsnamen *Teflon* bekannt sind. In der Verarbeitung werden entsprechende Fluorpolymere zusammen mit Flussmitteln wie z. B. Polyethylenglykol fertig gemischt als Pulver oder Pellets dem Granulat vor der Extrusion in einer Menge von 200 bis 500 ppm beigemischt. Der positive Effekt einer Teflon-Beschichtung ist in Abbildung 2.12 gezeigt. Allgemein sei noch darauf hingewiesen, dass Additive zur Unterdrückung der Schmelzflussinstabilitäten nur den Beginn des *sharkskin* zu höheren Scherraten verschieben. Ab einer hinreichend hohen Geschwindigkeit treten dann trotzdem Effekte wie z. B. *gross melt fracture* auf. Für die Anwendung als Hilfsmittel bei der Extrusion von Polyethylenen sind diese Additive seit langem bekannt [Xing and Schreiber 1996].

Obwohl die Fluorpolymeradditive schon lange Zeit im Einsatz sind, herrschte Unklarheit, wie diese überhaupt wirken. Durch moderne Verfahren der Mikrosko-

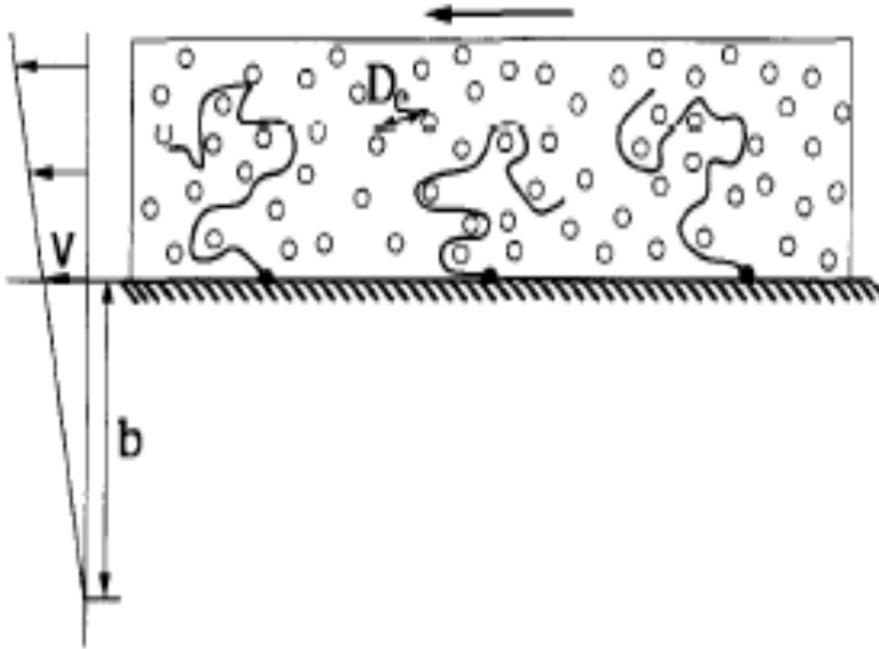


Abbildung 2.10: Eine Schmelze mit *entanglements* gleitet mit einer Geschwindigkeit  $V$  über eine im "mushroom" Regime mit Polymer besetzte Oberfläche. Die offenen Kreise sind die topologischen Verknüpfungen in der Schmelze, mit einem durchschnittlichen Abstand  $D_e$ . Aufgrund des Gleitens kann das Geschwindigkeitsprofil erst im Abstand  $b$  auf Null extrapoliert werden [Adjari et al. 1994].

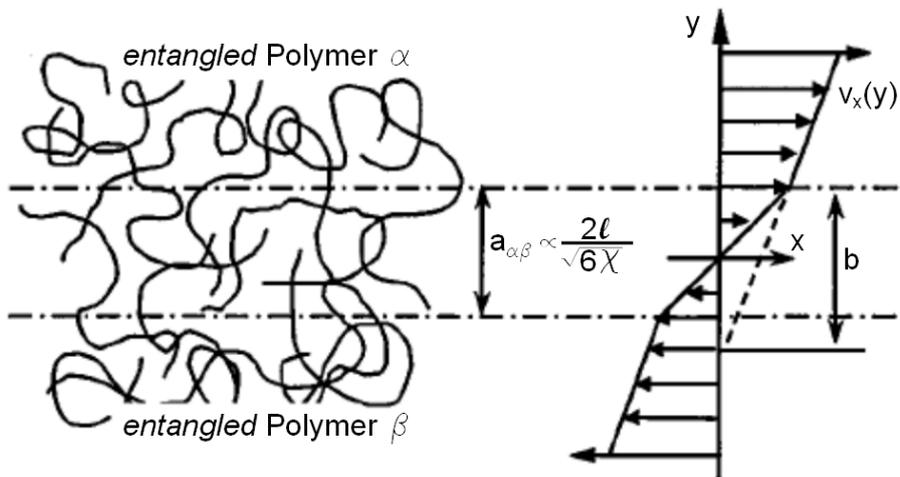


Abbildung 2.11: Grenzfläche zwischen zwei schlecht mischbaren Polymeren. Die Ketten in der Grenzfläche sind deutlich weniger *entangled* als in der Kernphase. Bei einer parallel zur Grenzfläche anliegenden Schubspannung ist die Scherrate über die Grenzfläche diskontinuierlich. Der Wert für  $b$  ist dabei ein Maß für die Diskontinuität. [Zhao and Macosko 2002].

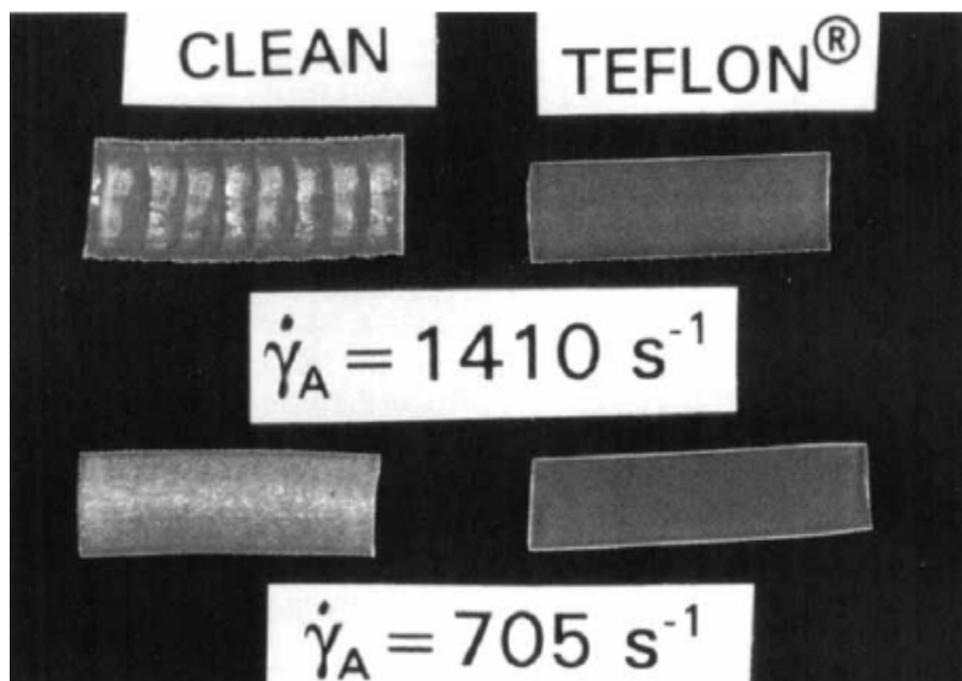


Abbildung 2.12: Effekt einer Teflon-Beschichtung auf die Extrusion von LLDPE bei zwei verschiedenen Scherraten [Hatzikiriakos et al. 1995].

pie und aufwändige Messungen konnten hier aber in den letzten Jahren wichtige Erkenntnisse gesammelt werden. Besonders die Arbeiten aus der Gruppe von Migler sind hier zu nennen [Kharchenko et al. 2003; Bigio et al. 2005]. Für die Wirkung der Fluorpolymeradditive wird dabei angenommen, dass sich das Additiv in Tropfenform in der Polymerschmelze befindet. In der Düse kommt dann ein Teil der Tropfen mit der Wand in Berührung und bildet eine Gleitschicht aus, siehe Abbildung 2.13. Eine zentrale Bedeutung für die Wirksamkeit der Additive spielt dabei die Tröpfchengröße. In der ebenfalls herausragenden Arbeit von Dubrocq-Baritaud et al.(2011) wird mikroskopisch bewiesen, dass sich das Additiv nicht als geschlossener Film ausbildet, sondern mehr oder weniger inselförmig in Strömungsrichtung ausrichtet, siehe Abbildung 2.14. Es ist also nicht nötig, die komplette Düseninnenfläche zu beschichten. Damit zeigt sich nochmals, dass bereits geringe Zugabemengen wirksam sind. Angemerkt werden muss, dass eine entsprechende Aussage bereits zehn Jahre zuvor getroffen wurde [Lo et al. 1999; Migler et al. 2001], die aktuellen Bilder aber um ein Vielfaches deutlicher sind.

Bezüglich der Wirksamkeit von Fluorpolymeradditiven wurde in der Arbeit von Oriani und Chapman (2003) der Einfluss der Tropfengröße genauer untersucht. Als

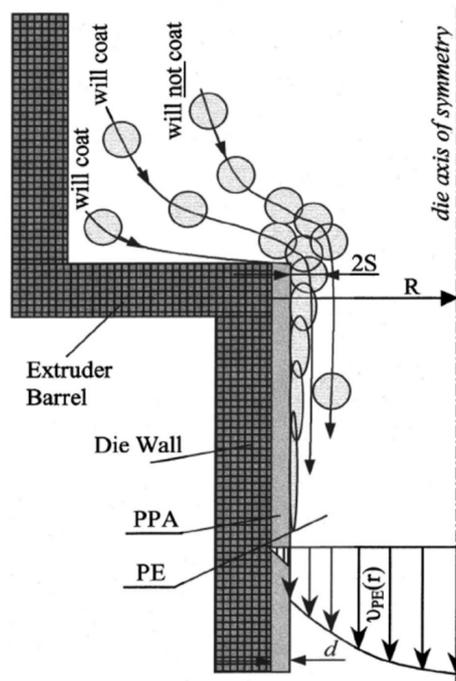


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Fließens einer Polymerschmelze mit Additiv durch eine Düse. Nur ein geringer Anteil des Additivs ist zur Düsenbeschichtung wirksam [Kharchenko et al. 2003].

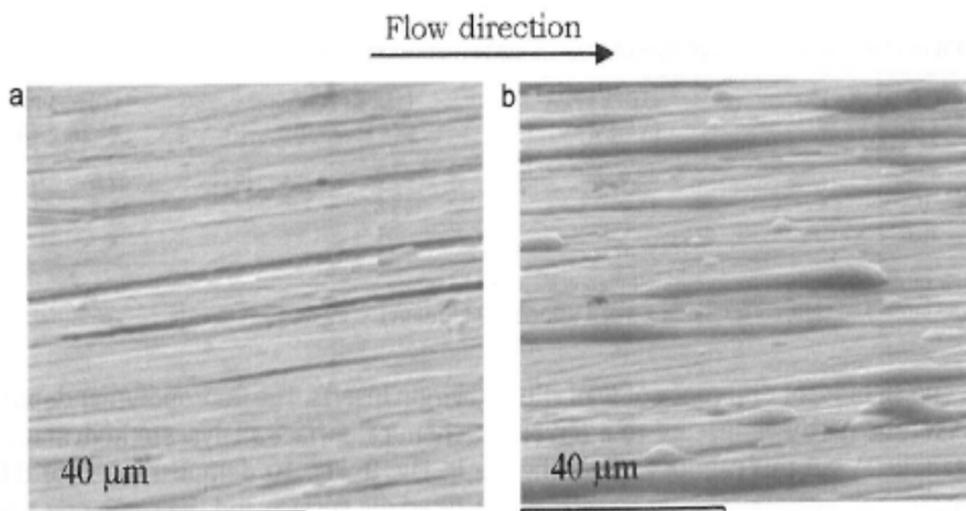


Abbildung 2.14: Elektronenmikroskopisches Bild einer Düsenoberfläche; a) Nach Extrusion von reinem LLDPE. b) Nach Extrusion von LLDPE + 250 ppm Fluoradditiv [Dubrocq-Baritaud et al. 2011].

Ergebnis zeigt sich, dass bei Extrusionsbedingungen, die einen hohen Grad der Dispersion der Additive im Polymer erzielen, die Wirkung der Additive herabgesetzt wird. Sind vermehrt größere Tropfen in der Schmelze vorhanden, tritt hingegen schneller eine *sharkskin*-Unterdrückung ein. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass es nicht auf die gesamte Anzahl der an der Wand anhaftenden Tropfen ankommt, sondern die auftreffende Additivmasse entscheidend ist. Mit dem Anhaften eines großen Tropfens ist demnach gleichzeitig viel mehr Additiv an der Wand, als wenn mehrere kleine Tropfen an die Wand gelangen. Zur Erklärung dient die Abbildung 2.15. Dargestellt sind zwei unterschiedliche Additivmischungen. Beide Mischungen liegen mit gleicher Konzentration als gleichförmige Verteilung monodisperser Tropfen vor. Unterschiedlich sind nur die Tropfengrößen. Die gestrichelte Linie stellt eine theoretische Grenzschicht dar. Tropfen, die sich weiter von der Wand weg befinden, als diese Grenzschicht reicht, werden die Düsenwand auf ihrem Strömungsweg durch die Düse nicht treffen. Sie sind ineffektiv, so wie es auch in Abbildung 2.13 dargestellt ist. Sind die Tropfen größer, ist auch die Grenzschichthöhe größer. Insgesamt befindet sich aber bei gleicher Additivkonzentration mehr Additivmasse innerhalb der Grenzschicht bei größeren Tropfen. Weiterhin ist in der Abbildung 2.15 die Annahme dargestellt, dass die Tropfen nahe der Düsenwand je nach Größe andere Strömungsgeschwindigkeiten besitzen. Große Tropfen werden dabei stärker umströmt und besitzen somit eine höhere Geschwindigkeit, was zu einer schnelleren Wirkung der Additive führen könnte.

Auch wenn die Fluorpolymeradditive einen sehr weiten Verbreitungsgrad unter den Verarbeitern haben, sind sie nicht die einzigen Stoffe, die *sharkskin* unterdrücken können. Wenn bei den Produkten neben der glatten Oberfläche nicht auch Transparenz gefordert ist, so kann beispielsweise Bornitrid der Verarbeitung zugegeben werden [Kazatchkov et al. 2000; Rosenbaum et al. 2000]. Ebenso wie bei den herkömmlichen Additiven, spielt auch bei Bornitrid die niedrige Oberflächenenergie eine entscheidende Rolle [Rathod and Hatzikiriakos 2004]. Weiterhin zeigte sich, dass stark langkettenverzweigtes Polyethylen (*hyper branched polyethylene* - HBPE), eine speziell synthetisierte Form des Polyethylens, sich als Additiv eignet [Hong et al. 2000]. Hierbei beruht die Wirkung auf einer Phasentrennung zwischen den Polyethylenen. Hingegen ist stark kurzkettenverzweigtes Polyethylen (*linear branched polyethylene* - LBPE) nicht wirksam [Wang et al. 2008]. Daraus folgt, dass durch die starke langkettige Verzweigung die Nicht-Mischbarkeit verstärkt wird, da sich die Ketten schlecht ineinander verschlaufen können. Je weni-

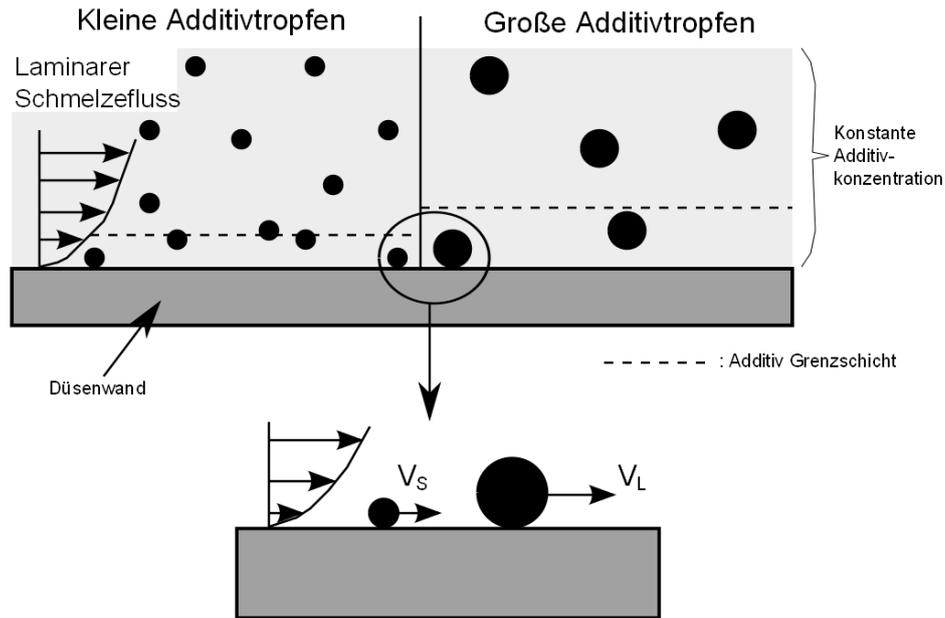


Abbildung 2.15: Additivtropfen im Schmelzfluss entlang der Düsenwand. Die Tropfengeschwindigkeit und die Additivmasse innerhalb der Grenzschicht nehmen mit der Tropfengröße zu [Oriani and Chapman 2003].

ger *entanglements* in der Grenzfläche zwischen Additiv und Polymerschmelze vorliegen, desto besser ist demnach die Gleitwirkung bzw. die *sharkskin*-Unterdrückung. Kulikov et al. geben weitere Vorschläge für den Ersatz der Fluorpolymere. Zum einen konnten sie zeigen, dass Silanolverbindungen sogar noch besser wirken als Teflonbeschichtungen [Kulikov and Hornung 2004]. Zum anderen nennt Kulikov auch thermoplastische Elastomere als Alternativen [Kulikov 2005].



# 3 Materialien

Bei den Materialien, die zur Untersuchung verwendet wurden, handelt es sich um lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) und verschiedene thermoplastische Elastomere (TPE), die als Additive zugegeben wurden. Besonders auf die Materialeigenschaften der TPE wird genauer eingegangen, da sich daraus die Vorgehensweise für die Durchführung der Messungen ergibt.

## 3.1 Polyethylen

Polyethylen (PE) gehört zur Gruppe der Polyolefine und wird aus dem Monomer Ethylen in einer Polymerisationsreaktion gebildet. Vom strukturellen Aufbau her ist es der einfachste Kunststoff, der erzeugt werden kann, denn es handelt sich lediglich um eine Kette von Kohlenstoffatomen mit Wasserstoff als Substituent. Aufgrund der Reaktionsführung kann die Kette mit mehr oder weniger linearen Verzweigungen gebildet werden. Die Entdeckung des Polyethylens erfolgte 1933 zufällig. Die überzeugenden Eigenschaften dieses Materials führten zu einer intensiven Entwicklung eines geeigneten Produktionsprozesses, so dass 1939 bereits die weltweit erste Anlage mit einer Kapazität von 200 t/a in Betrieb genommen wurde. Neben dem zuerst entwickelten Hochdruckverfahren kam bald auch das Niederdruckverfahren hinzu, das durch den Einsatz sogenannter *Ziegler-Natta Katalysatoren* möglich wurde. Im Jahre 1977 konnte die PE-Familie dann um das lineare Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) erweitert werden. Entwicklungen der letzten Jahrzehnte führten zu einer neuen Gruppe von Katalysatoren, den *Metallocen-Katalysatoren*. Mit ihrer Hilfe können die Materialeigenschaften, vor allem im Hinblick auf die mechanischen Festigkeiten, besser eingestellt, eine Kapazitätssteigerung in bisherigen Anlagen erreicht und neuartige Typen erzeugt werden. PE hat sich als Massenkunststoff etabliert und ist sehr vielseitig einsetzbar. Der größte Anwendungsbereich findet sich in der Folien- und Verpackungsindustrie [Domininghaus 1998].

Tabelle 3.1: Herstellerangaben für LLDPE XV1201.

MFI	0,7 g/10 min
Dichte bei 25 °C	0,925 g/cm <sup>3</sup>
Schmelztemperatur	123 °C
Bruchspannung einer 30 µm Folie	60 MPa
Bruckdehnung einer 30 µm Folie	600 %

In dieser Arbeit wurde das zum Folienblasen geeignete LLDPE 1201 XV der Firma ExxonMobil verwendet. Es zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass keinerlei Zusätze zur Fließverbesserung beigemischt wurden. Damit ist auf den zur Verfügung stehenden Labormaschinen sehr gut der *sharkskin*-Effekt zu erhalten und seine Unterdrückung durch die Additive direkt nachweisbar. Die Tabelle 3.1 zeigt einige Herstellerangaben des Materials.

## 3.2 Thermoplastische Elastomere

In der Gruppe der thermoplastischen Elastomere (TPE) sind die thermoplastischen Polyurethan-Elastomere (TPE-U) am längsten bekannt. Sie wurden in den 1950er Jahren von der Firma Bayer zum ersten Mal beschrieben [Domininghaus 1998]. Allgemein zeichnet die TPE ihre thermoplastische Verarbeitbarkeit bei anschließendem Elastomerverhalten der Produkte aus. Damit ist diese Stoffklasse das Bindeglied zwischen Gummi und Thermoplast. Immer wenn ein Produkt aus Extrusion oder Spritzguss gummiartige Eigenschaften ganz oder teilweise, wie z. B. bei Griffflächen, aufweisen soll, werden TPE verwendet. Somit ergeben sich enorme konstruktive Vorteile aus der Anwendung der TPE. In der Abbildung 3.1 ist der chemische Aufbau eines TPE-U schematisch dargestellt. Es handelt sich prinzipiell um ein mehrphasiges Blockcopolymer aus den drei Basisrohstoffen Polyol, Diisocyanat und einem Kettenverlängerer [Hättig and Winkler 2011]. Das gummiähnliche Verhalten des Polyaddukts resultiert schließlich aus dem segmentartigen Aufbau der Makromoleküle, wobei das Hartsegment aus Diisocyanat und Kettenverlängerer gebildet wird und das Polyol als quasi chemisch gebundener Weichmacher die Weichsegmente formt [Domininghaus 1998]. Je nach Art und Kombination der verwendeten Rohstoffe lassen sich die Materialeigenschaften in einem weiten Bereich einstellen. So überdecken die TPE-U z. B. einen Härtebereich von 65 Shore A bis 80 Shore D und reichen damit vom klassischen Elastomer bis zum Thermo-



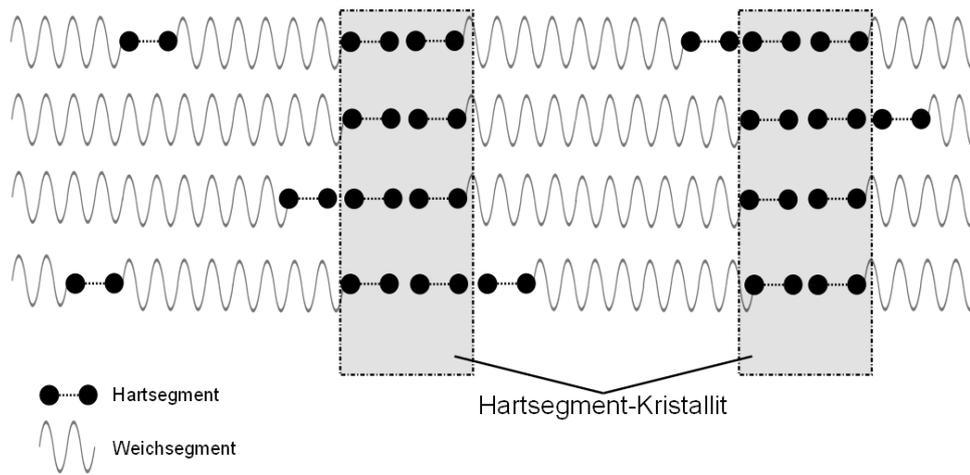


Abbildung 3.2: Prinzipieller Aufbau des Netzwerkes in einem thermoplastischen Polyurethan [Hättig and Winkler 2011].

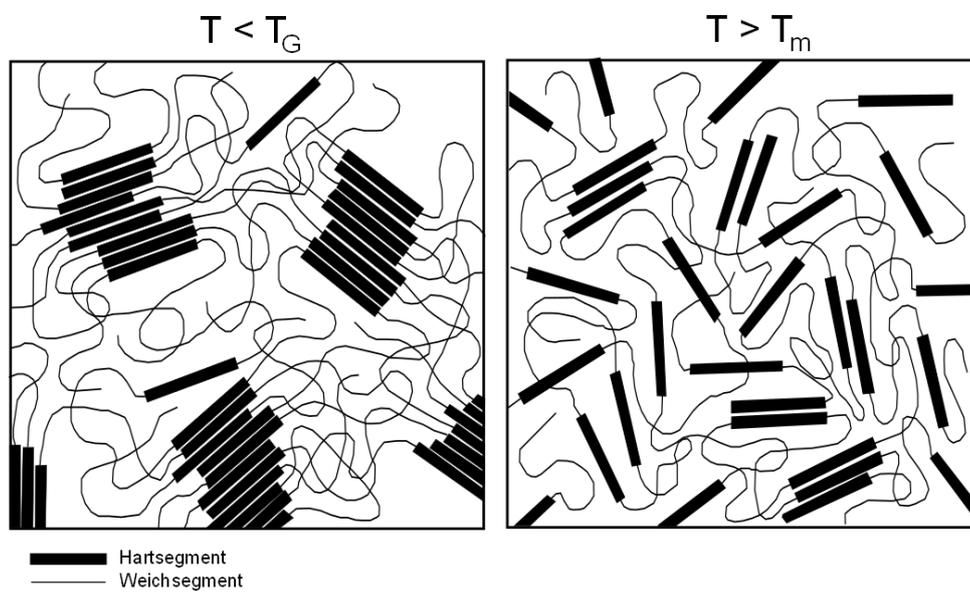


Abbildung 3.3: Struktur thermoplastischer Elastomere bei Temperaturen unterhalb des Glasübergangs ( $T_G$ ) und oberhalb der Schmelztemperatur ( $T_m$ ) [Yoon 2000].

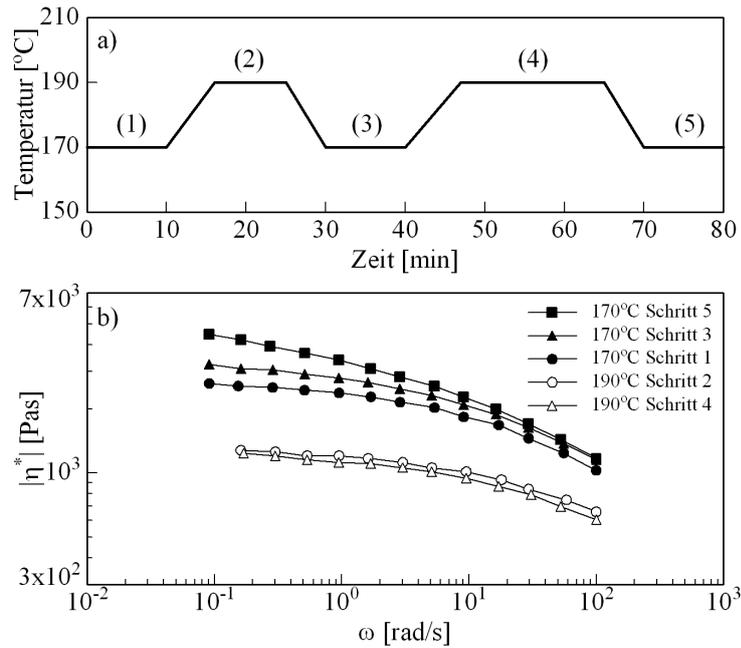


Abbildung 3.4: Messung der komplexen Viskosität einer einzigen TPE-U Probe, die das in a) dargestellte Temperaturprofil durchläuft [Yoon 2000].

ein anderes Materialverhalten vor. Dass dies nicht nur auf einer thermischen Instabilität des Materials beruht, ergibt sich zusammen mit den Messergebnissen aus Abbildung 3.5. Dort sind die Werte des Speichermoduls für drei Proben bei unterschiedlichen Temperaturen über der Zeit aufgetragen. Bei  $T = 170\text{ °C}$  sowie bei  $T = 190\text{ °C}$  ändert sich der Speichermodul fortwährend. Sollte also die thermische Alterung dominant sein, so würden sich in Abbildung 3.4 die Kurven für  $T = 190\text{ °C}$  nicht überdecken.

Für rheologischen Messungen an den in der vorliegenden Arbeit verwendeten TPE ist daher stets das gleiche Temperaturprofil bei der Probenherstellung und im Messablauf vorzugeben.

Trotz der anscheinenden Schwierigkeit, verlässliche Viskositätswerte zu erhalten, werden z. B. von der BASF für die Elastollan-Typen Viskositätsdaten aus Kapillarviskosimetermessungen bereitgestellt. Da im Rahmen der Untersuchungen ausschließlich der Newtonsche Bereich interessiert, der nicht in den bereitgestellten Messdaten enthalten ist, ist die Frage, ob die Kurven mittels einem rheologischen Modell ohne Weiteres in diesen Bereich extrapoliert werden können. Anders formuliert stellt sich also die Frage der Anwendbarkeit der sogenannten *Cox-Merz*-Regel bei den thermoplastischen Elastomeren.

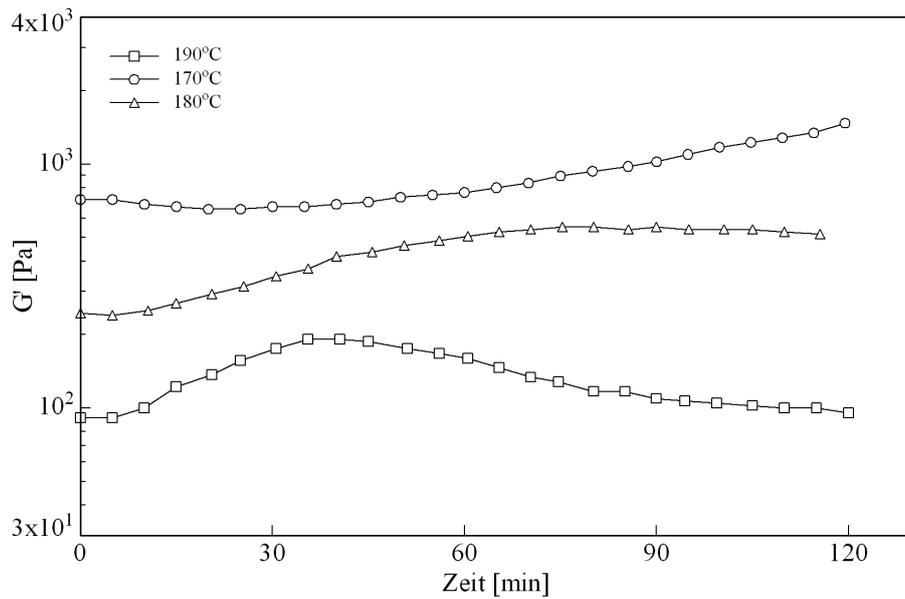


Abbildung 3.5: Verlauf des Speichermoduls über der Zeit bei verschiedenen Temperaturen für  $\omega = 0,56 \text{ rad/s}$  [Yoon and Han 2000].

Cox und Merz zeigten 1958 in einer knappen Darstellung von Messergebnissen an zwei Polystyrolproben [Cox and Merz 1958], dass sich bei doppelt-logarithmischer Auftragung der Viskosität über der Scherrate bzw. der komplexen Viskosität über der Kreisfrequenz die gemessenen Werte aus Oszillationsmessungen und Kapillarmessungen zu einer Kurve zusammenfügen. Die Oszillationsmessungen wurden dabei in einem Zylindersystem durchgeführt und die verwendete Kapillare war mit einem L/D-Verhältnis von 90 ausgesprochen lang. Unabhängig von den verwendeten Messsystemen und Probenmaterialien wird heute allerdings die Cox-Merz-Regel in der folgenden Form verwendet:

$$\eta(\dot{\gamma} = \omega) = |\eta^*(\omega)|. \quad (3.1)$$

Auch wenn bislang keine grundlegende theoretische Erklärung für diese Regel vorliegt, bedient man sich ihrer gerne in der Praxis. Der Vorteil ist, dass die Messwerte unterschiedlicher Messverfahren anschließend zu einer Kurve zusammengesetzt werden können. Sehr wahrscheinlich beruht die Gültigkeit der Cox-Merz-Regel auch darauf, dass in der doppelt-logarithmischen Auftragung kleine Abweichungen ver-

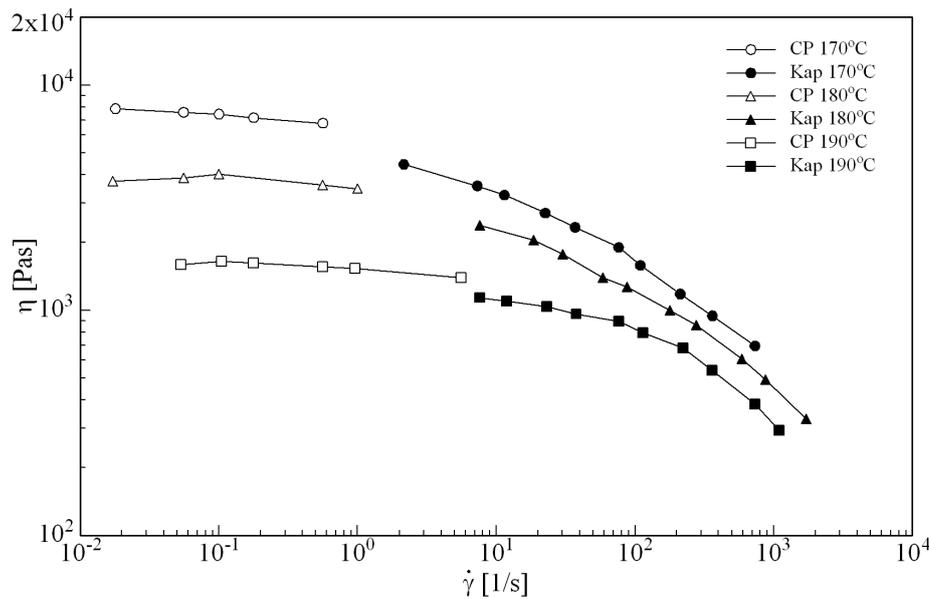


Abbildung 3.6: Viskositätskurven aus Rotationsmessungen im Kegel-Platte-System (CP) und Kapillarviskosimetermessungen (Kap) an TPE-U Proben bei verschiedenen Temperaturen [Yoon 2000].

schwinden und somit der Verlauf der Messwerte als einheitlich erscheint [Dealy and Larson 2006].

Auch für TPE finden sich bereits Untersuchungen zur Cox-Merz-Regel [Yoon 2000], deren Ergebnisse in den Abbildung 3.6 und 3.7 dargestellt sind. Es zeigt sich, dass sich weder Oszillations- und Kapillarviskosimetermessungen noch Rotations- und Oszillationsmessungen in überlappenden Messbereichen zu einer Kurve zusammensetzen lassen. Es sei noch einmal erwähnt, dass es sich bei der Cox-Merz-Regel um eine rein empirische Beziehung handelt, deren physikalische Grundlagen nicht vollends verstanden sind. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit gilt jedoch, dass neben der Anwendung gleicher Temperaturprofile bei der Proben- und Messvorbereitung auch nur Messwerte aus gleichen Messprinzipien für eine Auswertung verwendet werden.

Die Untersuchungen zur Wirksamkeit als Additive zur *sharkskin*-Unterdrückung wurde mit den TPE-Typen E685, E880 und ESP9213 der Firma BASF durchgeführt. Die Typen E685 und E880 sind auf Polyester-Basis aufgebaut, während ESP9213 auf einer Polyether-Basis beruht. Die Typenbezeichnung leitet sich hierbei unter anderem aus dem Handelsnamen Elastollan und der etwaigen Shore A

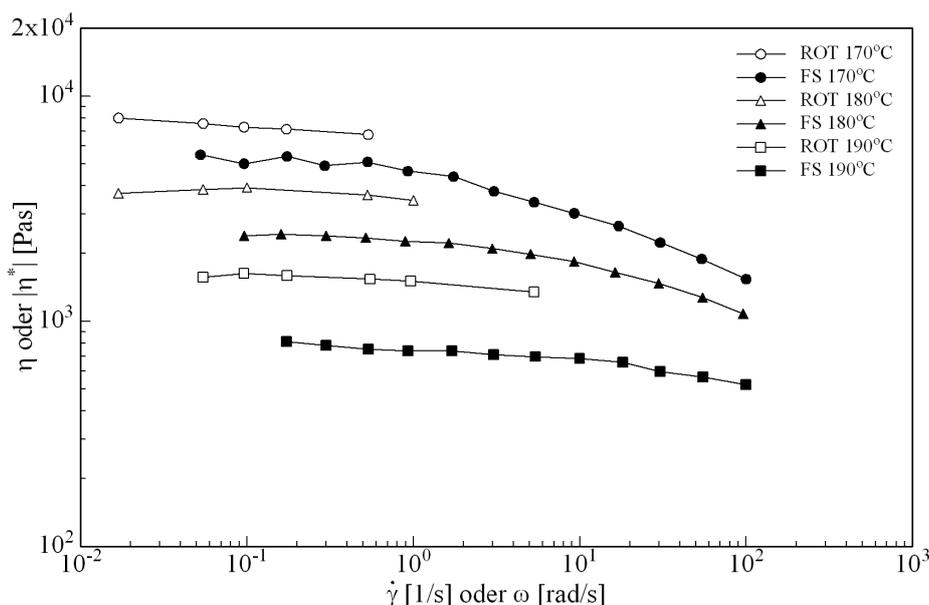


Abbildung 3.7: Vergleich der Viskositätskurven aus Rotations- (ROT) und Oszillationsmessungen (FS) an TPE-U Proben bei verschiedenen Temperaturen [Yoon 2000]. Die Rotationsmessungen sind identisch mit Abbildung 3.6.

Tabelle 3.2: Herstellerangaben der eingesetzten TPE-Typen.

	E685	E880	ESP9213	G140
Dichte bei 25 °C [g/cm <sup>3</sup> ]	1,21	1,21	1,11	0,995
Zugfestigkeit [MPa]	50	40	26	4-8
Reißdehnung [%]	600	650	700	>400
Härte Shore A	86	78	80	50-65

Härte der Feststoffe ab. Zusätzlich wurde noch das G140, ein thermoplastisches Elastomer auf Silikonbasis, der Firma Wacker verwendet. Die Tabelle 3.2 gibt einige Herstellerangaben der Materialien wieder.

Eine Gliederung der Wirksamkeit der betrachteten TPE erfolgte von Müller (2009), indem die Gleitgeschwindigkeit nach Mooney aus Messungen im Kapillarviskosimeter an einer PE-Schmelze mit 0,5 m% TPE-Additivzugabe ausgewertet wurde. Die Tabelle 3.3 gibt die Werte für eine Wandschubspannung von  $\tau_W = 0,4$  MPa an. Die Abbildung 3.8 zeigt den Verlauf über den gesamten Messbereich. Üblicherweise gilt für die Wandschubspannung bei der Blasfolienextrusion  $\tau_W > 0,3$  MPa.

Tabelle 3.3: Gleitgeschwindigkeiten nach Mooney bei  $T = 180\text{ °C}$ ,  $\tau_W = 0,4\text{ MPa}$  und 0,5 m% TPE-Zugabe [Müller 2009].

	Gleitgeschwindigkeit [mm/s]
PE <i>rein</i>	7
PE + G140	31
PE + E685	24
PE + E880	14
PE + ESP9213	7

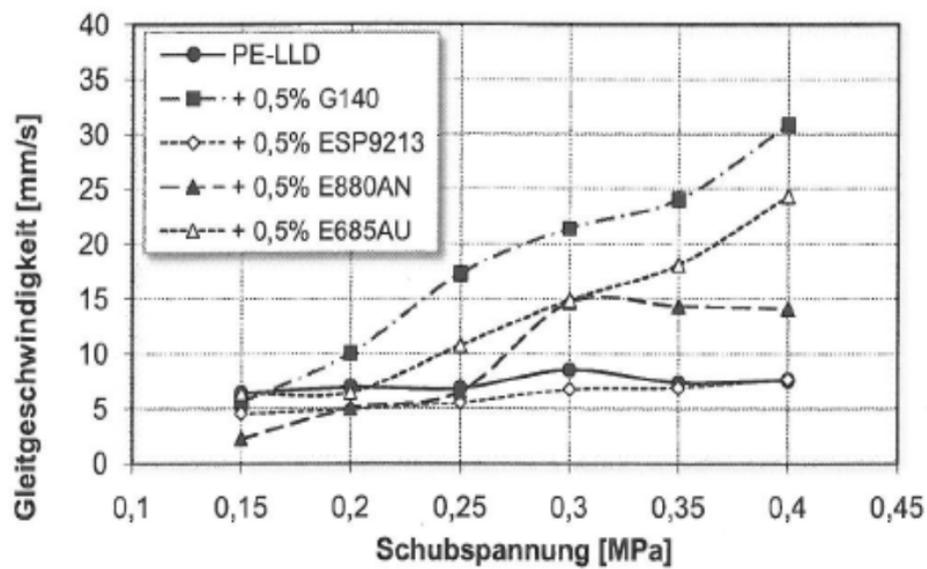


Abbildung 3.8: Gleitgeschwindigkeiten nach Mooney bei  $T = 180\text{ °C}$  [Müller 2009].

## 3.3 Probenherstellung

Die Wirksamkeit thermoplastischer Elastomere als Additive zur Unterdrückung des *sharkskin*-Effekts kann sehr anschaulich bei der Herstellung einer Blasfolie gezeigt werden. Für die ersten Analysen zur Verteilung der Additive wurde eine entsprechende Folie erzeugt. Die weitergehenden Untersuchungen zur Wirkung der Additive wurden vornehmlich an den Rheometerproben durchgeführt. Aussagen zur Tröpfchengröße des im PE dispergierten TPE konnten über die Emulsionsproben erlangt werden.

### 3.3.1 Blasfolie

Die Blasfolien wurden mittels einer Schwabenthan Polytest 20 T Laboranlage hergestellt. Dieser Einschneckenextruder hat einen Durchmesser von  $D = 22$  mm und eine Schneckenlänge von  $L = 15D$ . Die Maschine besitzt einen einfachen konischen Blaskopf. Die Folien wurden bei einer Kopftemperatur von  $T_{Kopf} = 180$  °C und einer Drehzahl von  $U = 100$  min<sup>-1</sup> produziert. Bei diesen Parametern ergibt sich ein Massenstrom von etwa  $\dot{m} = 0,8$  g/s. Die Foliendicke liegt bei  $d \approx 200$  µm. Zur Anschauung wurde einmal reines LLDPE und exemplarisch eine Mischung mit einer Zugabemenge von 2 Masseprozent (m%) E685 als Additiv verarbeitet. D. h. in der gesamten Masse der zu verarbeitenden Probencharge befanden sich bezogen auf das Gewicht 2 % Additiv. Damit lag die Konzentration zwar um das zehnfache höher als zur wirksamen *sharkskin*-Unterdrückung nötig, aber diese Konzentration war für die Analyse der Materialverteilung im Film mittels Raman-Spektroskopie erforderlich. Für die genauen Angaben über die Wirksamkeit der TPE als Additive zur *sharkskin*-Unterdrückung sei noch einmal auf die entsprechende Arbeit verwiesen [Müller 2009].

### 3.3.2 Rheometerproben

Für die rheologischen Untersuchungen zum Wandgleiten, der Gleitgeschwindigkeit in polymeren Grenzflächen und den Normalspannungsmessungen wurden stets Probenplatten der Reinstoffe benötigt, die dann gegebenenfalls zu Schichtproben gestapelt wurden. Für das verwendete Polyethylen ergeben sich keinerlei Probleme hinsichtlich der Probenvorbereitung oder Lagerung. Das Material nimmt weder Luftfeuchtigkeit auf, noch altert es in kurzer Zeit. Auch das Temperaturprofil während

der Probenherstellung ist weitgehend ohne Einfluss. Das Granulat wurde im Ofen bei  $T = 180\text{ °C}$  für  $t = 15\text{ min}$  zwischen zwei mit Teflonfolie beschichteten Aluminiumplatten aufgeschmolzen und anschließend bei Raumtemperatur gepresst und unter Druck bis auf Raumtemperatur wieder abgekühlt. Die Messwerte der auf diese Weise hergestellten Platten sind alle reproduzierbar.

Im Gegensatz dazu steht die Probenvorbereitung der thermoplastischen Elastomere. Wie bereits erwähnt, hat das während der Probenherstellung aufgeprägte Temperaturprofil durchaus Einfluss auf die Messwerte. Da besonders für die Untersuchungen zu den Gleitgeschwindigkeiten jeweils die Viskosität der Reinstoffe zugrunde gelegt wird, wurden diese wie folgt vorbereitet. Eine mit Teflonfolie ausgekleidete rechteckige Aluminiumform mit einer Fläche von  $30 \times 50\text{ mm}$  wurde im Ofen auf  $T = 180\text{ °C}$  vorgewärmt. In die Form wurde das vorgetrocknete Granulat eingefüllt und mit aufliegendem Formoberteil für  $t = 3\text{ min}$  im Ofen aufgeschmolzen. Anschließend wurde die Form unter Druck in einer Presse weitere zehn Minuten bei Raumtemperatur abgekühlt. Aus dem Kernbereich der so erzeugten, etwa  $2\text{ mm}$  dicken Platte konnten jeweils zwei Proben für das Rheometer entnommen werden. Für die Messungen zum Wandgleiten standen damit gleich die beiden Proben für die unterschiedlichen Spaltweiten zur Verfügung. Für die Bestimmung der Gleitgeschwindigkeit in der polymeren Grenzfläche wurde von einer der Proben die Reinstoffviskosität gemessen und die andere als Schicht zwischen zwei Polyethylenproben zu einer entsprechenden Schichtprobe gestapelt. Da es auch bei Raumtemperatur zu weiteren Änderungen der Materialeigenschaften in den thermoplastischen Elastomeren und zur Wasseraufnahme kommen kann, wurden diese Proben immer direkt nach deren Herstellung vermessen.

### 3.3.3 Polymerblends

Wie später noch gezeigt wird, verteilt sich das TPE in Form von Tröpfchen im PE. Um Aussagen über den Tropfenradius treffen zu können und für die Analyse im Rasterelektronenmikroskop (REM) sind sogenannte *Emulsionsproben* extrudiert worden. Verwendet wurde dafür ein Einschneckenextruder Typ BX 18 der Firma Axon mit einem Schneckendurchmesser von  $D = 18\text{ mm}$  und einer Schneckenlänge von  $L = 20D$ . Bei  $T = 180\text{ °C}$  ist aus einer Schlitzdüse mit einer Breite von  $22\text{ mm}$  und einer Höhe von  $2\text{ mm}$  bei einer Drehzahl von  $U = 80\text{ min}^{-1}$  ein Strang mit einer bestimmten Konzentration an TPE extrudiert worden. Für die Bestimmung der Tropfengröße wurden nur Proben der Materialpaarung PE/E685 mit TPE-

Konzentrationen von 1, 5, 10 und 20 m% betrachtet. Hingegen ist die REM-Analyse an PE/TPE-Proben der Materialien G140 und den Elastollan-Typen mit einer TPE-Konzentration von 5 m% durchgeführt worden.

## 3.4 Nachweis der Nicht-Mischbarkeit

Ausgangspunkt für die Untersuchungen zur Wirkung der thermoplastischen Elastomere als Additive für die *sharkskin*-Unterdrückung ist die Annahme der Nicht-Mischbarkeit mit Polyethylen. Um diese Annahme zu bestätigen, sind eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt worden, die im Folgenden beschrieben werden.

### 3.4.1 Liebermann-Storch-Morawski Reaktion

Aufgrund des einfachen Aufbaus von Polyethylen aus Kohlenstoff und Wasserstoff und des vergleichsweise komplizierten Aufbaus der TPE mit ihren charakteristischen Stickstoffverbindungen liegt es nahe, über eine chemische Reaktion das Vorkommen von TPE in der erzeugten Blasfolie qualitativ nachzuweisen. Hierzu dient die sogenannte *Liebermann-Storch-Morawski* Reaktion (LSM-Reaktion). Der Test ist zwar nicht spezifisch, aber einfach durchführbar und sein Ergebnis als Hinweis brauchbar. Er ist wie folgt beschrieben in [Braun 1978]: Einige mg der Probe werden heiß in 2 ml Essigsäureanhydrid gelöst. Nach dem Erkalten werden drei Tropfen 50proz. Schwefelsäure zugegeben. Ist Polyurethan in der Probe enthalten, zeigt sich ein gelblicher Farbumschlag. Die Probe kann anschließend noch einmal auf 100 °C erhitzt werden, um eine weitere Färbung zu beobachten. In der Abbildung 3.9 ist das Resultat der Untersuchung gezeigt. Neben der Beobachtung des Farbumschlags bei zwei Proben reinem TPE sind Folienproben mit jeweils 2 m% E685 geprüft worden. Damit eine ausreichende Konzentration vorhanden ist, wurden die Folien vorher in mehreren Lagen geschichtet und unter Temperatur noch einmal zu einer dickeren Probe zusammengepresst. Wesentlich ist, dass die reine PE Probe tatsächlich keinen Farbumschlag zeigt. Damit wurde nachgewiesen, dass sich das TPE nicht nur an der Düsenwand der Blasfolienanlage anlagert und dort verbleibt, sondern immer auch in der Folie enthalten ist.

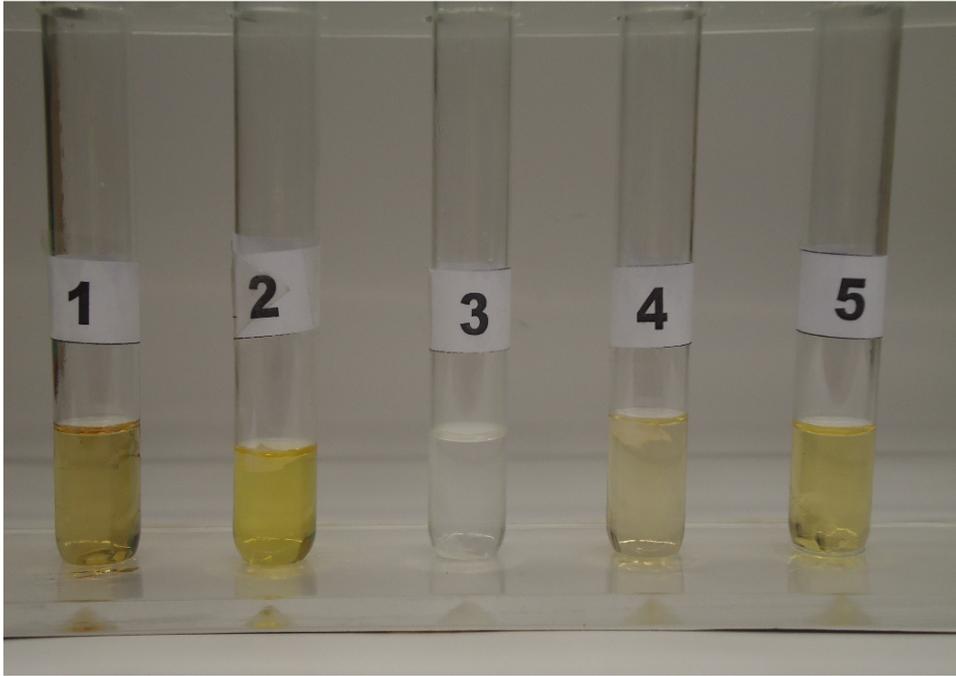


Abbildung 3.9: Nachweis von TPE in Folienproben mittels LSM-Reaktion; 1) E685 rein. 2) Probe aus 100 Lagen PE Folie mit 2 m% E685. 3) Probe aus 30 Lagen reiner PE Folie. 4) Probe aus 30 Lagen PE Folie mit 2 m% E685. 5) Vergleichsprobe TPE-Typ *Nabstar* der Firma Kaneka (nicht beschrieben).

### 3.4.2 Raman-Spektroskopie

Nachdem gezeigt wurde, dass TPE in der Blasfolie enthalten ist, interessiert nun die Frage, in welcher Art und Weise es im Film vorliegt. Denkbar wäre, dass es sich erst an der Düsenwand anlagert und von dort aus einen Film auf die Oberfläche der PE-Folie zieht. Eine andere Möglichkeit ist die Ausbildung von Tropfen im Film. Zur Beantwortung dieser Frage wurde dankenswerter Weise eine Folienprobe mit 2 m% E685 von Herrn Dr. Belz der Firma ThermoFisher mittels konfokaler Raman-Spektroskopie untersucht. Verwendet wurde ein DXR MicroRaman Spektrometer mit einem 532 nm Laser. Von den Reinstoffen wurden zunächst die Ramanspektren aufgenommen, siehe Abbildung 3.10. Der charakteristische Peak bei  $1616\text{ cm}^{-1}$  des E685 diente als Maß für *mapping* Aufnahmen. In der Abbildung 3.11 ist das Ergebnis eines *LineMappings* dargestellt. Entlang einer Linie von  $30\text{ }\mu\text{m}$  Länge wurde bis zu einer Tiefe von  $50\text{ }\mu\text{m}$  das Ramanspektrum aufgenommen. Die Schrittweite auf der Linie und in die Tiefe betrug  $1\text{ }\mu\text{m}$ , so dass sich das Ergebnisbild letztlich aus 1500 Messpunkten zusammensetzt. Deutlich wird, dass es keine explizite Schichtenstruktur im Film gibt, sondern das TPE in Tropfen statistisch verteilt

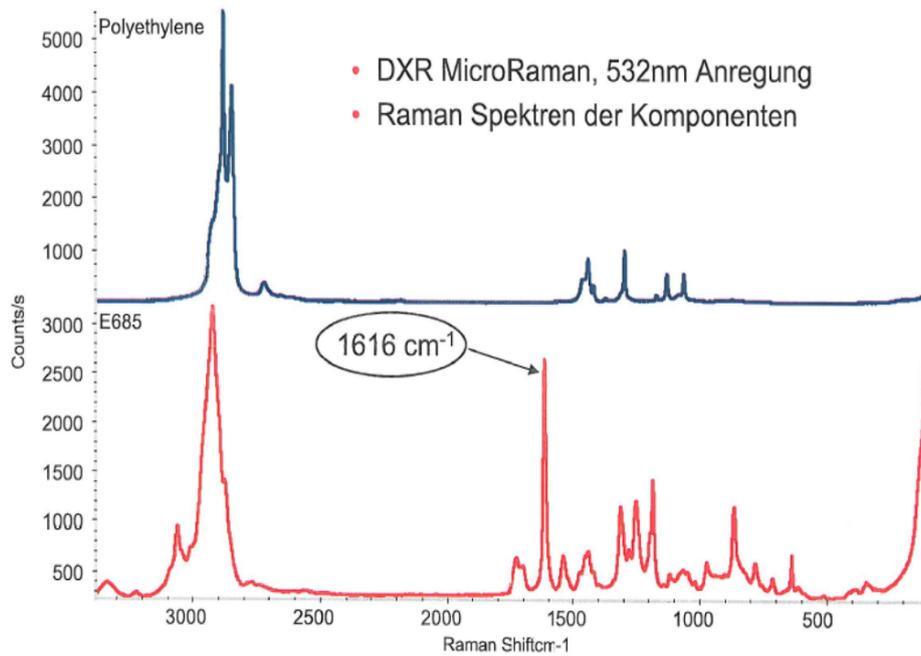


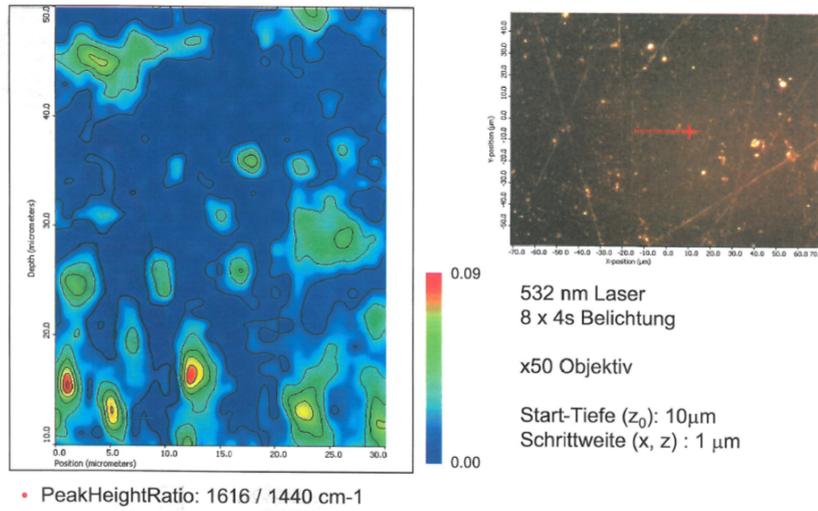
Abbildung 3.10: Vergleich der Ramanspektren von PE und E685.

ist. Bestätigt wird dies durch ein *AreaMapping*, siehe Abbildung 3.12, auf einer Fläche von  $20 \times 30 \mu\text{m}^2$  in einer Tiefe in der Folie von  $30 \mu\text{m}$ . Das Bild wurde aus 600 Messpunkten erstellt. Erkennbar ist sogar, dass sich die Tropfen in die Abzugsrichtung der Folie deformiert haben. Aufgrund der hohen Messzeit war es nicht möglich, ein vollständiges Bild der Folie zu erstellen. Daher kann keine Aussage über die wirkliche Größe der Tropfen getroffen werden.

### 3.4.3 Scherzelle

Aus den Ergebnissen der Raman-Spektroskopie folgt, dass Tropfen aus TPE in der Polyethylenmatrix verteilt sind. Allerdings stellt sich noch die Frage, ob eine scherinduzierte Mischung möglich ist. Dazu wurden von Herrn Dr. Eckelt von der WEE-Solve GmbH lichtmikroskopische Aufnahmen in einer Linkam CSS 450 Scherzelle bei  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$  bei verschiedenen Scherraten angefertigt. Beispielhaft ist in Abbildung 3.13 eine Schlierenbildung zu erkennen, die sich auch bei höheren Scherraten nicht auflöst. Das bedeutet, dass die Tropfen in Scherrichtung deformiert werden, sicherlich mitunter auch zerfallen können bzw. wieder Koaleszenz auftritt, aber dennoch keine Mischbarkeit erreicht wird.

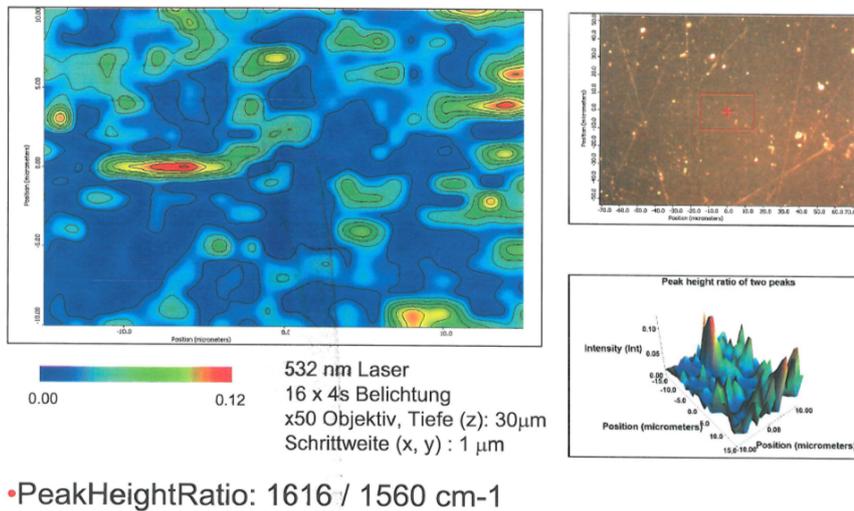
### Tiefenprofil-LineMapping (vertikal, x,z)



ThermoFisher  
SCIENTIFIC

Abbildung 3.11: Ergebnis eines LineMapping entlang einer 30 µm langen Linie bis in 50 µm Folientiefe an einer PE-Folie mit 2 m% E685.

### AreaMapping (horizontal, x,y,z=30µm)



ThermoFisher  
SCIENTIFIC

Abbildung 3.12: Ergebnis eines AreaMapping einer Fläche von 20 x 30 µm in einer Tiefe von 30 µm in einer PE-Folie mit 2 m% E685. Vergleiche dazu Abbildung 2.14.

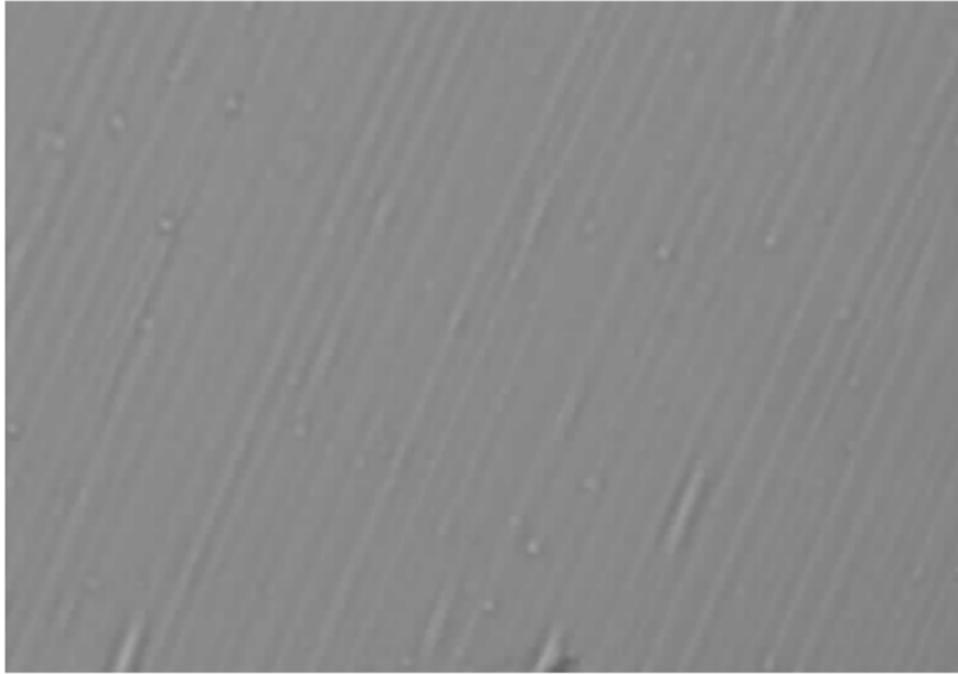


Abbildung 3.13: Lichtmikroskopisch Aufnahme mit 20-facher Vergrößerung einer Probe aus 30 Lagen PE-Folie mit 0,5 m% E685 unter Scherung;  $T = 180\text{ °C}$ ,  $\dot{\gamma} = 3,29\text{ s}^{-1}$ . Vergleiche dazu Abbildung 2.14.

### 3.4.4 Heiztisch-Mikroskop

Als abschließende Untersuchung zum Mischungsverhalten der Materialien PE und TPE sind Proben mit einem Heiztisch-Mikroskop beobachtet worden. Basierend auf der von Rayleigh entwickelten Theorie zum Zerfall von Flüssigkeitszylindern aufgrund von Oberflächenspannungen [Rayleigh 1879], betrachtete Tomotika den Zerfall Newtonscher Flüssigkeitsfäden eingebettet in eine Newtonsche Matrix [Tomotika 1935]. Durch die Grenzflächenspannung und die Wärmebewegung kommt es zur sinusförmigen Verformung des Fadens, siehe Abbildung 3.14. Dabei gibt  $R_0$  den Anfangsradius des Fadens an,  $\bar{R}$  den durchschnittlichen Radius,  $\alpha$  die Amplitude und  $\lambda$  die Wellenlänge. Wird die Wellenlänge größer als der Umfang des Fadens ( $\lambda > 2\pi R$ ), wird der Faden instabil. Dies ist vor allem ein zeitlicher Effekt, da die Amplitude exponentiell mit der Zeit ansteigt:

$$\alpha = \alpha_0 e^{qt}. \quad (3.2)$$

In der obigen Gleichung steht  $\alpha_0$  für die Anfangsverformung,  $q$  ist ein material-

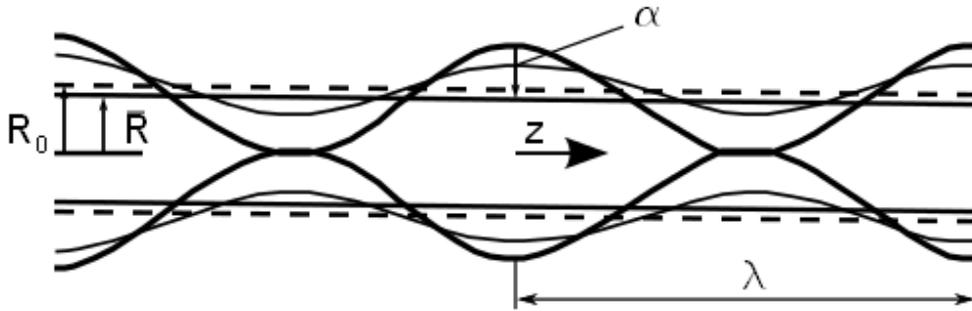


Abbildung 3.14: Modell eines sinusförmig verformten Fadens zur Definition von  $R_0$ ,  $\bar{R}$ ,  $\lambda$  und  $\alpha$  [Elmendorp 1986]

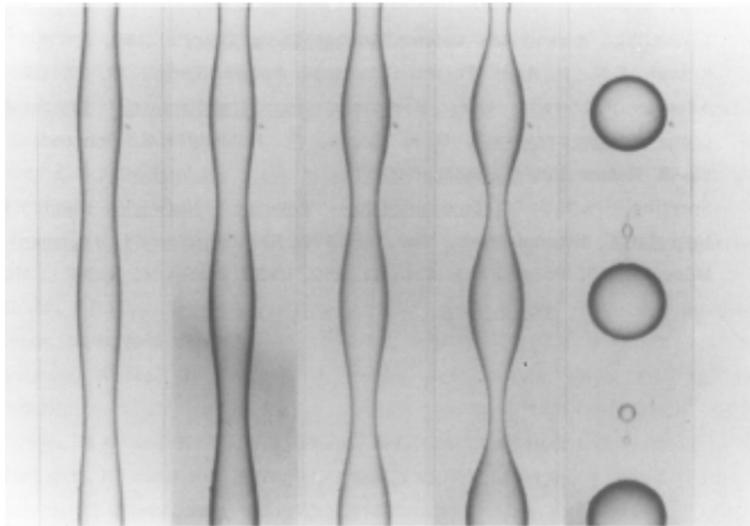


Abbildung 3.15: Tropfenzerfall eines in PS eingebetteten PA6-Fadens aufgrund von Rayleigh Instabilität [Elemans et al. 1990].

abhängiger Parameter und  $t$  ist die Zeit. In die Berechnung von  $q$ , auf die nicht weiter eingegangen wird, geht neben der Grenzflächenspannung auch das Viskositätsverhältnis zwischen dem Fadenmaterial und der umgebenden Matrix ein. In der Abbildung 3.15 ist der Zerfall eines Fadens in einzelne Tropfen für einen PA6-Faden gezeigt, der in eine PS Matrix eingebettet wurde [Elemans et al. 1990]. Die einzelnen Aufnahmen zu unterschiedlichen Zeiten zeigen sehr deutlich, wie sich allein aufgrund der Wärmebewegung und der wirkenden Grenzflächenspannung die Amplitude vergrößert, so dass es zum Tropfenzerfall kommt.

Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben wurde, sind die TPE thermisch nicht stabil. Um aber die Rayleigh-Instabilität eines TPE-Fadens in einer PE-Matrix innerhalb einer akzeptablen Zeitspanne sichtbar zu machen, muss die Probe auf Temperatur

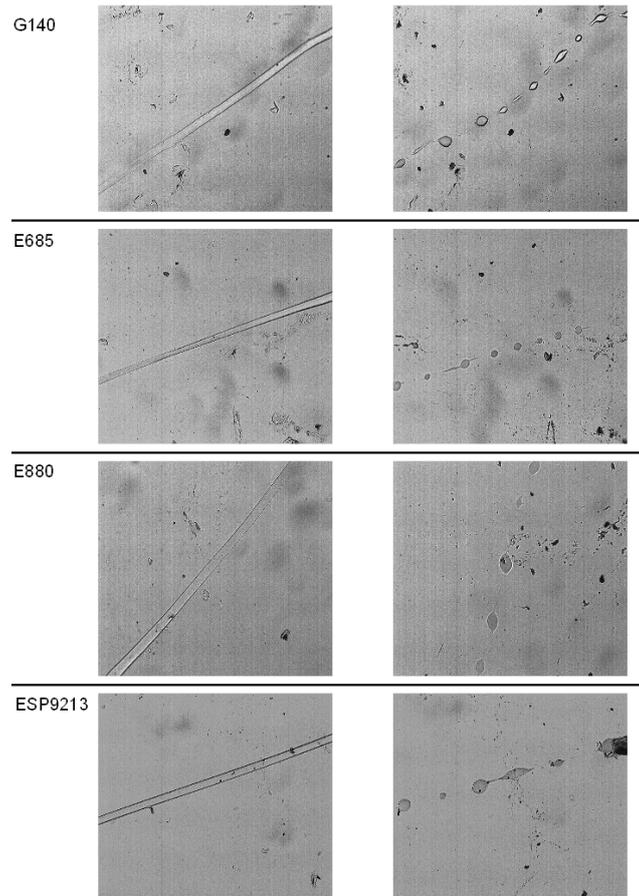


Abbildung 3.16: Lichtmikroskopisch Aufnahme auf dem Heiztisch mit 10-facher Vergrößerung; rechts: der in PE eingebettete TPE-Faden bei  $T = 125\text{ °C}$ , links: Tropfenbildung nach Aufheizen auf  $T = 220\text{ °C}$ . Der Fadendurchmesser beträgt  $20 - 40\text{ }\mu\text{m}$ .

gebracht werden. Daher sind die in Abbildung 3.16 dargestellten Bilder nur qualitativ zu bewerten. Die Proben wurden auf einem Heiztisch der Firma Mettler Toledo Typ FP82HT untersucht. Die Aufnahmen wurden mit einer moticam 2300 Kamera mit 3 Megapixeln aufgenommen. Die Fäden wurden aus aufgeschmolzenem TPE-Granulat von einer beheizten Aluminiumplatte gezogen und anschließend zwischen zwei PE-Plättchen gelegt und von Objektträgern bedeckt. Die Objektträger wurden auf dem Heiztisch positioniert und die Probe zunächst auf  $T = 125\text{ °C}$  aufgeheizt. Bei dieser Temperatur ist das PE gerade aufgeschmolzen und somit transparent, um ein erstes Bild aufnehmen zu können. Danach ist die Probe bis auf  $T = 220\text{ °C}$  mit einer Heizrate von  $10\text{ K/min}$  aufgeheizt worden, um qualitativ die Rayleigh-Instabilität zeigen zu können.

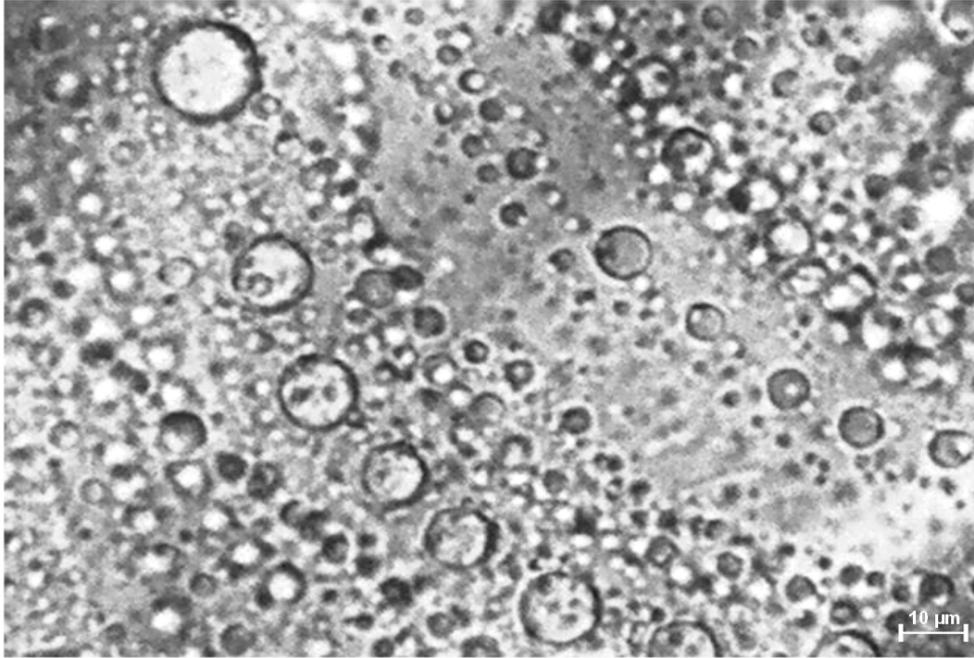


Abbildung 3.17: Tropfenverteilung des TPE G140 in der PE-Matrix. Verhältnis etwa 50/50.

#### 3.4.4.1 Tröpfchengröße

Alle in dieser Arbeit untersuchten TPE bilden Tropfen im PE aus. Um einen Eindruck über die Größenverteilung der Tropfen zu erhalten, sind mit dem Heitzmikroskop Dünnschnitte der Emulsionsproben bzw. der Kern-Ring Proben aus dem Rheometer (siehe Abbildung 4.25) betrachtet worden. Die Abbildung 3.17 zeigt ein entsprechendes Bild. Klar zu erkennen ist, dass die Tropfen sehr unterschiedliche Größen haben und sich in Bahnen hintereinander lagern. Die lichtmikroskopische Auflösung kann maximal Strukturunterschiede von etwa  $1\ \mu\text{m}$  sichtbar machen. Während viele Tropfen einen Radius von  $r \approx 3\ \mu\text{m}$  besitzen, erkennt man im Mikroskop jedoch noch weitaus mehr Punkte, die zwar dem TPE zugeordnet werden können, jedoch nicht mehr deutlich aufgelöst werden. Die Tropfengröße besitzt demnach eine sehr breite Verteilung, wobei für die meisten Tropfen gilt:  $d_{\text{Tropfen}} < 1\ \mu\text{m}$ .



# 4 Rheologische Untersuchungen

Ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit basiert auf den in diesem Kapitel beschriebenen rheologischen Untersuchungen. Einleitend werden nur einige wenige rheologische Grundlagen angegeben, da an gegebener Stelle in den einzelnen Abschnitten genauer auf die formalen Zusammenhänge eingegangen wird.

## 4.1 Rheologische Grundlagen

Die Rheologie als Lehre vom Fließ- und Deformationsverhalten materieller Stoffe ist quasi am 29. April 1929 mit der Gründung der *Society of Rheology* als eigenständige Wissenschaftsdisziplin etabliert worden. Zuvor gab es schon eine Vielzahl an Arbeiten, die sich mit der Beschreibung von Fließ- und Deformationsphänomenen beschäftigten, jedoch fehlte die problemübergreifende Einordnung innerhalb der Physik. Gerade auch durch die starke Industrialisierung, die immer neu synthetisierten Materialien, und vor allem die stetig erweiterten Möglichkeiten des wissenschaftlichen Gerätebaus, ergab sich ein weites Feld an Fragestellungen und dazugehöriger experimenteller Datensammlungen. Die besten experimentellen Daten sind jedoch wertlos, wenn eine geeignete Theorie fehlt, um die Ergebnisse formal zu erfassen und deuten zu können. Durch die Schaffung des Wissenschaftszweiges der Rheologie bestand die erste Aufgabe darin, die bisherigen Beschreibungen der Kontinuumsmechanik zusammenzutragen und mit den bisherigen experimentellen Ergebnissen zusammenzufügen, um festzustellen, was man überhaupt schon beschreiben konnte und welche weiteren Untersuchungen und Betrachtungen erforderlich waren. Wichtig für eine entsprechende Beschreibung ist dabei immer der Zusammenhang zwischen einer dem Material aufgeprägten Deformation und der daraus resultierenden Spannung. Für Newtonsche Flüssigkeiten wie z. B. Wasser gilt:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}. \quad (4.1)$$

Die Gleichung besagt, dass eine Scherrate  $\dot{\gamma}$  eine Schubspannung  $\tau$  hervorruft. Das Material besitzt dabei einen inneren Widerstand (*flüssige Reibung*) gegen die Deformation, der mit der Deformationsrate linear zunimmt und allgemein als Viskosität  $\eta$  bezeichnet wird. Für die Newtonschen Fluide ist die Viskosität ein konstanter Wert und ändert sich nicht in Abhängigkeit von  $\dot{\gamma}$ . Polymerschmelzen hingegen zeigen nur bei geringen Deformationsraten einen Newtonschen Bereich. Bei höheren Deformationsraten ist die Viskosität dann auch von der Deformationsrate abhängig. Dabei liegt ein kontinuierlicher Übergang vom Newtonschen Bereich in den sogenannten *strukturviskosen* Bereich vor.

Betrachtet man die Festkörper, so gilt bei geringen Deformationen der Hooksche Zusammenhang:

$$\tau = G \gamma. \quad (4.2)$$

In der obigen Gleichung bezeichnet  $\gamma$  die Scherdeformation bzw. Scherung und  $G$  nennt man den Schub- oder Torsionsmodul. Die Beziehung ist für polymere Festkörper gültig. Aus Torsionsversuchen an Drähten und auch Polymerfäden wurde bereits früh deutlich, dass für Polymere ein zeitabhängiges Verhalten bezüglich der Torsion vorliegt. Daraus ließ sich ableiten, dass Polymere weder ein rein viskoses Verhalten zeigen, wie die Newtonschen Flüssigkeiten, noch ein rein elastisches, wie die Hookschen Festkörper. Stets waren beide Anteile stärker oder schwächer ausgeprägt. Polymere sind somit viskoelastisch. Für viskoelastische Materialien zeigte sich, dass besonders die Zeit der Beanspruchung wichtig ist. Wesentlich ist dabei, dass viskoelastische Materialien eine Nachwirkung aus Beanspruchungen vorangegangener Zeiten zeigen. Formal wurde dieser Zusammenhang von Boltzmann im Jahre 1876 erfasst und ist als Boltzmannsches Superpositionsprinzip bekannt [Boltzmann 1876]:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t')\dot{\gamma}(t')dt'. \quad (4.3)$$

Hierin wird  $G(t-t')$  nun als Relaxationsmodul bezeichnet,  $\dot{\gamma}(t')$  ist die Scherrate,  $t$  die aktuelle Zeit und  $t'$  die bereits vergangene Zeit. Mit der Gleichung (4.3) wird der Bereich der *linearen Viskoelastizität* beschrieben, der vorliegt, solange  $\tau \propto \gamma$

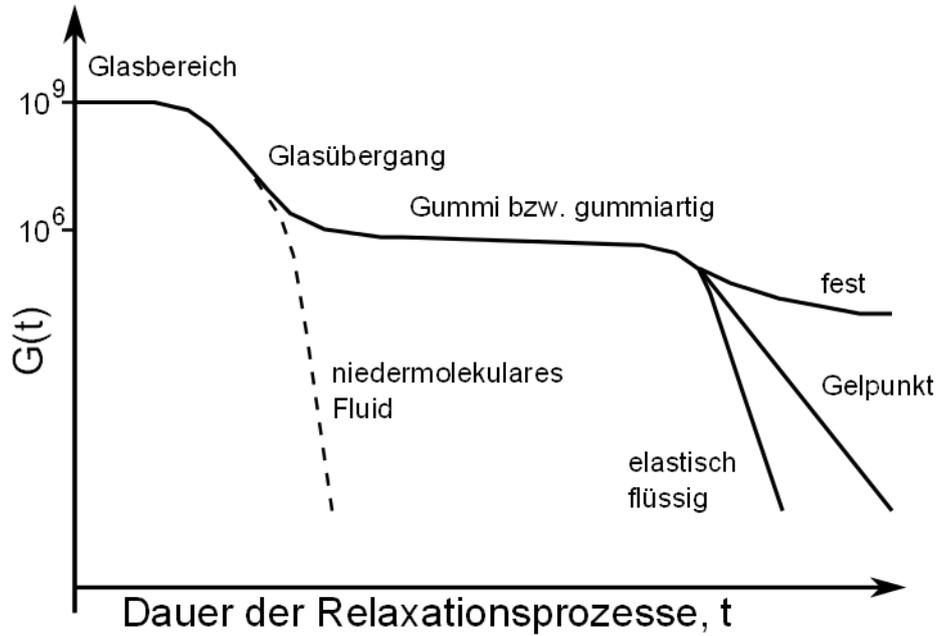


Abbildung 4.1: Schematischer Verlauf des Relaxationsmodul über der Dauer der Relaxationsprozesse [Winter 2011].

ist. Messungen in diesem Bereich erfolgen dann, bezogen auf die innere Struktur der Probe, zerstörungsfrei. Über den Relaxationsmodul lassen sich nun auch andere rheologische Größen ausdrücken [Ferry 1980]. So gilt für die Viskosität im Newtonschen Bereich

$$\eta_0 = \int_0^{\infty} G(t) dt \quad (4.4)$$

und für den ersten Normalspannungskoeffizienten in diesem Bereich

$$\Psi_{1,0} = 2 \int_0^{\infty} G(t) t dt. \quad (4.5)$$

Der gesamte linear-viskoelastische Bereich lässt sich somit allein über den (linear-viskoelastischen) Relaxationsmodul beschreiben, der eine materialspezifische Größe ist und unabhängig von der verwendeten Messmethode ist. In Abbildung 4.1 ist schematisch der Zeitverlauf von  $G(t)$  für einen viskoelastischen Stoff gezeigt.

In den nachfolgenden Untersuchungen der vorliegenden Arbeit werden zum einen Daten des Newtonschen Bereichs ausgewertet und zum anderen Messkurven, die

mittels der Messmethode der oszillatorischen Schwingung ermittelt wurden, zur Auswertung herangezogen. Für die Untersuchungen zum Gleiten im Newtonschen Bereich ist die Auftragung der Viskosität über der Schubspannung wichtig. Es ist hierbei nicht nötig, die Viskositätswerte über den Relaxationsmodul zu beschreiben. Vielmehr ist es messtechnisch einfacher, die Viskosität über Gleichung (4.1) zu ermitteln. Im nachfolgenden Abschnitt wird dies noch ausführlicher betrachtet. Aus den oszillatorischen Messungen lassen sich unter anderem Aussagen über die Normalspannung treffen. Näheres dazu findet sich im Abschnitt 4.4. An dieser Stelle sei der Vollständigkeit halber noch folgende Grundlage bezüglich der oszillatorischen Messungen erwähnt. Wird im Rheometer die Probe mit einer sinusförmigen Deformation der Kreisfrequenz  $\omega$  und der Amplitude  $\gamma_0$  beaufschlagt, so ergibt sich ein zeitabhängiger Deformationsverlauf [Ferry 1980]:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t). \quad (4.6)$$

Abgeleitet nach  $t$  folgt:

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos(\omega t). \quad (4.7)$$

Setzt man diese Ableitung in Gleichung (4.3) ein und substituiert  $s = t - t'$  so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \tau(t) &= \int_0^\infty G(s) \omega \gamma_0 \cos[\omega(t-s)] ds \\ &= \gamma_0 \left[ \omega \int_0^\infty G(s) \sin(\omega s) ds \right] \sin(\omega t) + \gamma_0 \left[ \omega \int_0^\infty G(s) \cos(\omega s) ds \right] \cos(\omega t). \end{aligned} \quad (4.8)$$

Die Größen in den Klammern bezeichnen Funktionen, die nur von  $\omega$  abhängen, nicht aber von der verstrichenen Zeit. Die beiden Terme werden allgemein als Speichermodul  $G'(\omega)$  und Verlustmodul  $G''(\omega)$  bezeichnet und man schreibt:

$$\tau(t) = \gamma_0 [G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)]. \quad (4.9)$$

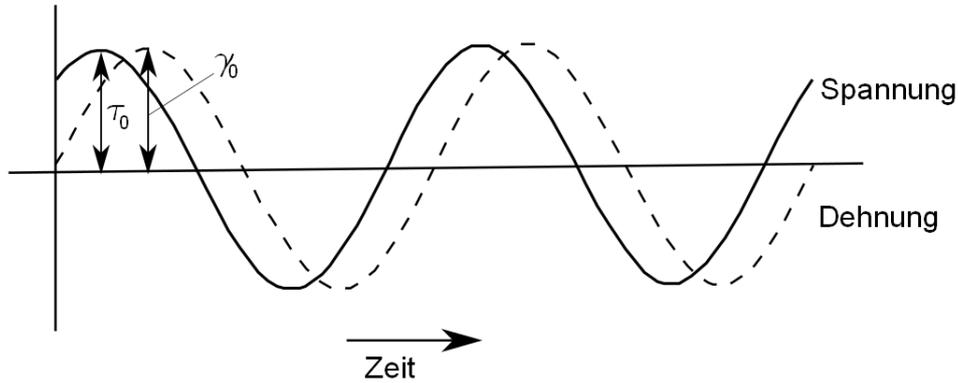


Abbildung 4.2: Prinzipieller Verlauf der Dehnung und nacheilenden Spannung in einem Oszillationsexperiment [Ferry 1980].

Um messtechnisch die Moduln ermitteln zu können, ist ein zusätzlicher Ansatz nötig. Die Abbildung 4.2 zeigt prinzipiell die Verläufe von oszillierender Deformation nach Gleichung (4.6) und der für eine viskoelastische Probe nacheilenden Spannung mit der Amplitude  $\tau_0$ . Die Kurven sind dabei um den Phasenwinkel  $\delta(\omega)$  verschoben. Für die Spannung gilt dann:

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta). \quad (4.10)$$

Vergleicht man die Gleichungen (4.9) und (4.10) so findet man:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (4.11)$$

und

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta). \quad (4.12)$$

Bei vorgegebener Kreisfrequenz  $\omega$  und Deformationsamplitude  $\gamma_0$  können messtechnisch  $\tau_0$  und  $\delta$  bestimmt und somit die Moduln berechnet werden.

Um anschaulich einen besseren Zugang für das Verständnis des viskoelastischen Verhaltens zu erhalten, kann man sich ein mechanisches Ersatzschaubild ableiten. Für die Beschreibung von Polymerschmelzen werden dabei die mechanischen Elemente einer Feder und eines Dämpfers kombiniert. Eine Reihenschaltung einer Feder und eines Dämpfers bezeichnet man dabei als Maxwell-Element. Zur Beschreibung

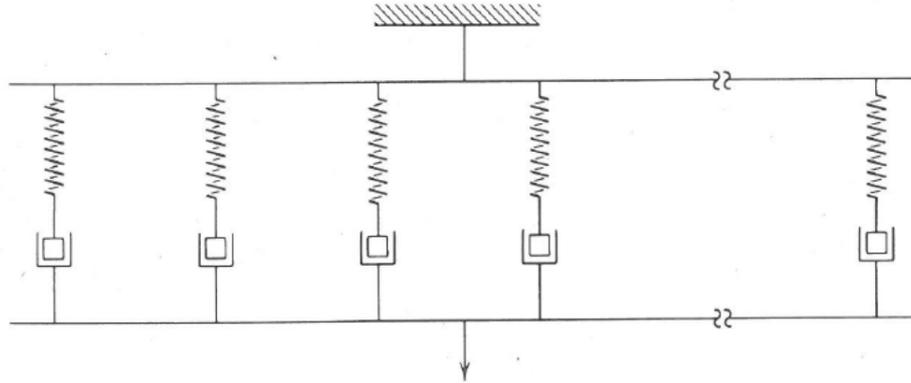


Abbildung 4.3: Reihenschaltung von Maxwell-Elementen zur Beschreibung der Viskoelastizität und deren Relaxation [Ferry 1980].

einer Polymerschmelze schaltet man  $n$  Maxwell-Elemente parallel, siehe Abbildung 4.3. Aus jedem Maxwell-Element folgt dann eine spezifische Relaxationszeit  $\lambda_i$  und ein dazugehöriger Relaxationsmodul  $g_i$ . Die Summe aus allen Elementen führt dann zur resultierenden Gesamtgröße wie dem Relaxationsmodul:

$$G(t) = \sum_{i=1}^n g_i e^{-t/\lambda_i}. \quad (4.13)$$

Die  $n$  Größen für  $g_i$  und  $\lambda_i$  geben das Relaxationsspektrum an. In der Abbildung 4.4 ist dies schematisch gezeigt. Ebenso kann der Speicher- und Verlustmodul über das Spektrum beschrieben werden:

$$G'(\omega) = G_\infty + \sum_{i=1}^n g_i \left( \frac{\omega^2 \lambda_i^2}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \right) \quad (4.14)$$

und

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^n g_i \left( \frac{\omega \lambda_i}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \right). \quad (4.15)$$

Dabei bezeichnet  $G_\infty$  den Gleichgewichtswert des Moduls, für den gilt:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G(t) = G_\infty. \quad (4.16)$$

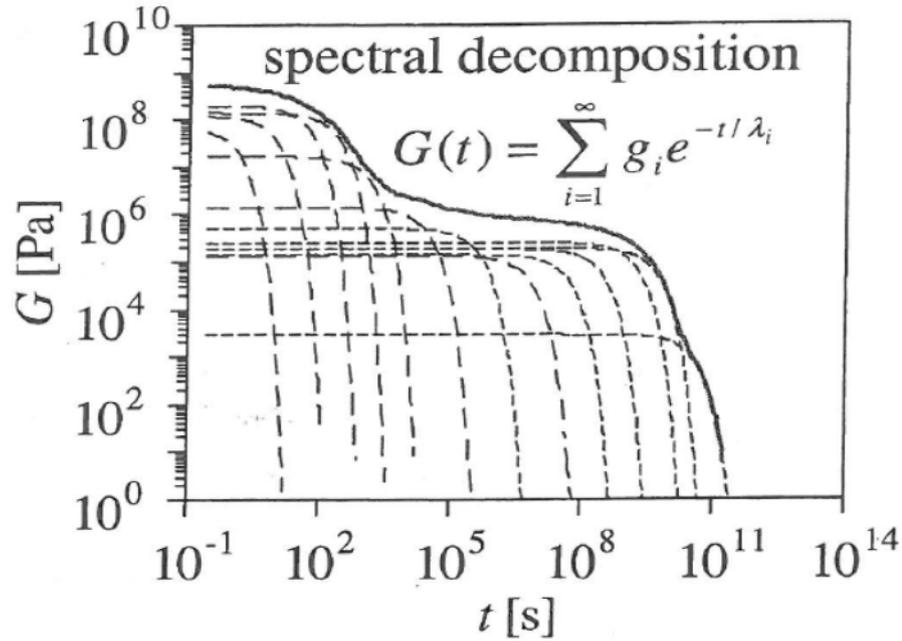


Abbildung 4.4: Prinzip der spektralen Zerlegung des Relaxationsmoduls in  $i$  Summanden [Winter 2011].

Abschließend sei noch kurz auf die Ausprägung von Normalspannungen eingegangen. Über Gleichung (4.5) wurde bereits formuliert, wie sich der erste Normalspannungskoeffizient aus dem Relaxationsmodul ergibt. Da der Relaxationsmodul eine materialspezifische Größe ist, folgt daraus, dass auch die Normalspannungen je nach Material unterschiedlich ausgeprägt sind. Normalspannungen sind allgemein eine Folge der auf einen viskoelastischen oder elastischen Körper aufgetragenen Deformation. Selbst in einfacher Scherung liegen daher Normalspannungen im Körper vor. Die Abbildung 4.5 zeigt an einem Volumenelement unter Scherung die dazugehörigen Normalspannungen. Es gelten dabei die folgenden Beziehungen:

- Erste Normalspannungsdifferenz

$$N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy} \quad (4.17)$$

- Erster Normalspannungskoeffizient

$$\Psi_1 = \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} \quad (4.18)$$

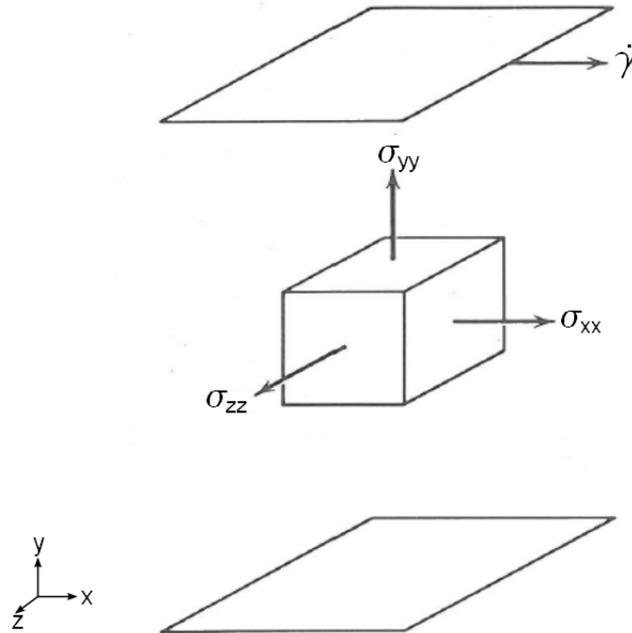


Abbildung 4.5: Normalspannungen bei einfacher Scherung [Ferry 1980]

- Zweite Normalspannungsdifferenz

$$N_2 = \sigma_{yy} - \sigma_{zz} \quad (4.19)$$

- Zweiter Normalspannungskoeffizient

$$\Psi_2 = \frac{N_2}{\dot{\gamma}^2}. \quad (4.20)$$

Messtechnisch ist es aus physikalischen Gründen nicht möglich, die einzelnen Spannungskomponenten  $\sigma_{ii}$  zu bestimmen. Dennoch kann im Rheometer eine Normalkraft  $F_N$  gemessen werden, die auf die obere Platte wirkt und aus der die Normalspannungsdifferenzen abgeleitet werden können. Während jedoch im Messsystem Platte-Platte die beiden Normalspannungsdifferenzen nur gekoppelt zu bestimmen sind, kann  $N_1$  im Kegel-Platte System direkt bestimmt werden. Es gilt [Macosko 1994]:

$$N_1 = \frac{2F_N}{\pi R^2}. \quad (4.21)$$

Allgemein bekannt ist, dass die erste Normalspannungsdifferenz wesentlich größer ist als die zweite und daher hauptsächlich betrachtet wird. Erst bei hohen Scherraten kann die zweite Normalspannungsdifferenz zusätzlich die Strömung beeinflussen, wobei die zuverlässige Messung in diesen Bereichen sehr schwierig ist. Qualitativ ist anzunehmen, dass die zweite Normalspannungsdifferenz in etwa 10 bis 20% der ersten Normalspannungsdifferenz entspricht und ein negatives Vorzeichen besitzt.

## 4.2 Wandgleiten im Rheometer

Für die Analyse der Gleitgeschwindigkeiten zwischen Polyethylen und den thermoplastischen Elastomeren ist es eine Grundvoraussetzung, dass die Schichtproben während der Messung an den anliegenden Platten haften. Für Polyethylen wird erfahrungsgemäß Wandhaftung angenommen, für die thermoplastischen Elastomere kann im Vorfeld keine Aussage gemacht werden. Um die Geschwindigkeit des etwaigen Wandgleitens einer Probe berechnen zu können, geben Yoshimura und Prud'homme (1988) eine einfache Methode an, mit der neben der Wandgleitgeschwindigkeit auch eine Korrektur der Viskosität vorgenommen werden kann. Die Methode beruht darauf, dass in der Messanordnung Platte-Platte zwei Messungen in Rotation bei unterschiedlichen Spaltweiten miteinander verglichen werden. Für die jeweiligen Messpunkte wird die Scherrate  $\dot{\gamma}$  vorgegeben und das Drehmoment  $M$  gemessen, das zur Aufprägung der Scherrate auf die Probe nötig ist, siehe Abbildung 4.6.

Nach Yoshimura und Prud'homme (1988) ergibt sich die Geschwindigkeit der oberen Platte durch:

$$\Omega r = H\dot{\gamma}(\tau_{z\theta}) + 2u_{slip}(\tau_{z\theta}). \quad (4.22)$$

Hierbei gibt  $\Omega$  die Winkelgeschwindigkeit,  $r$  den Radius mit  $0 \leq r \leq R$ ,  $H$  die Spaltweite,  $\dot{\gamma}$  die Scherrate und  $u_{slip}$  die Gleitgeschwindigkeit an. Die Abbildung 4.7 zeigt dies noch einmal grafisch.

Aufgrund des Wandgleitens wirkt im Messspalt die scheinbare (*apparent*) Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_{app}$ :

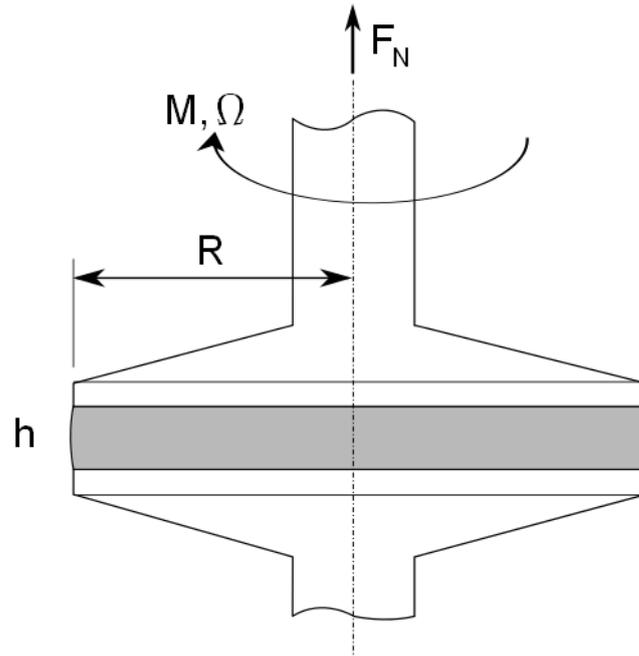


Abbildung 4.6: Prinzipskizze des Platte-Platte Messsystems und Angabe der relevanten Größen.

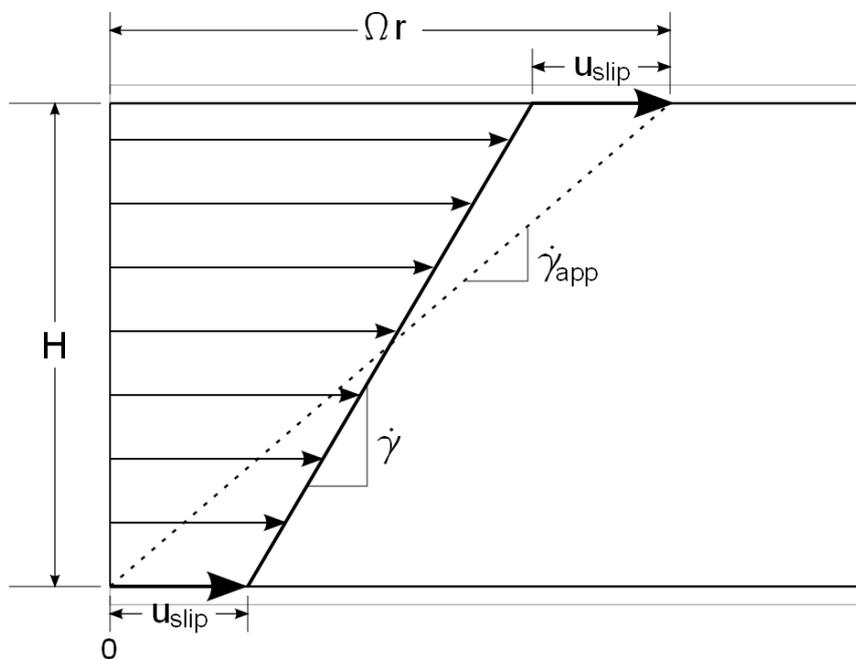


Abbildung 4.7: Geschwindigkeitsfeld an einer beliebigen radialen Position in der Messgeometrie Platte-Platte [Yoshimura and Prud'homme 1988].

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{\Omega r}{H}. \quad (4.23)$$

Eingesetzt in die Gleichung (4.22) ergibt sich:

$$\dot{\gamma}_{app} = \dot{\gamma}(\tau_{z\theta}) + \frac{2u_{slip}(\tau_{z\theta})}{H}. \quad (4.24)$$

Betrachtet man nun das Drehmoment  $M$ , das nötig ist, um die scheinbare Schergeschwindigkeit auf die Probe aufzuprägen, so erhält man:

$$M = 2\pi \int_0^R r^2 \tau_{z\theta} dr. \quad (4.25)$$

Führt man über die Gleichung (4.23) die scheinbare Schergeschwindigkeit als Integrationsvariable ein, ergibt sich:

$$M = \frac{2\pi R^3}{\dot{\gamma}_{appR}} \int_0^{\dot{\gamma}_{appR}} \dot{\gamma}_{app}^2 \tau_{z\theta}(\dot{\gamma}_{app}) d\dot{\gamma}_{app}. \quad (4.26)$$

Hierbei bezeichnet  $\dot{\gamma}_{appR}$  die scheinbare Schergeschwindigkeit am Rand der Platte für  $r = R$ . Die Ableitung der obigen Gleichung nach  $\dot{\gamma}_{appR}$  ergibt dann die am Rand der Platte wirkende Schubspannung  $\tau_R$ :

$$\tau_R = \frac{M}{2\pi R^3} \left[ 3 + \frac{d\ln(M)}{d\ln(\dot{\gamma}_{appR})} \right]. \quad (4.27)$$

Handelt es sich bei der Probe um eine Newtonsche Flüssigkeit, so gilt:

$$\frac{d\ln(M)}{d\ln(\dot{\gamma}_{appR})} = 1. \quad (4.28)$$

Damit vereinfacht sich Gleichung (4.27) zu:

$$\tau_R = \frac{2M}{\pi R^3}. \quad (4.29)$$

Dem Konzept von Yoshimura und Prud'homme (1988) weiter folgend, wird  $\tau_R$  nun

als unabhängige Variable angesehen. Damit gilt für die scheinbaren Schergeschwindigkeiten der zwei Spaltweiten  $H_1$  und  $H_2$ :

$$\dot{\gamma}_{appR1} = \dot{\gamma}_{appR1}(\tau_R) \quad (4.30)$$

und

$$\dot{\gamma}_{appR2} = \dot{\gamma}_{appR2}(\tau_R). \quad (4.31)$$

Eingesetzt in die Gleichung (4.24) gibt dies:

$$\dot{\gamma}_{appR1}(\tau_R) = \dot{\gamma}_R(\tau_R) + \frac{2u_{slip}(\tau_R)}{H_1} \quad (4.32)$$

und

$$\dot{\gamma}_{appR2}(\tau_R) = \dot{\gamma}_R(\tau_R) + \frac{2u_{slip}(\tau_R)}{H_2}. \quad (4.33)$$

Wird nun angenommen, dass die Wandgleitgeschwindigkeit nur eine Funktion der Schubspannung ist und somit unabhängig von der Spaltweite, kann die wahre Schergeschwindigkeit aus den beiden obigen Gleichungen berechnet werden:

$$\dot{\gamma}_R(\tau_R) = \frac{H_1 \dot{\gamma}_{appR1}(\tau_R) - H_2 \dot{\gamma}_{appR2}(\tau_R)}{H_1 - H_2}. \quad (4.34)$$

Ebenso kann dann auch auf die Wandgleitgeschwindigkeit geschlossen werden:

$$u_{slip}(\tau_R) = \frac{\dot{\gamma}_{appR1}(\tau_R) - \dot{\gamma}_{appR2}(\tau_R)}{2 \left( \frac{1}{H_1} - \frac{1}{H_2} \right)}. \quad (4.35)$$

Zuletzt kann die wahre Viskosität berechnet werden. Über die Beziehung für Newtonsche Fluide

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (4.36)$$

ergibt sich

$$\eta_R(\dot{\gamma}_R) = \frac{\tau_R(H_1 - H_2)}{H_1\dot{\gamma}_{appR1}(\tau_R) - H_2\dot{\gamma}_{appR2}(\tau_R)}. \quad (4.37)$$

Die beschriebenen theoretischen Zusammenhänge bedeuten für die Praxis nun Folgendes: Es werden die Reinstoffe bei zwei unterschiedlichen Spaltweiten im Platte-Platte-Rheometer vermessen. Dazu werden Messpunkte bei unterschiedlichen Scherraten aufgenommen. Die dem Rheometer vorgegebenen Scherraten sind jeweils bezogen auf den Rand der Platte, also  $r = R$  bzw. es gilt  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{appR}$ . Vom Rheometer wird das Drehmoment  $M$  gemessen, das zur Aufprägung der Scherrate nötig ist, und daraus die Schubspannung nach Gleichung (4.29) berechnet. Da im Rahmen dieser Arbeit die Proben nur im Newtonschen Bereich untersucht werden, können die so berechneten Werte direkt verwendet werden. Eine Bestimmung von  $\tau_R$  nach Gleichung (4.27) ist somit nicht nötig. Anschließend werden die Werte für  $\tau_R$  über  $\dot{\gamma}_{appR}$  linear aufgetragen. An die Messpunkte einer Spaltweite wird ein Polynom angepasst, so dass letztlich für beide Messspalte die Werte für  $\dot{\gamma}_{appR}$  bei vorgegebenem  $\tau_R$  berechnet werden können. Somit können dann  $\dot{\gamma}_R(\tau_R)$ ,  $\eta(\dot{\gamma}_R)$  und  $u_{slip}(\tau_R)$  im Newtonschen Bereich nach den obigen Gleichungen bestimmt werden.

### 4.2.1 Experimentelle Bestimmung des Wandgleitens der Reinstoffe

Nach der im Abschnitt 4.2 beschriebenen Methode wurde das Wandgleiten der Reinstoffe bestimmt. In der Abbildung 4.8 sind für Polyethylen und die drei Elastollan-Typen die Verläufe der Scherrate über der Schubspannung für zwei Messspaltweiten gezeigt. Die Messgenauigkeit des Rheometers bezogen auf das Drehmoment liegt bei  $\Delta_M = \pm 0,2 \mu\text{m}$ , was einem Fehler von  $\delta_M = \pm 0,5 \%$  entspricht. Damit sind die ermittelten Unterschiede in den Kurvenverläufen der Abbildung 4.8 signifikant, da der Fehler deutlich kleiner als die Symbolgröße der Kurven ist. Die Messungen wurden im Newtonschen Bereich für Scherraten von  $\dot{\gamma}_{app} = 0,01 - 1 \text{ s}^{-1}$  durchgeführt. Die durchgezogenen Linien ergeben sich aus einer Anpassung der Messwerte an ein Polynom dritten Grades. Da die Messungen nur den Newtonschen Bereich überdecken, enthält das Polynom nur ungerade Potenzen, weil sich bei einem Richtungswechsel der aufprägten Schergeschwindigkeit, also einem Vorzeichenwechsel,

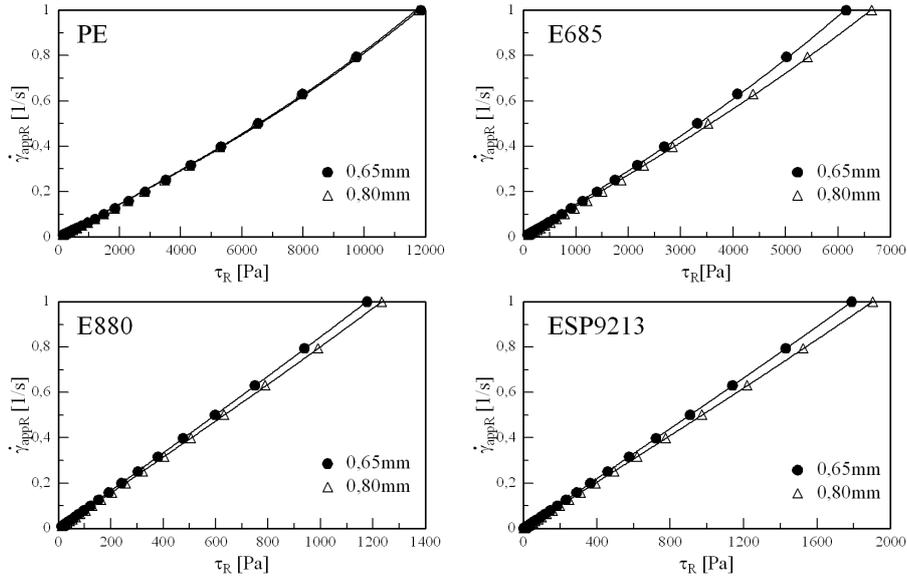


Abbildung 4.8: Scherrate  $\dot{\gamma}_{app}$  in Abhängigkeit der Schubspannung  $\tau_R$  gemessen im Platte-Platte Rheometer bei zwei Spaltweiten zur Bestimmung des Wandgleitens während der Messung.

auch die Richtung bzw. das Vorzeichen der Schubspannung ändern muss. Es gilt daher:

$$\dot{\gamma}_{appR}(\tau_R) = a_0 + a_1\tau_R + a_2\tau_R^3. \quad (4.38)$$

Für alle Anpassungen gilt  $a_0 = 0$ . Die Werte der anderen Koeffizienten sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Nach Gleichung (4.35) sind die Wandgleitgeschwindigkeiten im Messbereich für die vier gezeigten Materialien berechnet worden. Wie erwartet, besitzt PE Wandhaftung und damit ist  $u_{slip,PE} = 0$ . In der Abbildung 4.9 ist für die Elastollan-Typen der Verlauf von  $u_{slip}$  über der Schubspannung zu sehen. Aus der Abbildung geht hervor, dass für die thermoplastischen Elastomere (TPE) bereits im Newtonschen Bereich Wandgleiten vorliegt. Für die weiteren Untersuchungen zur Bestimmung der Gleitgeschwindigkeit zwischen PE und den TPE bedeutet dies, dass die Proben so geschichtet sein müssen, dass jeweils eine PE-Schicht an den Platten anliegt. Somit wird sichergestellt, dass nur das Gleiten der TPE im Kontakt zum PE gemessen wird und die Werte nicht durch Wandgleiten beeinflusst werden. Für die

Tabelle 4.1: Koeffizienten der Gleichung (4.38)

	Spaltweite [mm]	$a_1$ [1/Pas]	$a_2$ [1/Pa <sup>3</sup> s]
PE	0,65	$7,15 \cdot 10^{-5}$	$9,50 \cdot 10^{-14}$
	0,80	$7,25 \cdot 10^{-5}$	$9,63 \cdot 10^{-14}$
E685	0,65	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$5,11 \cdot 10^{-13}$
	0,80	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$3,48 \cdot 10^{-13}$
E880	0,65	$8,33 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^{-11}$
	0,80	$7,84 \cdot 10^{-4}$	$1,79 \cdot 10^{-11}$
ESP9213	0,65	$5,49 \cdot 10^{-4}$	$3,29 \cdot 10^{-12}$
	0,80	$5,10 \cdot 10^{-4}$	$4,44 \cdot 10^{-12}$

ganzheitliche Betrachtung der Wirkungsweise der thermoplastischen Elastomere als Additive zur Unterdrückung des *sharkskin*-Effektes ist es zusätzlich von Bedeutung zu wissen, dass bereits im Newtonschen Bereich ein ausgeprägtes Wandgleiten festzustellen ist. Betrachtet wird hierbei das Gleiten von TPE gegen die Edelstahlplatten des Messsystems. In die Abbildung eingetragen ist jeweils eine Gerade mit der Steigung eins. Es gilt somit:

$$u_{slip, TPE/Stahl} \propto \tau_R. \quad (4.39)$$

Für das thermoplastische Elastomer auf Silikonbasis (G140) kann kein Wandgleiten bestimmt werden. Dieses Material ändert seine Eigenschaften sehr schnell bei der Messtemperatur von  $T = 180 \text{ °C}$ . Nach Einlegen der Probe in den Ofen des Rheometers kann nach dem Aufschmelzen noch gut überstehendes Material abgestrichen werden. Am Ende der Messung, was in etwa einer zehnminütigen Temperatureinwirkung entspricht, ist das Material deutlich fester geworden und haftet stark an den Messplatten. Obwohl immer die gleiche Probenherstellung angewendet wurde, lassen sich die Messwerte für G140 nur mit einer Mittelwertabweichung von  $\delta = \pm 12 \%$  reproduzieren.

### 4.3 Gleiten in polymeren Grenzflächen

In dem Artikel von Zhao und Macosko (2002) wird sehr fundiert beschrieben, wie ein Gleiten in polymeren Grenzflächen messtechnisch bestimmt werden kann. Dazu sind

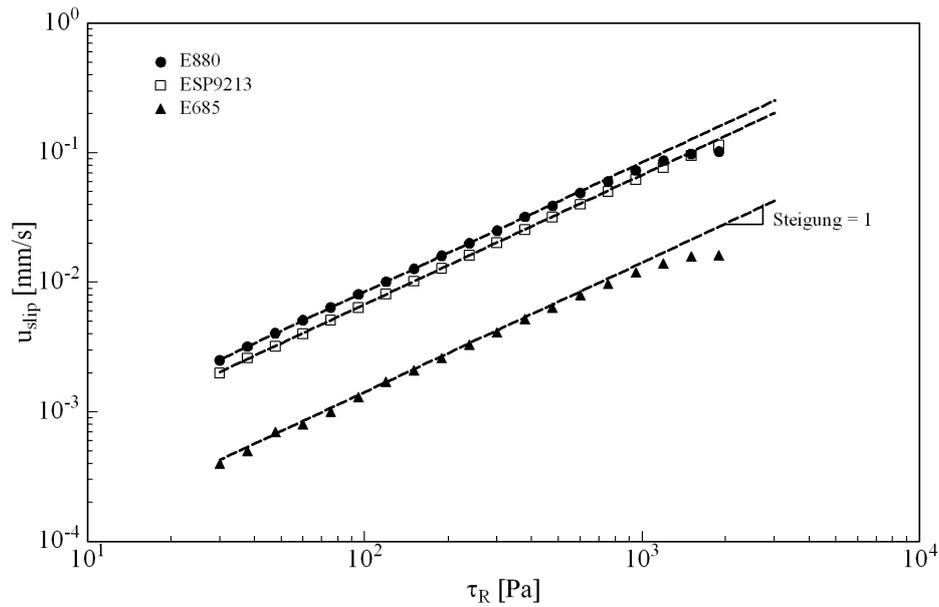


Abbildung 4.9: Vergleich der Wandgleitgeschwindigkeiten für drei Elastollan-Typen. Eingetragen ist jeweils noch eine Gerade mit der Steigung eins.

neben der Viskositätsbestimmung der Reinstoffe und Messungen an Schichtproben auch Berechnungen nötig, um eine Gleitgeschwindigkeit zu erhalten.

In der Abbildung 4.10 wird beispielhaft für drei Schichten dargestellt, wie sich die Verläufe von Schubspannung und Geschwindigkeit im Messspalt einstellen. Hierbei sei wiederholt erwähnt, dass sich die Profile im Platte-Platte Rheometer mit der radialen Position ändern. Messtechnisch wird im Rheometer unter anderem das Drehmoment  $M$  erfasst, das nötig ist, um der Probe im Messspalt die vorgegebenen Deformation aufzuprägen. Bezogen auf die Schubspannung bedeutet dies, dass sich das Drehmoment aus den jeweiligen Schubspannungsanteilen zwischen Plattenmittelpunkt und äußerem Radius  $R$  zusammensetzt. Es gilt die schon im vorherigen Abschnitt angegebene Beziehung:

$$M = 2\pi \int_0^R r^2 \tau_{z\theta} dr. \quad (4.40)$$

Daraus abgeleitet folgte:

$$\tau_R = \frac{M}{2\pi R^3} \left[ 3 + \frac{d \ln(M)}{d \ln(\dot{\gamma}_{appR})} \right]. \quad (4.41)$$

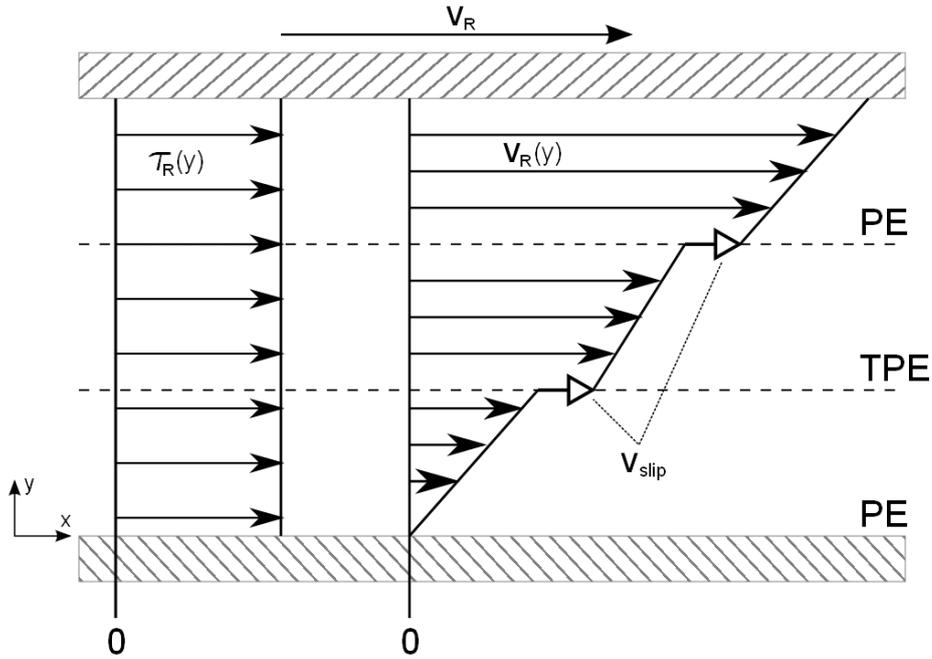


Abbildung 4.10: Schubspannungs- und Geschwindigkeitsprofil an der Position  $r = R$  einer dreischichtigen Probe im Platte-Platte-Messspalt. In den Grenzflächen liegt die Gleitgeschwindigkeit  $V_{slip}$  vor [Zhao and Macosko 2002].

Die weiteren Betrachtungen werden, wie für die Platte-Platte-Geometrie üblich, nur auf die Schubspannung am Rand bezogen. Vereinfachend wird angenommen:

$$\tau = \frac{2M}{\pi R^3}. \quad (4.42)$$

Der Korrekturterm aus Gleichung (4.28) kann dabei vernachlässigt werden, da die Messungen zum einen nicht weit über den Newtonschen Bereich hinausgehen sollen und zum anderen die korrigierte (wahre) Schubspannung am Rand für eine strukturviskose Flüssigkeit nicht stark vom Newtonschen Wert abweichen kann, da die doppelt-logarithmische Ableitung in Gleichung (4.41) stets zwischen 0 und 1 sein muss [Schwarzel 1990]; es gilt:

$$\frac{3}{4}\tau \leq \tau_R \leq \tau. \quad (4.43)$$

Das Auftreten einer Gleitgeschwindigkeit in den polymeren Grenzflächen wird da-

mit begründet, dass sich, im Vergleich zu den Kernbereichen der jeweiligen Schichten, in der Phasengrenze nur wenige *entanglements* zwischen den Polymeren ausbilden. Bei nicht-mischbaren Polymeren wie Polyethylen (PE) und thermoplastischem Elastomer (TPE) ist dies besonders ausgeprägt. Makroskopisch betrachtet ist die Phasengrenze somit eine Schicht, in der ein geringer Widerstand gegen Fließen vorliegt. Anders ausgedrückt heißt das, dass die Phasengrenzfläche eine deutlich niedrigere Viskosität besitzt, als sie in den Kernbereichen der Schichten vorliegt. Ausgehend von Abbildung 4.7 wird während einer Messung im Rheometer nur die scheinbare Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_{app}$  vorgegeben. Wie in Abschnitt 4.2.1 gezeigt, liegt für die äußeren PE-Schichten Wandhaftung vor. Damit gilt nach Gleichung (4.23):

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{\Omega R}{H} = \frac{V}{H}. \quad (4.44)$$

Hierin bezeichnet  $V$  die Geschwindigkeit der bewegten Platte. Die aufgeprägte Geschwindigkeit führt nach Abbildung 4.10 zu einem unterschiedlich starken Geschwindigkeitsgradienten in den Schichten, der aber in jeder Schicht einer Materialart gleich ist und ruft die gleichbleibende Gleitgeschwindigkeitsdifferenz  $\Delta V_I$  in den Grenzflächen hervor. Die über den gesamten Messspalt betrachtete Geschwindigkeitsdifferenz  $\Delta V$  setzt sich schließlich aus diesen Anteilen zusammen. Für  $i$ -Schichten PE und  $j$ -Schichten TPE, also insgesamt  $n = i + j$  Schichten und damit  $(n - 1)$  Grenzflächen, gilt demnach:

$$\Delta V = \sum_i \Delta V_{i,PE} + \sum_j \Delta V_{j,TPE} + (n - 1)\Delta V_I. \quad (4.45)$$

Für die rheologischen Untersuchungen werden Schichtproben mit konstanter Schichtdicke ( $h_x$ ) je Materialart verwendet. Damit wirkt in jeder Schicht die gleiche Scherrate:

$$\dot{\gamma}_{PE} = \frac{\Delta V_{PE}}{h_{PE}} \quad \text{bzw.} \quad \dot{\gamma}_{TPE} = \frac{\Delta V_{TPE}}{h_{TPE}}. \quad (4.46)$$

Wird nach Gleichung (4.44) der gesamte Messspalt betrachtet, ergibt sich:

$$\dot{\gamma}_{app} = \dot{\gamma}_{i,PE} \left( \frac{\sum_i h_{i,PE}}{H} \right) + \dot{\gamma}_{j,TPE} \left( \frac{\sum_j h_{j,TPE}}{H} \right) + \frac{n-1}{H} \Delta V_I. \quad (4.47)$$

Mit Hilfe der Definition der Viskosität

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (4.48)$$

und der Tatsache, dass, wie in Abbildung 4.10 verdeutlicht, die Schergeschwindigkeit über den Messspalt konstant ist, kann die Gleichung (4.47) in eine Beziehung zwischen der Schubspannung und den Viskositäten der Reinstoffe und der scheinbaren Viskosität  $\eta_{app}$  der Schichtprobe umgeformt werden. Es gilt dann:

$$\tau = \frac{(n-1)/H}{\frac{1}{\eta_{app}(\tau)} - \left[ \frac{1}{\eta_{PE}(\tau)} \left( \frac{\sum_i h_{i,PE}}{H} \right) + \frac{1}{\eta_{TPE}(\tau)} \left( \frac{\sum_j h_{j,TPE}}{H} \right) \right]} \Delta V_I. \quad (4.49)$$

In einem späteren Artikel ebenfalls aus der Arbeitsgruppe von Macosko [Lee et al. 2009] wird noch eine formale Vereinfachung eingeführt. Die Terme mit den, auf die gesamte Höhe  $H$  bezogenen, summierten Schichtdicken sind, da es sich um ebene Schichten handelt, gleich dem Volumenanteil  $\phi_x$  des jeweiligen Polymers im Messspalt. Somit handelt es sich bei der Klammer im Nenner der obigen Gleichung um eine Mischungsregel. Berechnet wird damit, welche Viskosität sich einstellen würde, wenn es kein Gleiten in den Grenzflächen geben würde. Der Wert wird als mittlere Viskosität ohne Gleiten bezeichnet,  $\eta_{av,no\ slip}$ . Es gilt:

$$\frac{1}{\eta_{av,no\ slip}(\tau)} = \phi_{PE} \frac{1}{\eta_{PE}(\tau)} + \phi_{TPE} \frac{1}{\eta_{TPE}(\tau)}. \quad (4.50)$$

Außerdem ist:

$$\phi_{PE} + \phi_{TPE} = 1. \quad (4.51)$$

Aus Gleichung (4.49) folgt zusammen mit Gleichung (4.50) und unter der Betrachtung, dass sich in jeder Grenzfläche die gleiche Gleitgeschwindigkeit einstellt ( $\Delta V_I = V_{slip}$ ):

$$V_{slip}(\tau) = \frac{\tau H}{n-1} \left( \frac{1}{\eta_{app}(\tau)} - \frac{1}{\eta_{av,no\ slip}(\tau)} \right). \quad (4.52)$$

Ergänzend sei noch erwähnt, dass in der Arbeitsgruppe von Macosko in den Untersuchungen jeweils verschiedene Messmethoden verglichen wurden. Lee et al. (2009) zeigen, dass sich nach der obigen Betrachtung und einer entsprechenden Ableitung für ein *sliding plate* Rheometer die gleichen Werte für die Gleitgeschwindigkeit ergeben. Der Fehler, der aus der nur auf den Plattenrand bezogenen Herleitung entsteht, scheint somit vernachlässigbar zu sein.

Für die praktischen rheologischen Untersuchungen bedeuten die oben beschriebenen Zusammenhänge nun Folgendes: Zur Berechnung der Gleitgeschwindigkeit  $V_{slip}(\tau)$  werden die Viskositätsdaten der Reinstoffe benötigt und die scheinbare Viskosität der Schichtprobe. Da die Gleitgeschwindigkeit eine Funktion der Schubspannung ist, werden Messpunkte bei vorgegebenen Schubspannungswerten aufgenommen. Es müssen zwangsläufig die gleichen Vorgaben bei der Messung der jeweiligen Reinstoffe wie auch bei der Schichtprobe gemacht werden. Bevor die Schichtproben im Rheometer aufgeschmolzen werden, wird die Dicke der einzelnen Schichten gemessen und somit der Volumenanteil bestimmt. Die aufgeschmolzene Schichtprobe wird anschließend auf den vorgegebenen Messspalt komprimiert. Angenommen wird dabei, dass überschüssiges Material gleichmäßig aus den Schichten nach außen gedrückt wird, so dass sich die Probe im Messspalt immer noch aus den zuvor bestimmten Volumenanteilen zusammensetzt. Das überschüssige Material wird abgestrichen. Liegen alle Messdaten vor, so werden sie punktweise in die obige Gleichung eingesetzt und  $V_{slip}(\tau)$  wird berechnet.

### 4.3.1 Experimentelle Bestimmung des Gleitens in polymeren Grenzflächen

Nach den Ausführungen im vorangegangenen Abschnitt wird die Gleitgeschwindigkeit in der Grenzfläche zwischen PE und den verschiedenen TPE bestimmt. Die Messungen an dreilagigen Proben werden im Platte-Platte Rheometer durchgeführt. Der Messbereich wird zu kleinen Schergeschwindigkeiten hin begrenzt durch die Empfindlichkeit des Rheometers und nach oben durch die eintretende Spaltentleerung. Der gewählte Messbereich liegt bei  $\tau = 30 - 3000$  Pa. In der Abbildung 4.11 sind zunächst die Viskositäten der Reinstoffe gezeigt. Zusätzlich zu den bereits

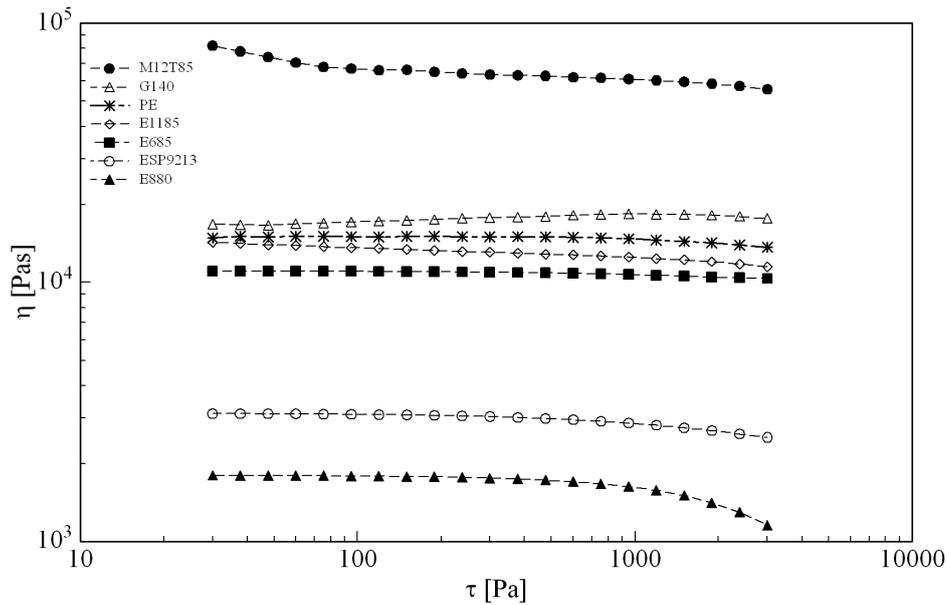


Abbildung 4.11: Vergleich der Viskositäten der Reinstoffe.

erwähnten Materialien wurden noch die Stoffe E1185, ein weitere Elastollan-Typ auf Polyetherbasis, und M12T85, ein hochviskoses TPE auf Polyesterbasis der Firma Merquinsa, mit in die Untersuchung einbezogen. Somit liegen sechs Materialpaarungen zwischen PE und TPE vor, wobei ein sehr weiter Bereich der Viskositätsverhältnisse betrachtet wird.

Die Abbildung 4.12 zeigt die Viskositätsverläufe für die Materialpaarung PE/E685. Aus den Volumenanteilen und den Reinstoffviskositäten wird nach Gleichung (4.50) die theoretische Viskosität ohne Gleiten berechnet ( $\eta_{av, no\ slip}$ ). Im Gegensatz zu den Proben, die in der Literatur beschrieben sind (z. B. Polypropylen gepaart mit Polyamid [Zhao and Macosko 2002]), ist das Gleiten zwischen PE und TPE so stark, dass die verwendeten drei Schichten und damit zwei wirksame Grenzflächen ausreichen, um eine deutlich niedrigere Viskosität im Vergleich zu den Werten ohne Gleiten zu erhalten.

In der Abbildung 4.13 und 4.14 sind die entsprechenden Verläufe für die Materialpaarung PE/E1185 bzw. PE/G140 dargestellt. Die weiteren Diagramme der anderen Materialpaarungen finden sich im Anhang. Aus den hier gezeigten Abbildungen geht der Einfluss des Gleitens eindeutig hervor. Unabhängig davon, ob die Viskosität des TPE ober- oder unterhalb des PE liegt, wurden aus den Messungen der Schichtproben immer Kurven erhalten, die deutlich unterhalb der errechneten

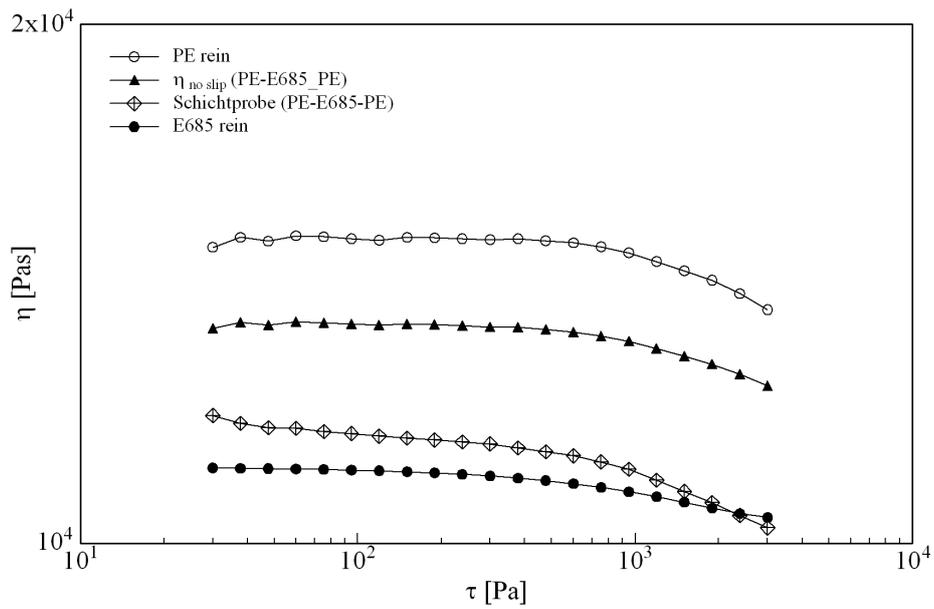


Abbildung 4.12: Darstellung der Viskositäten der Reinstoffe, der berechneten Viskosität ohne Gleiten ( $\eta_{no\ slip}$ ) und der scheinbaren Viskosität der Schichtprobe am Beispiel der Materialpaarung PE/E685.

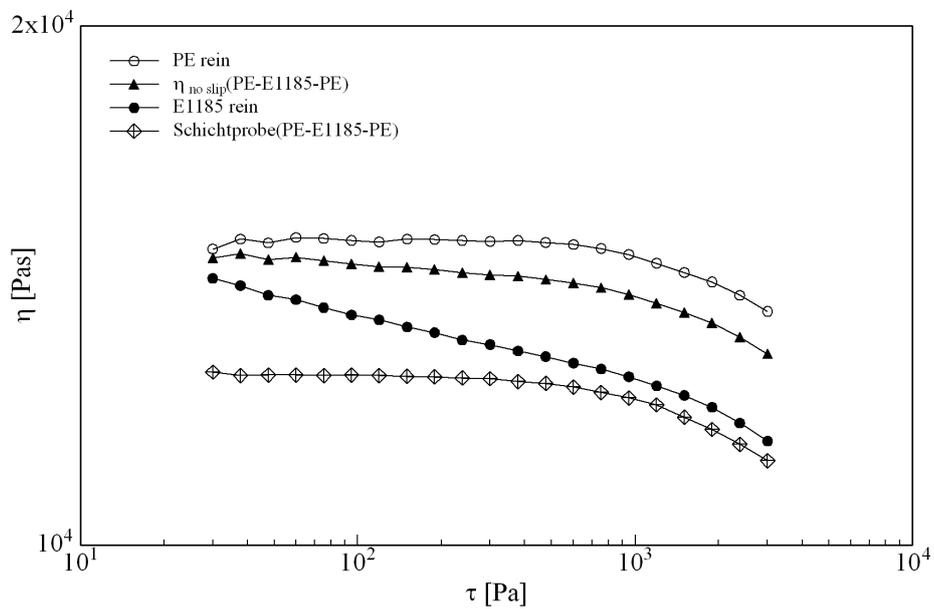


Abbildung 4.13: Darstellung der Viskositäten der Reinstoffe, der berechneten Viskosität ohne Gleiten ( $\eta_{no\ slip}$ ) und der scheinbaren Viskosität der Schichtprobe am Beispiel der Materialpaarung PE/E1185.

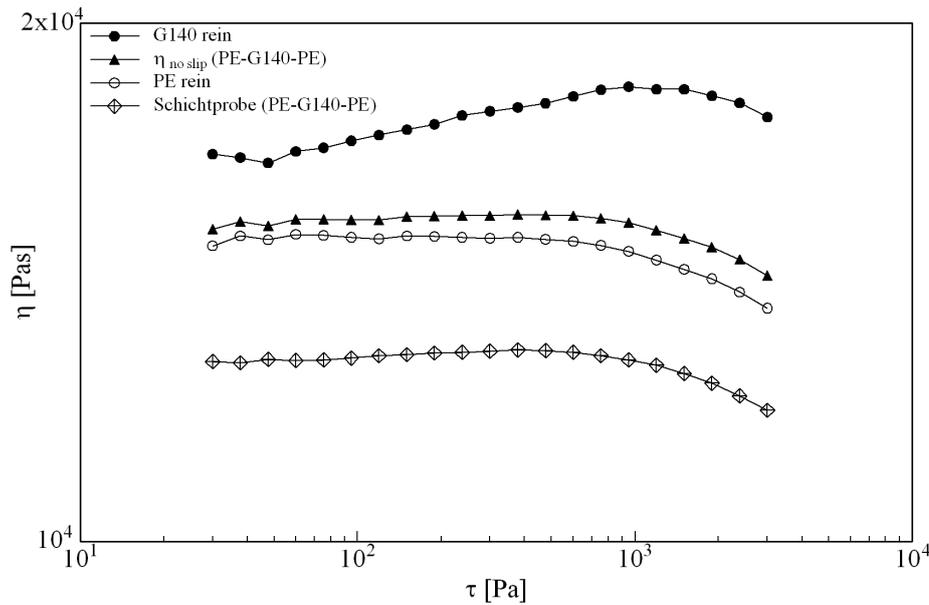


Abbildung 4.14: Darstellung der Viskositäten der Reinstoffe, der berechneten Viskosität ohne Gleiten ( $\eta_{no\ slip}$ ) und der scheinbaren Viskosität der Schichtprobe am Beispiel der Materialpaarung PE/G140.

Viskositätskurve ohne Gleiten liegen. Jetzt interessiert vor allem, ob die daraus resultierenden Gleitgeschwindigkeiten sich in einer Art und Weise unterscheiden, dass die Unterschiede in Zusammenhang mit der Reinstoffviskosität gebracht werden können. Immerhin folgt aus der Arbeit von Müller (2009), dass das G140 besonders gut als Additiv geeignet ist, während z. B. das E880 nicht besonders tauglich ist.

Für die einzelnen Messpunkte ist nun die Gleitgeschwindigkeit  $V_{slip}(\tau)$  nach Gleichung (4.52) berechnet worden. Die Ergebnisse sind zur besseren Übersicht in den Abbildungen 4.15, 4.16 und 4.17 dargestellt. Der Vergleich zwischen E685 und G140, den beiden TPE, die als Additiv sehr geeignet sind, zeigt interessanterweise, dass die Gleitgeschwindigkeit zum PE für das E685 höher liegt als für das G140, obwohl dieses zuvor als effektivstes Additiv beschrieben wurde. Der weitere Vergleich der unterschiedlichen Elastollan-Typen ergibt weiterhin, dass auch die ungeeigneten Typen wie E880 und ESP921 eine Gleitgeschwindigkeit in der gleichen Größenordnung wie E685 und G140 haben. Die abflachenden Kurven für die Paarungen mit E880 und ESP9213 sind durch die zunehmende Spaltentleerung dieser niedrigviskosen Schichten zu erklären. Es lässt sich also feststellen, dass die Wirkung der TPE zur Unterdrückung des *sharkskin*-Effekts nicht auf deutlich unterschiedliche Gleitge-

schwindigkeiten in der Phasengrenzfläche zurückzuführen sind. In der Abbildung 4.17 ist schließlich noch die Gleitgeschwindigkeit für das TPE M12T85 aufgetragen. Obwohl dieses TPE, wie aus Abbildung 4.11 hervorgeht, eine besonders hohe Viskosität besitzt, ist die ausgeprägte Gleitgeschwindigkeit nahezu gleich groß wie die des E1185. Ein Einfluss der Viskosität des TPE bezogen auf die Gleitgeschwindigkeit in der polymeren Grenzfläche ist somit nicht gegeben. Die im Abschnitt 3.4 belegte Nicht-Mischbarkeit von PE und TPE ist also bei allen Paarungen in gleicher Weise ausgeprägt, so dass sich in der Phasengrenzfläche quasi die gleiche niedrige Anzahl von *entanglements* bildet, was zu einer sehr ähnlichen niedrigen Viskosität in der Grenzfläche und damit einer ähnlichen Gleitgeschwindigkeit führt. In die beschriebenen Diagramme ist jeweils die Steigung mit eingetragen. Auch hierin zeigt sich die gleichartige Ausprägung der Gleitgeschwindigkeit, da alle Verläufe annähernd die Steigung  $m_{PE/TPE} = 1$  besitzen. Es gilt demnach wie schon in Abschnitt 4.2.1 zwischen TPE und Edelstahl ermittelt:

$$V_{slip, PE/TPE} \propto \tau. \quad (4.53)$$

Im Vergleich dazu geben Lee et al. (2009) in ihrer Arbeit für die Materialpaarung Polypropylen (PP) / Polystyrol (PS) eine Steigung von  $m_{PP/PS} = 3$  und für PE / Fluorpolymer (FP) eine Steigung von  $m_{PE/FP} = 6,2$  an. Die Gleitgeschwindigkeiten können jedoch erst ab einer Schichtanzahl von  $n \geq 20$  bestimmt werden. Außerdem beginnt das Gleiten für die Paarung PP/PS erst ab einer Schubspannung von  $\tau \approx 3000$  Pa und für PE/FP ab  $\tau \approx 10000$  Pa. Die TPE hingegen zeigen ausgeprägtes Gleiten bereits ab  $\tau = 30$  Pa.

In Zusammenhang mit Abschnitt 4.2, in dem die Gleitgeschwindigkeit an den Platten des Messsystems im Rheometer betrachtet wurde, zeigt die Abbildung 4.18 den Vergleich zwischen den Gleitgeschwindigkeiten bezüglich Stahl und PE für drei Elatollan-Typen. Dabei fällt auf, dass die niedrigviskosen Typen E880 und ESP9213 besser auf Stahl gleiten, als das E685. Die Gleitgeschwindigkeiten in der Grenzfläche zum PE sind hingegen von vergleichbarer Größenordnung. Daraus folgt, dass die Typen E880 und ESP9213 schneller an der Düsenwand abgleiten, als das E685.

Die durchgeführten Messungen sind durch die einsetzende Spaltentleerung im oberen Scherratenbereich limitiert. Für einen qualitativen Vergleich bezüglich der Ergebnisse von Müller (2009) sind die Messkurven auf einen Schubspannungswert von  $\tau = 0,4$  MPa extrapoliert worden und den Werten aus Tabelle 3.3 in der Tabelle

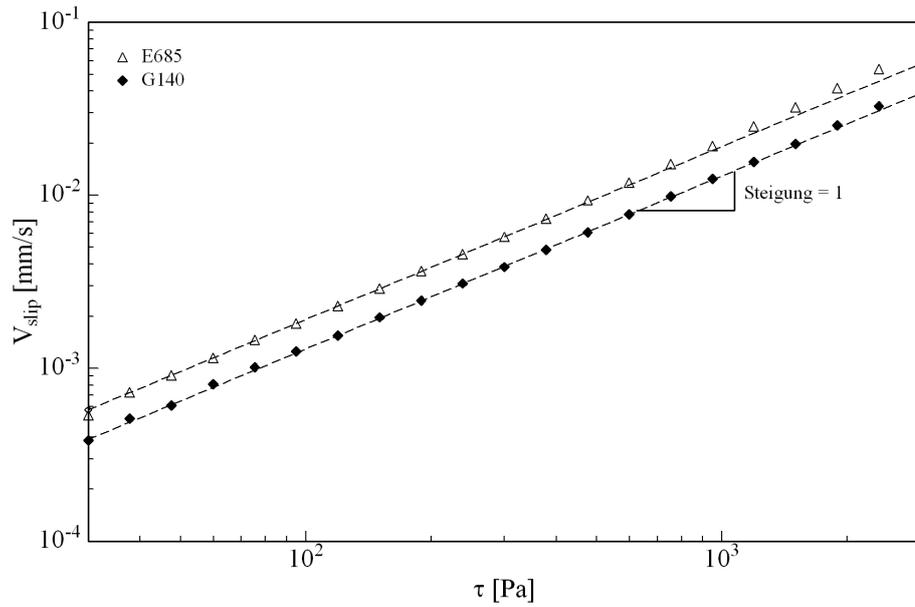


Abbildung 4.15: Vergleich der Gleitgeschwindigkeiten in den polymeren Grenzflächen zwischen E685 und G140.

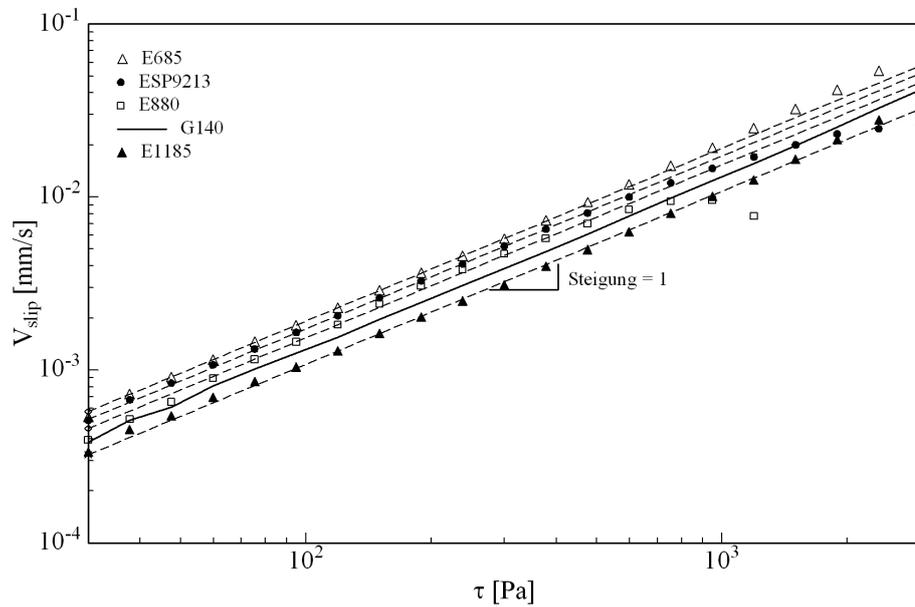


Abbildung 4.16: Vergleich der Gleitgeschwindigkeiten in den polymeren Grenzflächen zwischen den verschiedenen Elastollan-Typen und zum G140.

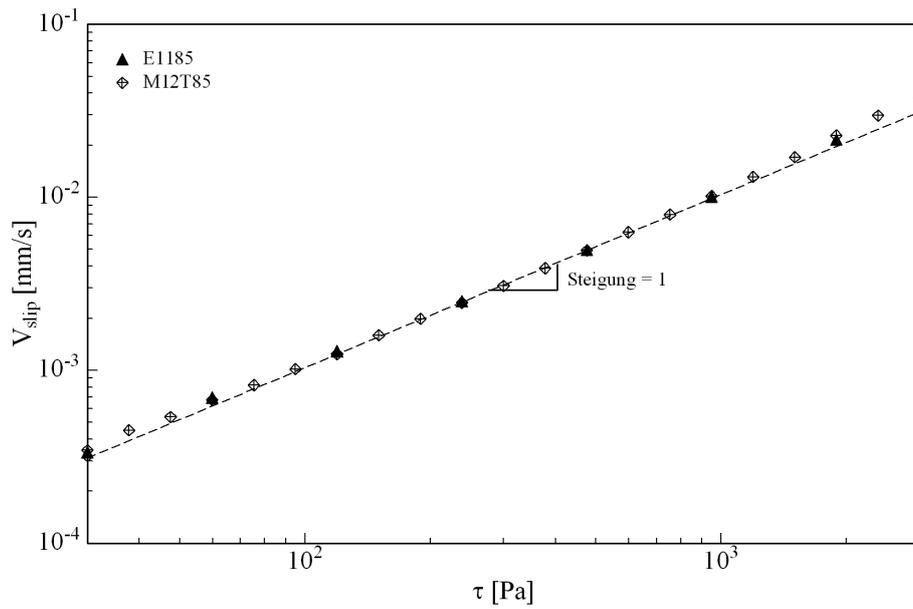


Abbildung 4.17: Vergleich der Gleitgeschwindigkeiten in den polymeren Grenzflächen zwischen PE und dem hochviskosen M12T85 sowie dem E1185, das eine dem PE ähnliche Viskosität hat.

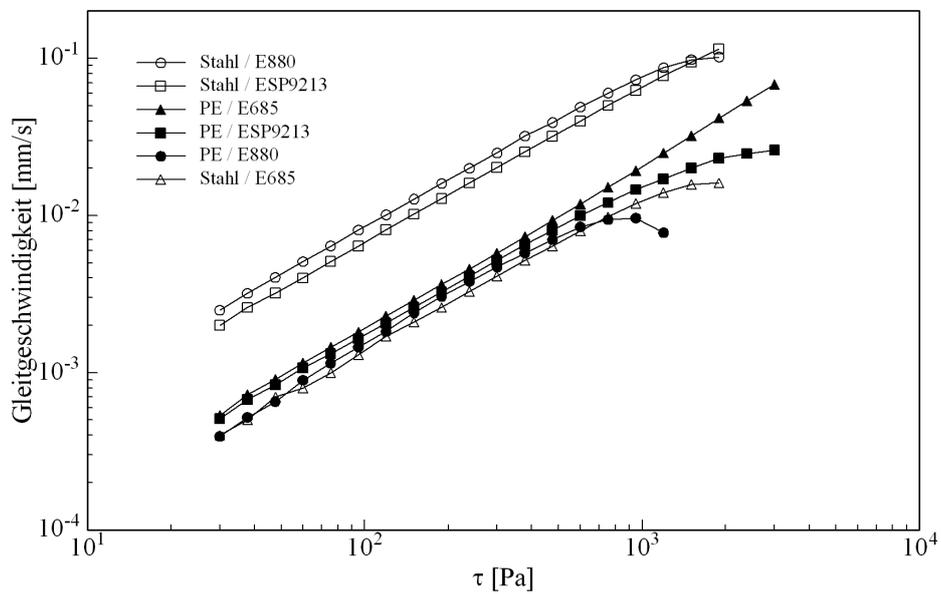


Abbildung 4.18: Vergleich der Gleitgeschwindigkeiten von drei Elastollan-Typen gegenüber Stahl bzw. PE.

Tabelle 4.2: Vergleich der Gleitgeschwindigkeiten nach Müller (2009) bei 0,5 m% TPE-Zugabe und den extrapolierten Werten dieser Arbeit bei  $T = 180\text{ °C}$  und  $\tau_W = 0,4\text{ MPa}$ .

	Gleitgeschwindigkeit [Müller 2009] [mm/s]	extrapolierte Gleitgeschwindigkeit [mm/s]
PE + G140	31	5
PE + E685	24	8
PE + E880	14	6
PE + ESP9213	7	7

4.2 gegenübergestellt. Die in den Extrusionsuntersuchungen ermittelte Klassifikation der Wirksamkeit der unterschiedlichen TPE lässt sich, wie Müller (2009) zeigte, durch die Mooney-Analyse wiedergeben. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen dabei, dass dies jedoch nicht auf eine unterschiedlich starke Ausprägung der Gleitgeschwindigkeit in der Phasengrenzfläche zurückzuführen ist. Wie der Vergleich zeigt, führt die Extrapolation der Messkurven weder zu entsprechenden Werten der Gleitgeschwindigkeit, noch zur Klassifikation, wie sie sich in den Extrusionsuntersuchungen darstellt. Dies ist damit zu erklären, dass in der Untersuchung zum Gleiten in der polymeren Grenzfläche stets eine festgelegte Grenzfläche vorgegeben wurde, während durch die Mooney-Analyse die Bedingungen, wie sie bei der Extrusion vorliegen wesentlich besser abgebildet werden. Für die Kapillarviskosimetermessungen, aus denen Müller (2009) anschließend die Gleitgeschwindigkeiten nach Mooney ermittelte, wurde bereits extrudiertes Material mit entsprechender TPE-Zugabe verwendet. Da bekannt ist, dass sich das TPE in Tropfen im PE dispergiert, liegt für die Kapillarviskosimetermessungen ein Wirkprinzip nach Abbildung 2.13 zugrunde. Zwangsläufig muss demnach ein besonders wirksames TPE derart im PE dispergiert sein, dass vergleichsweise viel Material an der Düsenwand anhaftet und somit eine große wirksame Grenzfläche entsteht.

## 4.4 Einfluss der Normalspannung

Wie bereits im Kapitel 2 beschrieben, gibt es einen Einfluss der Normalspannungen auf die Entstehung der Schmelzflussinstabilitäten [Black and Graham 1999]. Vor allem wenn es um die Wechselwirkung von zwei viskoelastischen Komponenten geht, bei der eine Komponente in Form von Tropfen in der anderen Komponente dispergiert ist, ist die Betrachtung von Normalspannungen bzw. Normalspan-

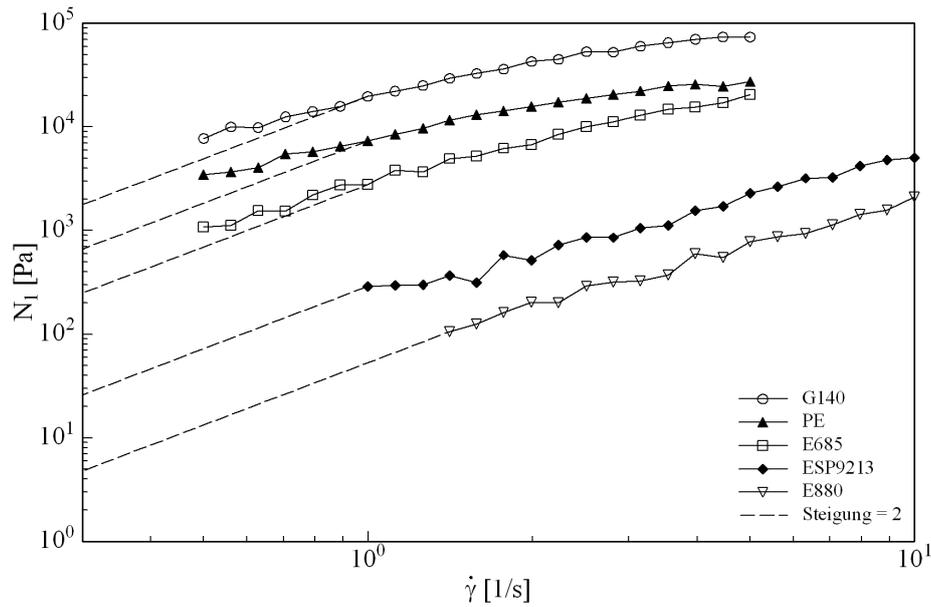


Abbildung 4.19: Vergleich der ersten Normalspannungsdifferenzen ( $N_1$ ) für die Reinstoffe bei  $T = 180$  °C.

nungsdifferenzen hilfreich [Lerdwijitjarud et al. 2002]. Für die verwendeten Materialien sind daher im Rheometer in einem Kegel-Platte System die jeweiligen Werte der ersten Normalspannungsdifferenz ( $N_1$ ) gemessen worden. Die Proben wurden, wie in Abschnitt 3.3.2 erläutert, vorbereitet. Verwendet wurde ein Kegel mit  $d = 25$  mm Durchmesser und einem Winkel von  $\alpha = 4^\circ$  bei einer Spitzenabnahme von  $\mu = 0,25$  mm. Der Messbereich ist zu kleinen Schergeschwindigkeiten hin wieder durch die Auflösung des Rheometers und nach oben durch die einsetzende Spaltentleerung limitiert. In Abbildung 4.19 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt. Man erkennt, dass das TPE G140 eine höhere erste Normalspannungsdifferenz im Vergleich zum PE besitzt, die Elastollan-Typen hingegen eine niedrigere. Die niedrigviskosen Typen E880 und ESP9213 zeigen im Vergleich zum PE sehr geringe Werte. Mit in die Abbildung eingetragen ist jeweils eine Verlängerung der Messkurven mit der konstanten Steigung  $n = 2$ , da gilt:

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} N_1 \propto \dot{\gamma}^2. \quad (4.54)$$

Normalspannungsmessungen sind im Vergleich zur Bestimmung von Fließkurven oder oszillatorischen Messungen kompliziert und besonders fehleranfällig. Nachdem das Rheometer durch interne Abgleiche auf eine hohe Genauigkeit gebracht wurde, muss vor Beginn der Messung die Probe möglichst gut homogenisiert werden. Für die Polymerschmelzen bedeutet dies, dass ausreichend Zeit zur Temperierung und Relaxation etwaiger Spannungen gegeben werden muss, bevor die Messung gestartet werden kann. Zur Bestimmung von  $N_1$  wird die Normalkraft  $F_N$  gemessen, die während einer aufgeprägten Scherung von der Probe an das Messsystem übertragen wird. Dazu muss die Probe vor Messbeginn spannungslos sein. Für PE gelingt dies gut, während bei den TPE ja schon vom Beginn der Temperierung eine Vernetzung überlagert ist, die es quasi unmöglich macht, zu Messbeginn völlig spannungsfrei zu sein. Ebenso ist, gerade bei hochpräzisen Normalkraftaufnehmern, jeder Luftzug als Störgröße zu werten, so dass zu Beginn der Messung, wenn das Kraftsignal noch klein ist, die Messwerte erheblich fehlerbehaftet sind. Es ist daher wünschenswert, über die Qualität der Messungen eine Aussage treffen zu können. In den herausragenden Arbeiten von Laun (1978, 1986) werden dafür geeignete Gleichungen angegeben. Laun gibt für die Berechnung der stationären Viskosität im Newtonschen Bereich und im Bereich der Strukturviskosität folgende Beziehung an:

$$\eta_s(\dot{\gamma}) = \sum_i \frac{g_i \lambda_i}{(1 + n \dot{\gamma} \lambda_i)^2}. \quad (4.55)$$

In der obigen Gleichung sind die  $g_i$  Relaxationsmoduln und die  $\lambda_i$  die Relaxationszeiten. Der Wert für  $n$  ist der Exponent zur Beschreibung der Dämpfungsfunktion über eine einzelne exponentielle Funktion nach Wagner (1976) :

$$h(\gamma_0) = \exp[-n\gamma_0]. \quad (4.56)$$

Für ein PE niedriger Dichte (LDPE) gibt Wagner einen Wert von  $n = 0,143$ , während Laun für das gleiche Material  $n = 0,18$  bestimmt. Für das in dieser Arbeit verwendete LLDPE musste der Wert zunächst wie folgt bestimmt werden: In oszillatorischen Messungen im Platte-Platte Rheometer sind für das PE im Frequenzbereich von  $\omega = 0,6 - 600$  rad/s und im Temperaturbereich von  $T = 160 - 220$  °C bei einer Schrittweite von  $\Delta T = 20$  °C Daten aufgenommen worden. Anschließend wur-

Tabelle 4.3: Relaxationsmoduln und Relaxationszeiten für PE bei  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ .

i	$g_i$ [Pa]	$\lambda_i$ [s]
1	$5,70 \cdot 10^5$	$4,14 \cdot 10^{-4}$
2	$2,53 \cdot 10^5$	$2,70 \cdot 10^{-3}$
3	$1,38 \cdot 10^5$	$1,10 \cdot 10^{-2}$
4	$6,15 \cdot 10^4$	$4,22 \cdot 10^{-2}$
5	$2,00 \cdot 10^4$	$1,61 \cdot 10^{-1}$
6	$4,87 \cdot 10^3$	$6,28 \cdot 10^{-1}$
7	$1,11 \cdot 10^3$	$3,10 \cdot 10^0$

den die einzelnen Messkurven mit Hilfe des Programms *IRIS* zu einer Masterkurve bei  $T_{ref} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$  zusammengefügt, siehe Abbildung 4.20. Für die Masterkurve wurden die Relaxationszeiten berechnet, wie sie in Tabelle 4.3 angegeben sind. Die Viskositätswerte der Masterkurve wurden als Werte der stationären Viskosität nach Gleichung (4.55) angenommen. Die Gültigkeit der Cox-Merz-Regel wurde hierbei angenommen. Als einzige Unbekannte bleibt nun noch der konstante Wert für  $n$  zu bestimmen. Dazu wird zunächst ein Wert für  $n$  vorgegeben und anschließend für jeden Messpunkt das Fehlerquadrat berechnet. Anschließend wird die Summe der Fehlerquadrate gebildet und  $n$  solange variiert, bis die Summe minimal geworden ist. Die Berechnungen wurden mit der *Solver*-Funktion von *MS Excel* durchgeführt. Es ergibt sich:

$$n_{LLDPE} = 0,25. \quad (4.57)$$

Das Ergebnis ist mit in die Abbildung 4.20 eingetragen. Nach der Bestimmung von  $n$  ist nun eine weitere Gleichung von Laun zugänglich, mit der sich der stationäre erste Normalspannungskoeffizient  $\Psi_s$  berechnen lässt:

$$\Psi_s = 2 \sum_i \frac{g_i \lambda_i^2}{1 + n \dot{\gamma} \lambda_i^3}. \quad (4.58)$$

Für die erste Normalspannungsdifferenz gilt daher:

$$N_1 = \Psi_s \dot{\gamma}^2. \quad (4.59)$$

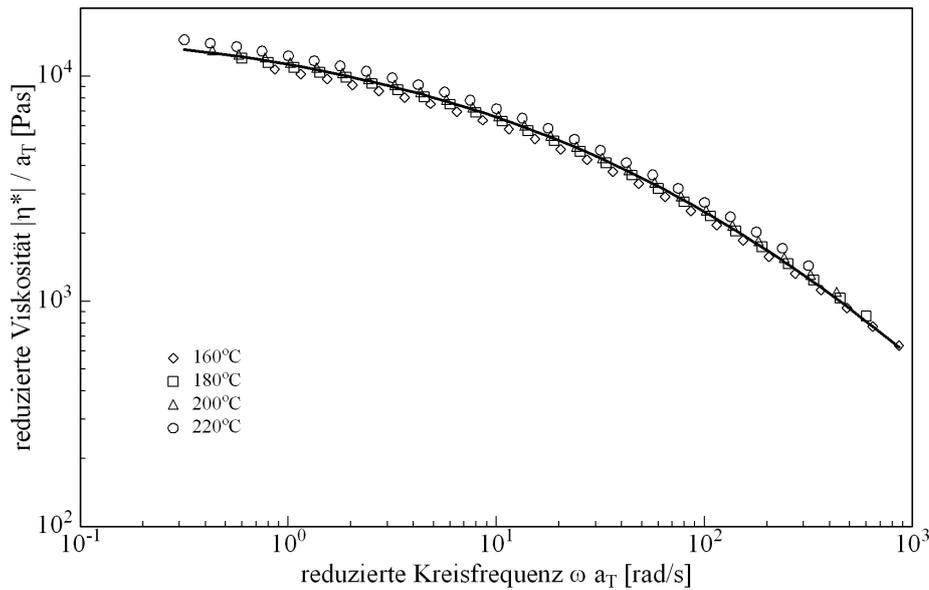


Abbildung 4.20: Zeit-Temperatur-Verschiebung der komplexen Viskosität über der reduzierten Kreisfrequenz für PE bei  $T = 180\text{ °C}$ . Die durchgezogene Linie ergibt sich aus Gleichung (4.55) mit  $n = 0,25$ .

In Abbildung 4.21 sind die  $N_1$ -Messwerte für PE bei  $T = 180\text{ °C}$  im Vergleich zur Berechnung nach obiger Gleichung dargestellt. Die Messung umfasst einen Scherratenbereich von  $\dot{\gamma} = 0,05 - 5\text{ s}^{-1}$ , der hier auch im Gegensatz zu Abbildung 4.19 komplett dargestellt ist. Es ist deutlich die Streuung der Messwerte im unteren Scherratenbereich zu erkennen, die daher nicht zur Auswertung verwendet werden können. Ist das Kraftsignal ausreichend groß, findet man eine erstaunlich gute Übereinstimmung von Messwerten und den Rechenwerten. Im Bereich höherer Scherraten setzt die Spaltentleerung ein, so dass es zum Abflachen der Messkurve kommt.

Neben dem Zugang über die Relaxationszeiten hat Laun später [Laun 1986] auch noch einen empirischen Ansatz zur Berechnung von  $\Psi_s$  gefunden:

$$\Psi_s = 2 \frac{G'}{\omega^2} \left[ 1 + \left( \frac{G'}{G''} \right)^2 \right]^{0,7} \quad \text{für } \omega = \dot{\gamma}. \quad (4.60)$$

Damit kann die Berechnung von  $N_1$  direkt aus oszillatorischen Messungen erfolgen.

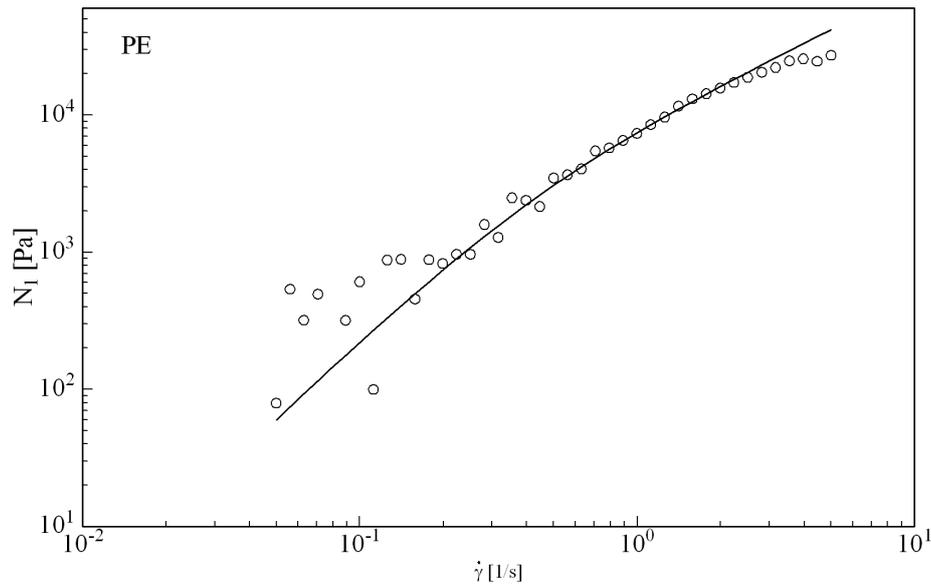


Abbildung 4.21: Bewertung der  $N_1$ -Messung im Vergleich zur Berechnung für PE bei  $T = 180\text{ °C}$ . Die durchgezogene Linie ergibt sich aus Gleichung (4.59).

In der Abbildung 4.22 sind die beiden Berechnungsmöglichkeiten nach Laun miteinander verglichen. Dabei wurde für  $\Psi_s = f(G', G'', \omega)$  eine oszillatorische Messkurve bei  $T = 180\text{ °C}$  verwendet und die Berechnung für  $\Psi_s = f(g_i, \lambda_i)$  für  $\dot{\gamma} = \omega$  durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Messwerte besser aus der Berechnung über das Relaxationspektrum beschrieben werden als über die Daten der oszillatorischen Messung. Die Abweichung zwischen den beiden Berechnungen im Bereich von  $\dot{\gamma} = \omega = 0,6 - 6$  liegt bei maximal 15 %. Zur qualitativen Abschätzung über die Qualität der  $N_1$ -Messungen soll es aber ausreichen, eine Berechnung nach Gleichung (4.60) durchzuführen. Die Abbildung 4.23 zeigt den Vergleich der Messungen nach Abbildung 4.19 mit den entsprechend berechneten Verläufen für die Materialien PE, ESP9213 und E880. Die Berechnung ist nahezu exakt. Hingegen zeigt sich in Abbildung 4.24 noch einmal, dass die TPE-Typen G140 und E685 schwierig zu messen sind. Bei diesen beiden Materialien ist die überlagerte Vernetzung auch nach der Probenentnahme aus dem Rheometer dadurch festzustellen, dass die Probe sehr zäh geworden ist. Die Typen E880 und ESP9213 hingegen zeigen keine so ausgeprägten Strukturänderungen und scheinen stabiler zu sein. Letztlich ist daher die Abweichung zwischen Berechnung und Messung für G140 und E685 groß.

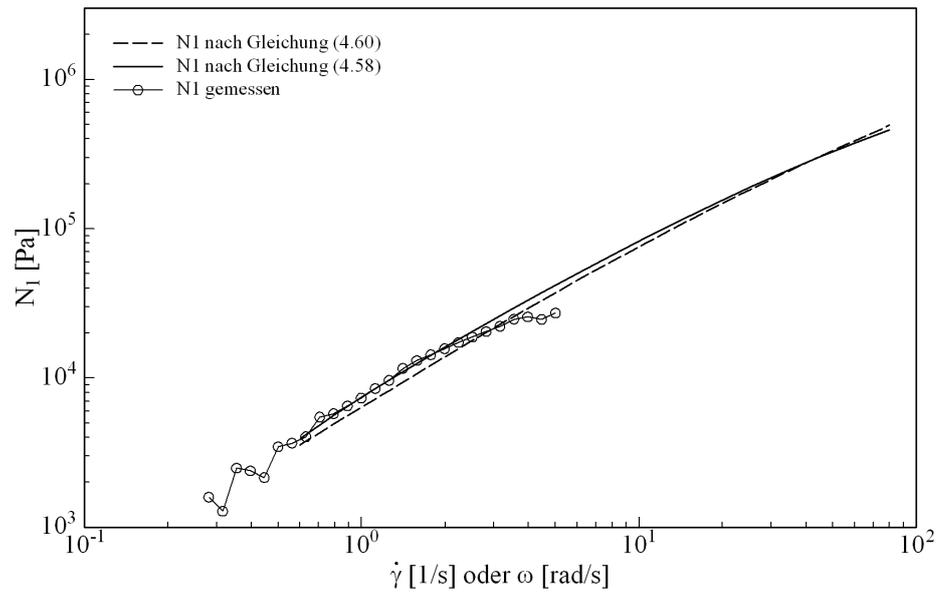


Abbildung 4.22: Vergleich der Messwerte und der Berechnungsergebnisse für  $N_1$  nach Gleichung (4.59) auf Grundlage von Gleichung (4.58) und (4.60).

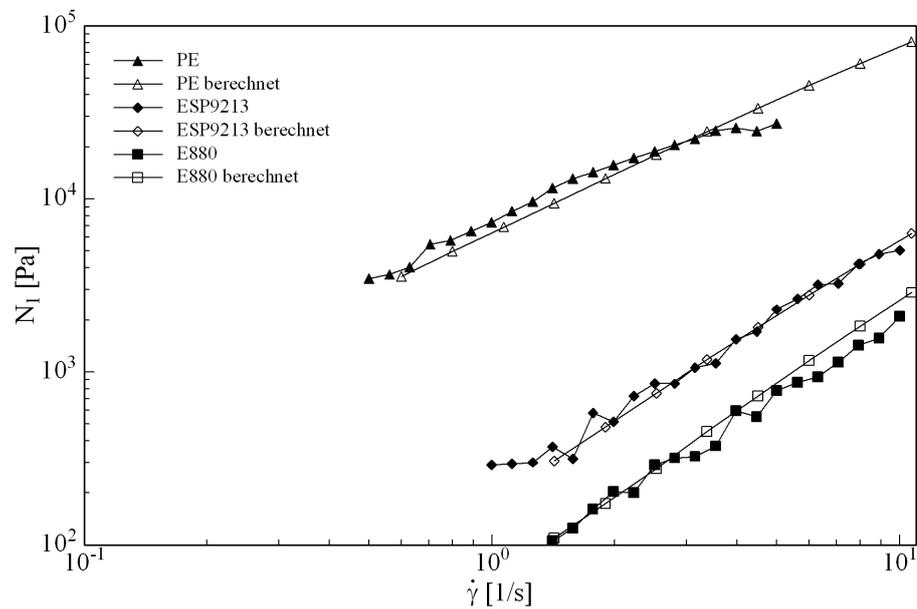


Abbildung 4.23: Vergleich zwischen  $N_1$ -Messung und Berechnung nach Gleichung (4.60) und (4.59) für PE, ESP9213 und E880.

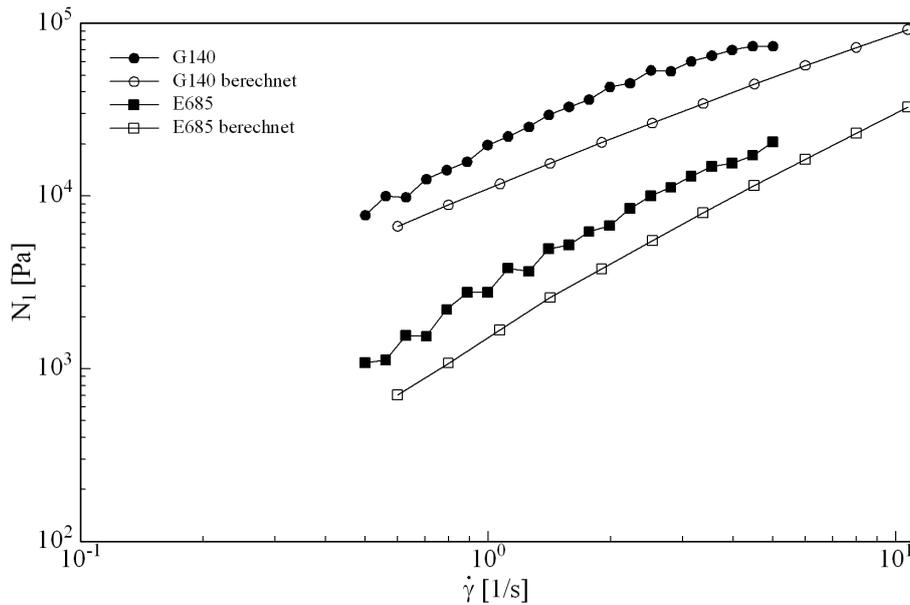


Abbildung 4.24: Vergleich zwischen  $N_1$ -Messung und Berechnung nach Gleichung (4.60) und (4.59) für G140 und E685.

Als Konsequenz lässt sich feststellen, dass die gemessenen  $N_1$ -Werte qualitativ auch durch Berechnung bestätigt werden können. Damit liegen eindeutig Materialien mit unterschiedlichen Größenordnungen für  $N_1$  vor. Der Effekt dieser unterschiedlichen Verhältnisse von  $N_1$  im Vergleich zu PE lässt sich anschaulich sehr gut durch folgenden Versuch zeigen. Es wird eine Schichtprobe bestehend aus einer Schicht PE mit einer aufliegenden Schicht TPE im Platte-Platte Rheometer mit einer Schergeschwindigkeit von  $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$  über einen Zeitraum von  $t \approx 20 \text{ min}$  beaufschlagt. Das qualitative Ergebnis ist dabei nicht in Messwerten gegeben, sondern in der makroskopischen Struktur der Probe, die anschließend aus dem Rheometer entnommen wird, siehe Abbildung 4.25. In der Messanordnung Platte-Platte liegt über den Radius ein Schergeschwindigkeitsprofil vor, siehe Gleichung (4.23). Bei unterschiedlicher Normalspannungsdifferenz entsteht dadurch eine radiale Geschwindigkeitskomponente, die letztlich dazu führt, dass die anfängliche Schichtstruktur in eine Ringstruktur überführt wird. Je nach Verhältnis der ersten Normalspannungsdifferenz zwischen PE und TPE wandert die Komponente mit den jeweils höheren Werten von  $N_1$  nach innen. Somit bildet sich im System E880/PE ein Kern aus reinem PE und bei der Paarung G140/PE ein Kern aus reinem G140. Um den

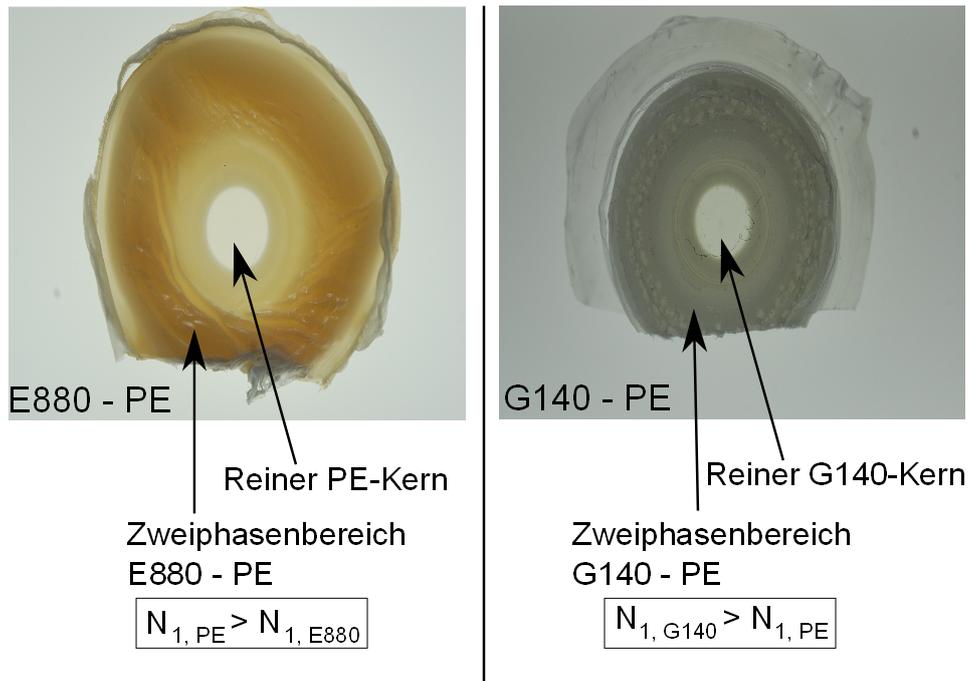


Abbildung 4.25: Strukturänderung einer Zweischichtprobe nach Scherung bei  $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$  für  $t \approx 20 \text{ min}$  bei  $T = 180 \text{ °C}$ .

Kern lagert sich stets eine Mischphase aus PE und TPE. Die Umlagerung beruht auf dem Weissenberg-Effekt.

Um das Auflösen der Phasengrenzfläche noch besser betrachten zu können, wurde eigens eine Lichtquelle konzipiert, die während der Messung im Ofen des Rheometers die Probe von hinten durchleuchten konnte. Bei einer Schergeschwindigkeit von  $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$  wurde dann eine Zweischichtprobe über einen Zeitraum von  $t = 60 \text{ min}$  hin beobachtet. Mit einer für das Rheometer optional erhältlichen Digitalkamera konnten dabei Bilder aufgezeichnet werden, siehe Abbildung 4.26. Die Schicht aus PE war jeweils rot eingefärbt und ist somit in den Bildern nicht durchscheinend. Die TPE-Schmelzen sind hingegen glasklar. Für den besseren Vergleich ist in der Abbildung E880 im Vergleich zu E685 dargestellt. Im Laufe der Aufnahmen erkennt man, dass für E685 die Schichtstruktur bei dieser geringen Scherrate quasi unverändert vorhanden ist. Bei der Probe mit E880 löste sich die Schicht jedoch schnell auf, so dass eine Emulsion aus rotem PE mit eingeschlossenen Tröpfchen aus E880 entstand, die bereits nach  $t = 20 \text{ min}$  nicht mehr transparent erschien. Ebenfalls stabil blieb G140, während sich das ESP9213 wie das E880 verhält.

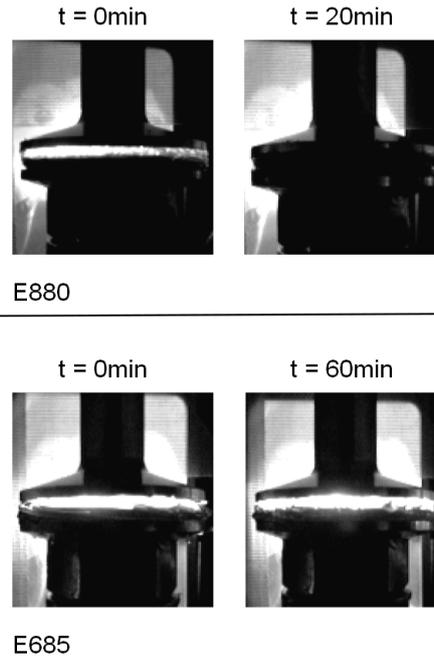


Abbildung 4.26: Strukturänderung einer Zweischichtprobe durch Scherung bei  $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$  bei  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Für die Paarung PE/E880 hat sich bereits nach  $t = 20 \text{ min}$  eine Emulsion gebildet. Das System PE/E685 ist auch noch nach  $t = 60 \text{ min}$  stabil.

Erklärt werden kann dies mit der Differenz zwischen den ersten Normalspannungen der einzelnen Paarungen. Materialien mit ähnlichen  $N_1$ -Werten, d. h. mit ähnlicher Elastizität, bilden eine stabile Schichtenstruktur. Sind die Materialien von unterschiedlicher Elastizität, so kommt es zu starken Instabilitäten in der Phasengrenze. Hierbei hilft zur Erklärung auch die Arbeit von Byars et al. [Byars et al. 1994]. Darin wurden mittels rheo-optischer Messungen spiralförmige Instabilitäten im Messspalt eines Platte-Platte Rheometers an einem Boger Fluid beobachtet. Die Form der Instabilitäten lassen sich als archimedische Spiralen über die folgende Parameterform beschreiben:

$$\{(x, y) \mid x = a \varphi \cos(\varphi), y = a \varphi \sin(\varphi); 0 \leq \phi \leq n\pi, n \in \mathbb{N}, a > 0\}. \quad (4.61)$$

Dabei gibt  $\varphi$  den Drehwinkel der Spirale an und  $a$  den Windungsabstand. Zwar sind weder das Polyethylen noch die TPE Boger Fluide, dennoch ist ja die Phasengrenzfläche gekennzeichnet durch eine Schicht niedriger Viskosität. Infolge dessen

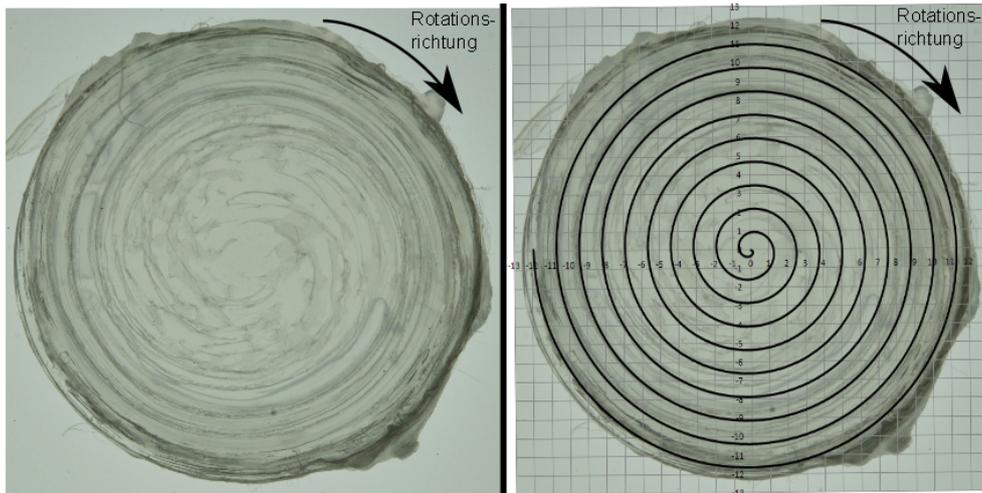


Abbildung 4.27: Zweiseichtprobe aus PE und E685 nach Scherung bei  $T = 180\text{ °C}$ . Links: Blick von oben durch das transparente E685 auf die spiralförmig verformte Phasengrenzfläche; rechts: gleiche Probe mit überlagerter Darstellung der Spiralstruktur.

bilden sich in der Phasengrenze ähnliche Instabilitäten, wie sie in [Byars et al. 1994] beschrieben sind. Dazu zeigt die Abbildung 4.27 ein Beispiel. Zu sehen ist eine Zweiseichtprobe aus PE und E685, die nach Scherung von  $\dot{\gamma} = 0,1 - 10\text{ s}^{-1}$  über eine Zeit von  $t = 310\text{ s}$  bei  $T = 180\text{ °C}$  aus dem Rheometer nach Abkühlung entnommen wurde. Der Blick geht von oben auf die transparente Schicht E685 und zeigt die entstandene Spiralform in der Grenzfläche. Zur besseren Darstellung ist rechts im Bild eine entsprechende Spirale über das Foto gelegt. Für die Spirale gilt  $a = 0,2$ , wobei bei der Berechnung nach der Formel (4.61) beachtet werden muss, dass die Drehrichtung mathematisch negativ ist. Auch für die Materialpaarung PE/G140 ist die Spiralform der Phasengrenzfläche nach Probenentnahme noch zu erkennen, siehe Abbildung 4.28. In der Abbildung ist der Blick direkt auf die Grenzfläche gerichtet, da die TPE-Schicht sich schlecht entformen ließ. Es wird damit deutlich, dass sich selbst bei einfacher Scherung in der Grenzfläche Instabilitäten ausbilden.

Die Instabilität von Phasengrenzflächen ist besonders bei der Coextrusion von Bedeutung. In der Arbeit von Wilson und Khomami (1993) wird experimentell anhand der Coextrusion zweier nicht-mischbarer Polymere gezeigt, dass die Differenz zwischen den ersten Normalspannungsdifferenzen der beiden Extrusionspartner entscheidend für die Stabilität der Grenzfläche ist. Eine große Differenz führt schnell zu Instabilitäten der Grenzfläche. Dies deckt sich mit den in Abbildung 4.26 gezeigten Ergebnissen. Weiterhin wird von Yue et al. (2008) ein Effekt diskutiert, der erklärt, warum sich in der Paarung zwischen PE und einem TPE mit niedriger erster

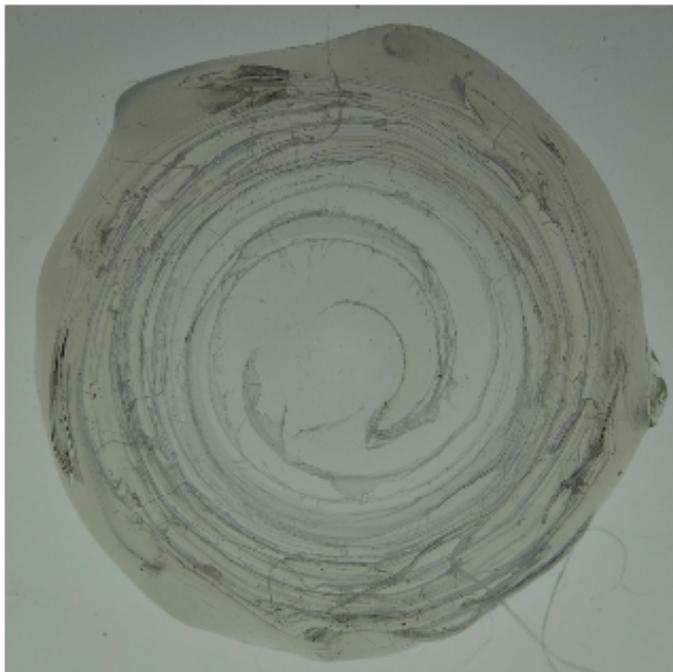


Abbildung 4.28: Blick auf die Grenzfläche einer Zweischichtprobe aus PE und G140 nach Scherung bei  $T = 180\text{ °C}$ .

Normalspannungsdifferenz schnell eine Emulsion bildet. Yue et al. betrachten ebenfalls Instabilitäten der Coextrusion. Ein Phänomen, das dabei beobachtet werden kann, ist die sogenannte *anomale Verkapselung*. Gemeint ist damit der Einschluss einer niedrigviskosen Komponente durch eine hochviskose Komponente. Allgemein ist davon auszugehen, dass ein hochviskoses Fluid in Mischung mit einem niedrigviskosen Fluid in Strömung eine sogenannte *core-shell* Struktur annimmt. Dabei lagert sich das niedrigviskose Material nach außen und umschließt die hochviskose Kernströmung. Eine bedeutende Anwendung findet sich z. B. im Pipelinetransport von Erdöl, dem Wasser zugegeben wird, das sich nicht ins Öl mischt, aber das Rohr von innen benetzt und somit die Reibung verringert und einen deutlich besseren Transport ermöglicht [Joseph 1997]. Bei der anomalen Verkapselung hingegen entstehen durch die sehr unterschiedlichen  $N_1$ -Werte Instabilitäten in der Phasengrenze. Durch Sekundärströmung, die sich quer zur Strömungsrichtung ausbilden und durch die Unterschiede in der zweiten Normalspannungsdifferenz hervorgerufen werden, kann das Material mit der höheren Viskosität in das andere Material stärker eindringen und umschließt dieses. Dieser Effekt tritt nach den Erkenntnissen von Yue et al. allerdings nur bei nicht-kreisrunden Querschnitten auf. In ihrer

Arbeit haben Yue et al. experimentelle Ergebnisse durch eine entsprechende Simulation bestätigen können. Bezogen auf die Abbildung 4.26 zeigt sich, dass die großen Unterschiede in der ersten Normalspannungsdifferenz letztlich zu einer schnellen Dispergierung des niedrigviskosen TPE E880 führen. Anschließend entmischt sich das System wieder, wie bereits in Abbildung 4.25 gezeigt, wenn über eine lange Zeit ein Schergradient anliegt. Übertragen auf die Anwendung der Extrusion ist jedoch nur die Art der Disperion von Bedeutung, da es entlang der Schnecke im Extruder eine ständige Materialdurchmischung gibt und die Verweilzeit in der Düse, in der die Phasentrennung dann auftreten könnte viel zu gering ist.

## 4.5 Schlussfolgerungen aus den rheologischen Untersuchungen

Ausgehend von der Betrachtung, dass sich die thermoplastischen Elastomere als Additive bei der Extrusion von Polyethylen in gleicher Art an die Düsenwand anlagern und in der Phasengrenze zur PE-Schmelze eine spezifische Gleitgeschwindigkeit ausbildet, die schließlich die Qualität der *sharkskin*-Unterdrückung bestimmt, sind im Platte-Platte Rheometer die Gleitgeschwindigkeiten in der polymeren Grenzfläche bestimmt worden. Allerdings konnten hierbei keine Unterschiede festgestellt werden, mit der die eindeutige Klassifikation der Wirksamkeit der einzelnen TPE-Typen begründet werden kann. Vielmehr zeigt sich, dass sich mit dieser Methode unabhängig vom eingesetzten TPE Geschwindigkeiten ähnlicher Größe einstellen.

In einem weiteren Ansatz sind die unterschiedlichen Viskositäten der TPE-Typen zusammen mit den Werten der ersten Normalspannungsdifferenz betrachtet worden. Gezeigt wurde, dass die erste Normalspannungsdifferenz für die TPE in guter Näherung nach den empirischen Beziehungen von Laun aus oszillatorischen Messungen berechnet werden können. Dargestellt wurde zum einen, dass ein hoher Unterschied zwischen den Werten von  $N_1$  zu einer schnelleren Dispersion des TPE im PE führt und zum anderen, dass aufgrund der Nicht-Mischbarkeit in Verbindung mit den Unterschieden in den Werten der ersten Normalspannungsdifferenz eine Phasentrennung auftritt. Dabei verlagert sich stets das Material mit den niedrigeren  $N_1$ -Werten in Richtung höherer Schergeschwindigkeiten. Die niedrigviskosen TPE-Typen besitzen gleichzeitig die vergleichsweise geringsten Werte der ersten Normalspannungsdifferenz und könnten sich demnach bei der Extrusion in der Düse bevorzugt in Wandnähe befinden. Aus den Extrusionsversuchen folgt aber, dass ge-

rade die niedrigviskosen Typen keine so gute Wirksamkeit zeigen. Dies liegt daran, dass die Zeit des Düsendurchtritts zu kurz ist, um eine entsprechende Verlagerung der beiden Komponenten zu erzielen. Folglich ist eine Begründung der Wirksamkeit über die Viskosität oder die erste Normalspannungsdifferenz nicht möglich.

Ein anderer Aspekt wird von Kulikov (2005) zur Diskussion gebracht. Zur Erklärung der unterschiedlichen Wirksamkeit der von ihm untersuchten Materialien unterteilte er diese in Gleit- und Haftmittel und gibt folgende empirische Einteilung an:

$$\left(\frac{G'}{G''}\right)_{\text{Haftmittel}} < \left(\frac{G'}{G''}\right)_{\text{PE}} < \left(\frac{G'}{G''}\right)_{\text{Gleitmittel}}. \quad (4.62)$$

Für die stationäre Viskosität findet Laun (1986) die empirische Beziehung:

$$\eta_s(\dot{\gamma}) = \frac{G'}{2} \left[ 1 + \left( \frac{G'}{G''} \right)^2 \right]^{0,5} \quad \text{für } \omega = \dot{\gamma}. \quad (4.63)$$

Für den ersten Normalspannungskoeffizienten war bereits im Abschnitt (4.4) folgende Gleichung angegeben worden:

$$\Psi_s = 2 \frac{G'}{\omega^2} \left[ 1 + \left( \frac{G'}{G''} \right)^2 \right]^{0,7} \quad \text{für } \omega = \dot{\gamma}. \quad (4.64)$$

Beide Gleichungen besitzen in den eckigen Klammern den gleichen Term. Hierbei ist zu erkennen, dass Kulikov mit seiner Einteilung nach Formel (4.62) einen Teil der Viskosität und gleichzeitig einen Teil der Normalspannungen erfasst. Wie bereits beschrieben, sind weder Viskosität noch die Normalspannungen alleinige Ursache für die Klassifikation der Wirksamkeit. Somit ist die Einteilung wie Kulikov sie angibt sicherlich aus seinen Versuchen abzuleiten, kann aber nicht als Begründung für die unterschiedliche Wirksamkeit der TPE-Typen gelten.

Die hier dargestellten rheologischen Untersuchungen zeigen, dass die Wirksamkeit der unterschiedlichen TPE-Typen auf weiteren Effekten beruhen muss als dem ausschließlichen Ausprägen einer Gleitgeschwindigkeit oder den verschiedenen Elastizitäten, die sich durch die Viskosität oder die erste Normalspannungsdifferenz ausdrücken lassen. Alle untersuchten TPE-Typen weisen zum PE eine Gleitgeschwin-

digkeit ähnlicher Größenordnung auf, während die niedrigviskosen TPE-Typen an Stahl deutlich besser gleiten.



# 5 Betrachtung der Grenzflächen

Da über die rheologischen Untersuchungen, die vornehmlich an geschichteten Proben durchgeführt wurden, die unterschiedliche Wirksamkeit der TPE zur *shark-skin*-Unterdrückung nicht ausreichend erklärt werden konnte, wird im Folgenden die Emulsion der TPE-Tropfen in der PE-Matrix genauer betrachtet. Im Fokus steht hierbei die Phasengrenze der TPE-Tropfen und die sich dadurch einstellende Grenzflächenspannung.

## 5.1 Die Kapillar-Zahl

Die in der Literatur beschriebenen experimentellen Untersuchungen an viskoelastischen Systemen führen stets auf die Abhängigkeit der Tropfenverformung vom Verhältnis der Elastizität zwischen Tropfen und Matrix. Besitzt ein Tropfen eine höhere Elastizität als die ihn umgebende Matrix, verformt er sich nur gering, während die Verformung bei geringerer Elastizität gegenüber der Matrix besonders ausgeprägt ist. Für die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Emulsion wird die sogenannte *Kapillar-Zahl* ( $Ca$ ) verwendet. In dieser dimensionslosen Kennzahl werden die viskosen Kräfte zu den Grenzflächenkräften ins Verhältnis gesetzt, es gilt:

$$Ca = \frac{\dot{\gamma}\eta_m R}{\gamma_{\alpha\beta}}. \quad (5.1)$$

Gebildet wird  $Ca$  also über die Scherrate  $\dot{\gamma}$ , die Viskosität der Matrix  $\eta_m$ , den Radius des dispergierten Tröpfchens  $R$  und die Grenzflächenspannung  $\gamma_{\alpha\beta}$ . Beschrieben sind in der Literatur Bereiche, in denen in Abhängigkeit von  $Ca$  die dispergierten Tropfen unterschiedliche Verformungen erfahren. Huneault et al. (1995) geben folgende Einteilung bezogen auf eine reduzierte Kapillar-Zahl ( $Ca^*$ ) an:

für $0,1 > Ca^*$	keine Tropfendeformation
für $0,1 < Ca^* < 1$	Tropfendeformation ohne Zerfall
für $1 < Ca^* < 4$	Tropfendeformation und Zerfall
für $Ca^* > 4$	Tropfendeformation hin zu stabilen Filamenten

Wobei gilt:

$$Ca^* = \frac{Ca}{Ca_{krit}}. \quad (5.2)$$

Die reduzierte Kapillar-Zahl ist somit das Verhältnis der Kapillar-Zahl zu einer kritischen Kapillar-Zahl  $Ca_{krit}$ . Die kritische Kapillar-Zahl gibt dabei an, oberhalb welchem Wert der Kapillar-Zahl es zum Tropfenzerfall kommt. Der Wert für  $Ca_{krit}$  wird über das Viskositätsverhältnis aus der folgenden empirischen Beziehung berechnet:

$$\log\left(\frac{Ca_{krit}}{2}\right) = c_1 + c_2 \log(\lambda) + c_3 [\log(\lambda)]^2 + \frac{c_4}{\log(\lambda) + c_5}. \quad (5.3)$$

Mit

$$\lambda = \frac{\eta_{disperse\ Phase}}{\eta_{Matrixphase}}. \quad (5.4)$$

Die kritische Kapillar-Zahl ist also allein vom Viskositätsverhältnis abhängig. Die Koeffizienten der obigen Gleichung unterscheiden sich für den Fall der Scherung und der Dehnung und finden sich z. B. bei Utracki und Shi (1992).

Wie im Abschnitt 3.4.4.1 dargestellt, liegt eine sehr breite Verteilung der Tropfengröße vor. Daher ist es nicht möglich, für die Berechnung der Kapillar-Zahl einen repräsentativen Radius einer mittleren Tropfengröße anzugeben. Die breite Verteilung der Tropfengröße deutet aber andererseits darauf hin, dass in Scherung die Prozesse der Koaleszenz und der Tropfenzerfall nebeneinander vorliegen. Dies wiederum macht die Grenzflächenspannung  $\gamma_{\alpha\beta}$  bedeutsam.

## 5.2 Grenzflächenspannung

Einführend werden einige Grundlagen der Adhäsion betrachtet, wie sie von Wu (1982) beschrieben wurden. Definiert wird zuerst die Adhäsionsarbeit (*work of adhesion*). Es ist diejenige Arbeit, die aufgebracht werden muss, um zwei sich im Gleichgewicht befindliche Oberflächen unterschiedlicher Stoffe  $\alpha$  und  $\beta$  voneinander zu trennen.

$$W_a = \gamma_\alpha + \gamma_\beta - \gamma_{\alpha\beta} \quad (5.5)$$

In der angegebenen Gleichung steht  $W_a$  für die Adhäsionsarbeit,  $\gamma_i$  für die Oberflächenspannung des jeweiligen Stoffes und  $\gamma_{ij}$  für die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen. Diese Formulierung wurde bereits 1869 von Dupré vorgeschlagen [Dupré 1869]. Thermodynamisch betrachtet ist die Oberflächenspannung  $\gamma$  die Arbeit, die nötig ist, um eine Oberfläche zu formen. Sie ergibt sich nach Gleichung (5.6) aus der Änderung der Gibbschen freien Energie des Systems  $G$  bezogen auf die Oberfläche  $A$  bei konstanten Werten von Temperatur ( $T$ ), Druck ( $p$ ) und Molanzahl ( $n$ );

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n}. \quad (5.6)$$

Somit wird durch die Adhäsionsarbeit letztlich angegeben, um wieviel sich die Gibbsche freie Energie erniedrigt, wenn die beiden Oberflächen der Stoffe  $\alpha$  und  $\beta$  zusammen gebracht werden und eine Grenzfläche bilden. Wird die Gleichung (5.5) nach der Grenzflächenspannung umgestellt, ergibt sich

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_\alpha + \gamma_\beta - W_a. \quad (5.7)$$

Dadurch wird deutlich, dass eine hohe Grenzflächenspannung einer geringen Adhäsionsarbeit entspricht und somit die Stoffe  $\alpha$  und  $\beta$  leichter voneinander zu trennen sind. Auf die Additive zur Unterdrückung des *sharkskin* übertragen bedeutet dies, dass besonders diejenigen Materialien geeignet sind, die zum Polyethylen eine hohe Grenzflächenspannung besitzen.

Aus einer molekularen Betrachtung ergeben sich unterschiedliche Kräfte bzw. Energien, die die Wechselwirkungen zwischen Molekülen bilden. Zum einen gibt es zwischen jedem Molekülpaar dispersive Kräfte, die dadurch entstehen, dass sich die Elektronen der Moleküle gegenseitig beeinflussen. Zusätzlich können polare Kräfte z. B. aufgrund von Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen einen entscheidenden Anteil an den gesamten Wechselwirkungen ausmachen. Gerade an der Grenzfläche zweier unterschiedlicher Stoffe ist die Wechselwirkung auf molekularer Ebene für die Adhäsion entscheidend. Die makroskopisch ausgebildete Oberflächenspannung setzt sich also stets aus einem dispersen Anteil ( $d$ ) und einem polaren Anteil ( $p$ ) zusammen. Es gilt:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p. \quad (5.8)$$

Dieser Sachverhalt lässt sich auch auf die Adhäsionsarbeit übertragen, so dass sich Gleichung (5.7) wie folgt ändert:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_\alpha + \gamma_\beta - W_a^d - W_a^p \quad (5.9)$$

Aus einer theoretischen Betrachtung der Anziehungskräfte zwischen den Stoffen  $\alpha$  und  $\beta$  lassen sich folgende Formulierungen für die dispersen und polaren Anteile der Adhäsionsarbeit ableiten [Wu 1982]:

$$W_a^d = \frac{4\gamma_\alpha^d\gamma_\beta^d}{\gamma_\alpha^d + \gamma_\beta^d} \quad (5.10)$$

$$W_a^p = \frac{4\gamma_\alpha^p\gamma_\beta^p}{\gamma_\alpha^p + \gamma_\beta^p} \quad (5.11)$$

Eingesetzt in Gleichung (5.9) ergibt sich die Grenzflächenspannung als sogenanntes *harmonisches Mittel*:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_\alpha + \gamma_\beta - \frac{4\gamma_\alpha^d\gamma_\beta^d}{\gamma_\alpha^d + \gamma_\beta^d} - \frac{4\gamma_\alpha^p\gamma_\beta^p}{\gamma_\alpha^p + \gamma_\beta^p}. \quad (5.12)$$

### 5.2.1 Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung

Den bisherigen Ausführungen zur Grenzflächenspannung lag stillschweigend die Annahme zugrunde, dass die Stoffe bei Raumtemperatur vorliegen. Allerdings darf der Temperatureinfluss nicht außer Acht gelassen werden. Die zu untersuchenden Polymere liegen als Schmelze bei einer Verarbeitungstemperatur von  $T = 180\text{ °C}$  vor. Die Berechnung der Grenzflächenenergie muss sich daher zwangsläufig auf diesen Zustand beziehen, um eine schlüssige Aussage treffen zu können. Wu (1982) stellt als Ergebnis von entsprechenden Untersuchungen fest, dass es keine Temperaturabhängigkeit der polaren Anteile bei Polymeren gibt. Es gilt daher:

$$\frac{d\gamma^p}{dT} = 0. \quad (5.13)$$

Mit Hilfe der Gruppenbeitragsmethode, wie sie z. B. von van Krevelen und te Nijenhuis (2009) sehr gut beschrieben ist, lassen sich viele Stoffeigenschaften mit ausreichender Genauigkeit berechnen. Für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung findet man:

$$\gamma(T) = \gamma(298K) \left[ \frac{\rho(T)}{\rho(298K)} \right]^4. \quad (5.14)$$

Der Temperatureinfluss auf die Oberflächenspannung lässt sich somit auf den Dichteunterschied zwischen Raumtemperatur und Schmelzzustand zurückführen. Mit Gleichung (5.14) wird der Wert für die Oberflächenspannung bei der gewünschten Temperatur berechnet und anschließend über Gleichung (5.8) der disperse Anteil bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Dichte kann für Polymere am besten aus  $pV_T$ -Messungen ermittelt werden.

### 5.2.2 Korrektur nach van Oene

In der Literatur finden sich unterschiedlichen Untersuchungen, aus denen eindeutig hervorgeht, dass die Gleichungen zur Beschreibung von Emulsionen Newtonscher Fluide nicht direkt auf die Verhältnisse der viskoelastischen Systeme übertragen werden können. So sollte z. B. die Grenzflächenspannung nach einem Ansatz von

van Oene (1972) mit der Differenz der ersten Normalspannungsdifferenzen der Materialpartner bei Scherung korrigiert werden:

$$\gamma_{\alpha\beta, \text{ korr}} = \gamma_{\alpha\beta} + \frac{1}{6}R(N_{1, \text{ disp}} - N_{1, \text{ matrix}}). \quad (5.15)$$

Die korrigierte Grenzflächenspannung für den Fall der gescherten Emulsion ergibt sich demnach aus der Grenzflächenspannung ohne Scherung  $\gamma_{\alpha\beta}$ , dem Tröpfchenradius  $R$  und den ersten Normalspannungsdifferenzen der dispersen Phase  $N_{1, \text{ disp}}$  und der Matrix  $N_{1, \text{ matrix}}$ . Die Korrektur wird hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt, ist jedoch im Weiteren nicht betrachtet worden. Wie beschrieben, ist es nicht möglich, einen Wert für den Radius anzugeben, der für die TPE-Tropfen charakteristisch ist. Ebenfalls fehlt im Rahmen dieser Arbeit die Möglichkeit, die Korrektur anschließend auf ihre Anwendbarkeit überprüfen zu können.

### 5.2.3 Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung

Die Wirkung der Oberflächenspannung kann man sehr leicht erkennen. Sie führt z. B. dazu, dass sich Flüssigkeitstropfen auf einer festen Oberfläche unterschiedlich stark spreiten oder sich in einer Kapillare an der Phasengrenze ein Meniskus ausbildet. Die Messung von Oberflächenspannungen ist hingegen eine besondere messtechnische Herausforderung, denn die wirkende Spannung herrscht nur in einer Schicht von wenigen Nanometern an der Phasengrenze, in der es nicht möglich ist, direkt zu messen. Indirekt wird die Oberflächenspannung z. B. über die Ringmethode oder die Wilhelmy-Platten-Methode durch eine Kraftmessung bestimmt. Ebenso kann ein Kontaktwinkel an einem liegenden, hängenden oder schrägen Tropfen gemessen und darüber die Oberflächenspannung bestimmt werden. Für Polymerschmelzen sind allerdings aufgrund der vergleichsweise hohen Temperaturen, bei denen die Schmelzen vorliegen und deren hoher Viskosität nur wenige Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenspannung überhaupt geeignet. Im Rahmen dieser Arbeit sind Messungen von Kontaktwinkeln am liegenden Tropfen auf festen PE- und TPE-Proben bei Raumtemperatur durchgeführt worden. Als Testflüssigkeiten sind Methyleniodid, Formamid und destilliertes Wasser verwendet worden. Anschließend erfolgte die Berechnung der Grenzflächenspannung bei Verarbeitungstemperatur über die Dichtekorrektur mittels pvT-Daten. Dass dieses Vorgehen nicht zu verlässlichen Daten führt, wird bereits von Pötschke et. al (1997) beschrieben und

wurde bestätigt. Hingegen konnten Pötschke et al. (2002) mit der Methode des hängenden Tropfens die Oberflächenspannungen für verschiedene TPE-Typen bestimmen.

## 5.3 Spezielle Grenzflächeneffekte bei Mischungen aus PE und TPE

Der Materialbeschreibung in Abschnitt 3.2 ist zu entnehmen, dass die thermoplastischen Elastomere selbst schon ein zweiphasiges System darstellen. Auch wenn die reine TPE-Schmelze homogen erscheint, kann es in dieser wieder zur Phasentrennung kommen, wenn ein anderes Material eingemischt wird. Diese Phasentrennung ist als spezieller Grenzflächeneffekt bezüglich der betrachteten Mischung aufzufassen. Es ist daher zwingend notwendig, die Beschaffenheit der Phasengrenze genauer zu ermitteln, um für den vorliegenden Fall anschließend Aussagen bezüglich der Mischungen zwischen PE und TPE treffen zu können. In der herausragenden Arbeit von Pötschke et al. (2002) sind erstmalig entsprechende Messungen der Oberflächenspannung am hängenden Tropfen durchgeführt worden. Wie bereits beschrieben, sind die TPE thermisch nicht stabil, da die Polyurethanbildung umkehrbar ist und sich in der Schmelze die Urethanbindungen wieder öffnen [Allport and Mohajer 1973]. Aus diesem Grund haben Pötschke et al. (2002) die Oberflächenspannungen an einzelnen Modellsystemen für die Weich- und Hartsegmente getrennt ermittelt. Ihre Untersuchungen bezogen sich zudem auf die Mischung der TPE in Polyolefinen. Sie konnten zeigen, dass es deutliche Unterschiede in der Oberflächenspannung zwischen den einzelnen Komponenten gibt. Von besonderer Bedeutung ist hierbei die chemische Basis der verschiedenen TPE. Dieser Aspekt ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit bisher nicht betrachtet worden. Zunächst zeigt sich, dass die Oberflächenspannung der Hartsegmente sehr viel höher ist als die der Weichsegmente. Vergleicht man die Oberflächenspannung der Weichsegmente so liegt diese für Typen auf Polyesterbasis deutlich oberhalb derer für Typen auf Polyetherbasis. Daraus lässt sich ableiten, dass die Phasentrennung in den TPE auf Polyesterbasis gegenüber denen auf Polyetherbasis schneller und stärker abläuft. Für Mischungen mit PE nehmen Pötschke et al. (2002) generell an, dass aufgrund der Phasentrennung im TPE und nach Betrachtung der sich einstellenden Grenzflächenspannungen die Weichsegmente in der Phasengrenze anlagern. Damit wird wiederum das Verhalten an der Phasengrenze durch die chemische Basis des TPE

bestimmt. Begründet durch die unterschiedlichen Grenzflächenspannungen ergeben sich bei sonst gleichen Bedingungen bei den TPE auf Polyesterbasis größere Strukturen der Dispersion als bei denen auf Polyetherbasis. Nach Pötschke und Pionteck (2012) liegen die Grenzflächenspannungen bei  $T = 160\text{ °C}$  bei folgenden Werten:

$$\gamma_{PE/TPE-Hartsegment} = 14,4 \frac{\text{mN}}{\text{m}}, \quad (5.16)$$

$$\gamma_{PP/TPE-Hartsegment} = 13,2 \frac{\text{mN}}{\text{m}}, \quad (5.17)$$

$$\gamma_{PE/TPE-Polyesterbasis} = 9,2 \frac{\text{mN}}{\text{m}}, \quad (5.18)$$

$$\gamma_{PP/TPE-Polyetherbasis} = 5,4 \frac{\text{mN}}{\text{m}}. \quad (5.19)$$

Die Messwerte zeigen nach Pötschke und Pionteck (2012) eine Genauigkeit von  $\delta_{\gamma_{\alpha\beta}} = \pm 0,4 \text{ mN/m}$  und sind somit signifikant unterschiedlich. Die gemessenen Werte zwischen Polypropylen (PP) als Matrix und PE werden sich in Bezug auf die TPE-Typen auf Polyetherbasis kaum unterscheiden, so dass auch hier die Unterschiede deutlich bleiben.

Im Abschnitt 2.1 wurde das Model von Oriani und Chapman (2003) beschrieben und in Abbildung 2.15 dargestellt. Ihre Untersuchungen an Fluorpolymeradditiven zeigten, dass für die Wirksamkeit die Größe der dispergierten Tröpfchen von entscheidender Bedeutung ist. Liegt ein hoher Grad der Dispersion vor, also sind viele kleine Tröpfchen in der Schmelze verteilt, so wird die Wirkung stark herabgesetzt. Große Tropfen hingegen zeigen eine gute Wirkung. Zusammen mit den bisherigen Ergebnissen der vorliegenden Arbeit und den Messungen von Pötschke et al. (2002) lässt sich darauf schließen, dass aufgrund der unterschiedlichen chemischen Basis der TPE die in der PE-Schmelze dispergierten Tröpfchen eine derart unterschiedliche Größe besitzen, dass TPE auf Polyesterbasis gegenüber denen auf Polyetherbasis eine höhere Wirksamkeit zeigen. Dies deckt sich zudem mit den Ausführungen in Abschnitt 5.2, wonach besonders die Materialien als Additive zur *sharkskin*-Unterdrückung geeignet sind, die zum PE eine hohe Grenzflächenspannung auf-

Tabelle 5.1: Werte des minimalen Tropfendurchmessers nach Taylor (1932).

Material	chemische Basis	$\lambda$	$d_{Taylor}$ [ $10^{-8}$ m]
G140	Silikon	0,4	4,6
E685	Ester	1,0	4,4
E880	Ester	0,4	4,6
E1185	Ether	1,0	1,8
ESP9213	Ether	0,6	1,8

weisen. Da das Material G140, das auf einer Silikonbasis beruht, die effektivste Wirksamkeit zeigte, sollte die Dispersion mit PE dabei die größte Struktur aufweisen. Leider sind für dieses Material keine Grenzflächenspannungen beschrieben.

Um den Tropfendurchmesser in Dispersionen beschreiben zu können, wird oft auf das Modell von Taylor zurückgegriffen. Für Newtonsche Systeme formulierte Taylor (1932) die folgende Beziehung des stabilen Durchmessers eines kugelförmigen Tropfens ( $d_{Taylor}$ ), der nicht mehr in weitere Tropfen zerfällt:

$$d_{Taylor} = \frac{4\gamma_{\alpha\beta}(\lambda + 1)}{\dot{\gamma}\eta_m(19\lambda/4 + 4)}. \quad (5.20)$$

Der stabile Tropfendurchmesser ist abhängig von der Grenzflächenspannung  $\gamma_{\alpha\beta}$ , der Scherrate  $\dot{\gamma}$ , der Viskosität der Matrixphase  $\eta_m$  und dem Viskositätsverhältnis  $\lambda$  nach Gleichung 5.4. Einen Vergleich zwischen der Berechnung nach Taylor und einer elektronenmikroskopischen Bildanalyse an PE/TPE-Proben ist von Pötschke et al. (1997) durchgeführt worden. Die Berechnung nach Taylor führt demnach zu kleineren Werten, als in der Bildanalyse ermittelt, da die TPE-Tropfen in der PE-Matrix stark koaleszieren. Für die Viskositätswerte bei  $\dot{\gamma} = 160 \text{ s}^{-1}$  und  $T = 180 \text{ °C}$  sind die Werte von  $d_{Taylor}$  für die unterschiedlichen Materialien in Tabelle 5.1 angegeben. Angenommen wurde dabei für das Material G140 der gleiche Wert der Grenzflächenspannung wie für die Polyesterbasis. Die tabellierten Durchmesser sind rein qualitativ zu sehen, zeigen aber deutlich, dass der Viskositätseffekt in der Tat zu vernachlässigen ist. Allein die Unterschiede in der Grenzflächenspannung wirken signifikant auf den Tropfendurchmesser.

### 5.3.1 Experimentelle Untersuchung der speziellen Grenzflächeneffekte

Die Ausführungen des vorherigen Abschnitts zeigen, dass die Grenzflächeneffekte an den dispergierten TPE-Tröpfchen von entscheidender Bedeutung für die Wirksamkeit als Additiv zur *sharkskin*-Unterdrückung sind. Zur qualitativen Bestätigung sind zwei experimentelle Untersuchungen durchgeführt worden, die im folgenden beschrieben werden.

#### 5.3.1.1 Analyse der Tropfendehnung

Für die Betrachtung einer Tropfendehnung in einem nicht-mischbaren System zeigen Delaby et al. (1996) eine Methode auf, die sich gut auf die in dieser Arbeit betrachteten PE/TPE-Paarungen anwenden lässt. Die Abbildung 5.1 zeigt prinzipiell die Idee der Methode. Ein eingebetteter Tropfen mit dem Anfangsdurchmesser  $D_0$  wird sich affin zur Deformation der Matrix dehnen, wenn Grenzflächeneffekte zwischen Tropfen und Matrix zu vernachlässigen sind. In diesem Falle gilt in der Abbildung 5.1 für die Deformationen  $\lambda = \lambda_d$ . Im Gegensatz dazu sind für die PE/TPE-Systeme die Grenzflächeneffekte zum einen nicht zu vernachlässigen und zum anderen gibt es deutliche Unterschiede in der Grenzflächenspannung zwischen den einzelnen TPE-Typen. Folglich muss die Tropfendehnung in Abhängigkeit des TPE-Typs, und hier speziell bezogen auf die chemische Basis der Weichsegmente, unterschiedlich sein.

Zur Analyse der Tropfendehnung sind Proben in folgender Vorgehensweise hergestellt worden: Reines PE-Granulat wurde auf einem Mikroskopheiztisch zwischen zwei Objektträgern zu einem Plättchen gepresst. Einer Lösung von TPE in Tetrahydrofuran wurde durch einmaliges Eintauchen einer Nadel ein Tropfen entnommen, der auf dem PE-Plättchen ausgestrichen wurde. Die nun fein verteilten Tröpfchen auf dem PE wurden mit einem zweiten PE-Plättchen abgedeckt. Auf dem Mikroskopheiztisch wurde die Probe zwischen zwei Objektträgern aufgeschmolzen. Im Lichtmikroskop ist anschließend eine Stelle auf der Probe gesucht worden, die viele Tröpfchen unterschiedlicher Größe zeigt. Diese Stelle ist umkreist und die Probe nach Abkühlung auf ihre endgültige Dimension von  $7 \times 15$  mm zugeschnitten worden, so dass der Kreis mittig in der Probe liegt. Mit Hilfe des SER Dehntools des Rheometers konnte die Probe anschließend bei  $T = 180$  °C um das 2,5-fache der ursprünglichen Länge gedehnt werden. Die Dehnrates betrug dabei  $\dot{\epsilon} = 0,01$  s<sup>-1</sup>. Am

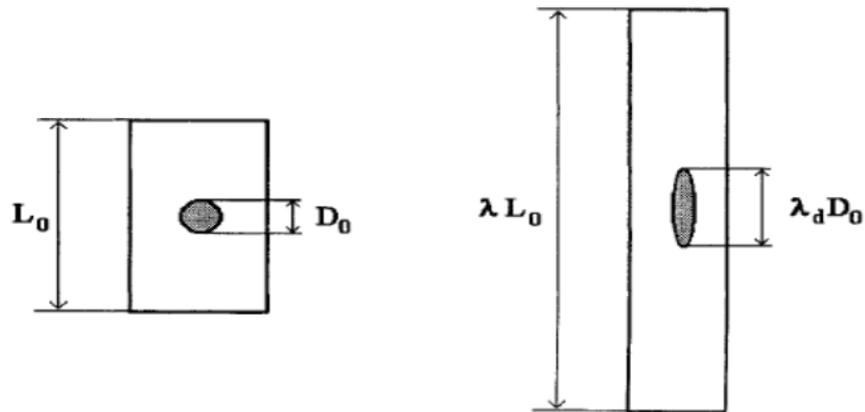


Abbildung 5.1: Affine Deformation eines eingebetteten Tropfens, wenn Grenzflächeneffekte zu vernachlässigen sind [Delaby et al. 1996].

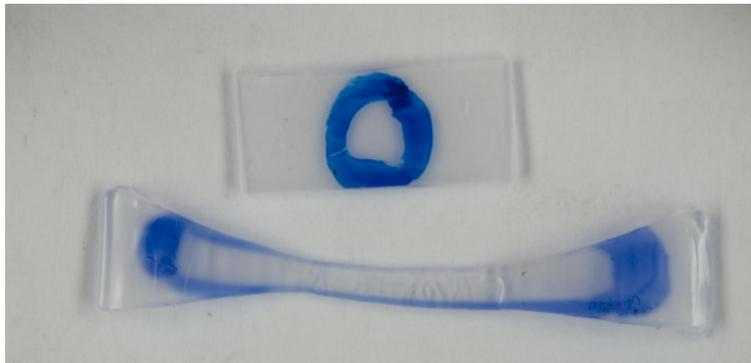


Abbildung 5.2: PE-Probe mit eingebetteten Tropfen (innerhalb des Kreises); oben: vor der Dehnung, unten: nach 2,5-facher Dehnung bei  $T = 180\text{ °C}$ .

Ende der Dehnungsphase wurde die Probe durch Überspritzen mit destilliertem Wasser im gedehnten Zustand zügig abgekühlt. Wie aus Abbildung 5.2 hervorgeht, erstreckt sich der zuvor markierte Bereich nun nahezu über die gesamte Probe. Es ist daher nicht möglich, gezielt einzelne Tropfen vor und nach der Dehnung auf der Probe wiederzufinden. Da die Dehnung aber uniaxial verlief, erfuhr jeder Bereich der Probe die gleiche Dehnung. Folglich erfuhr auch jeder Tropfen unabhängig von seiner Ausgangslage die gleiche Deformation. Mit dem Heiztisch-Mikroskop wurde die Probe wieder auf  $T = 130\text{ °C}$  aufgeheizt, um die Dehnung der Tropfen in der PE-Matrix betrachten zu können. Die Rückstellung der Tropfen bei dieser Temperatur ist ein sehr langsamer Prozess, der die Auswertung nicht beeinflusste.

Die Abbildungen 5.3 bis 5.7 zeigen jeweils die Zustände vor und nach der Dehnung der Proben. Die gut sichtbaren Tropfen besitzen vor der Dehnung einen Radius von 3 – 6  $\mu\text{m}$ . Rein qualitativ macht diese Untersuchung deutlich, dass die Tropfen der TPE-Typen G140, E685 und E880 wenig deformiert werden, während die Typen E1185 und ESP9213 starke Verformung zeigen. Die unterschiedlichen Viskositäten der Tropfen sind hierbei zu vernachlässigen, da die Elastollan-Typen für die chemische Basis Polyester und Polyether jeweils durch einen Typen hoher und niedriger Viskosität repräsentiert sind, vgl. Abbildung 4.11. Somit ist die unterschiedliche Deformation der Tropfen auf die Grenzflächenspannung zurückzuführen. In Übereinstimmung mit den bisherigen Ausführungen zeigen die Polyester-Typen eine geringere Verformung im Vergleich zu den Polyethertypen. Die Anbindung der Tropfen an die Matrix ist also schlechter.

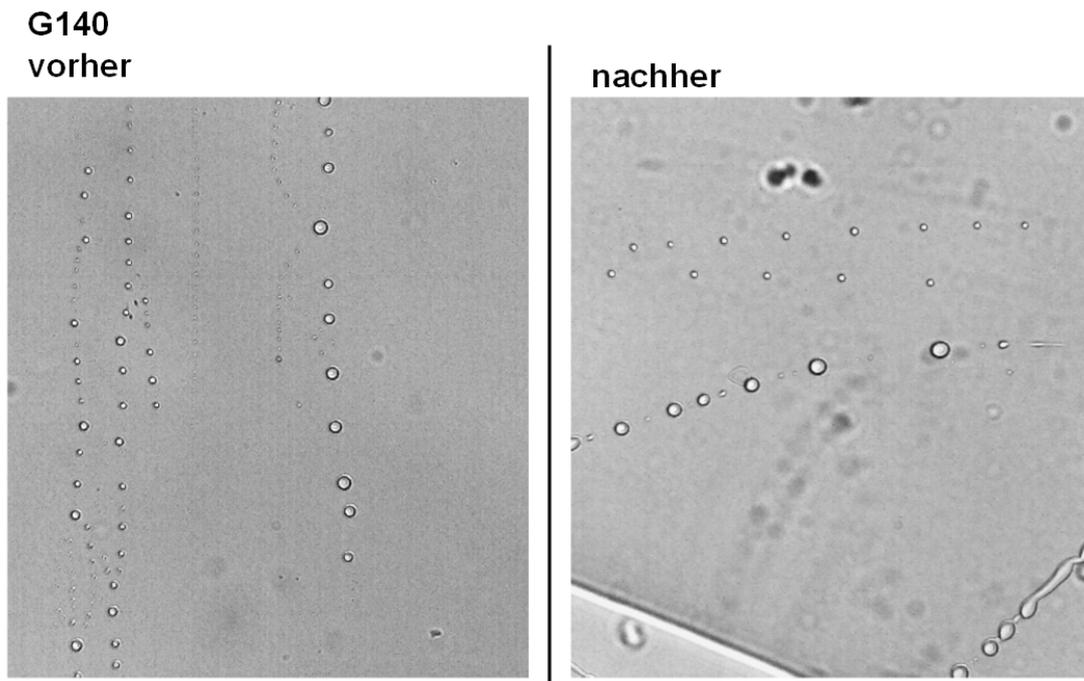


Abbildung 5.3: In PE eingebettete Tropfen aus silikonbasiertem G140 vor und nach 2,5-facher Dehnung der Matrix.

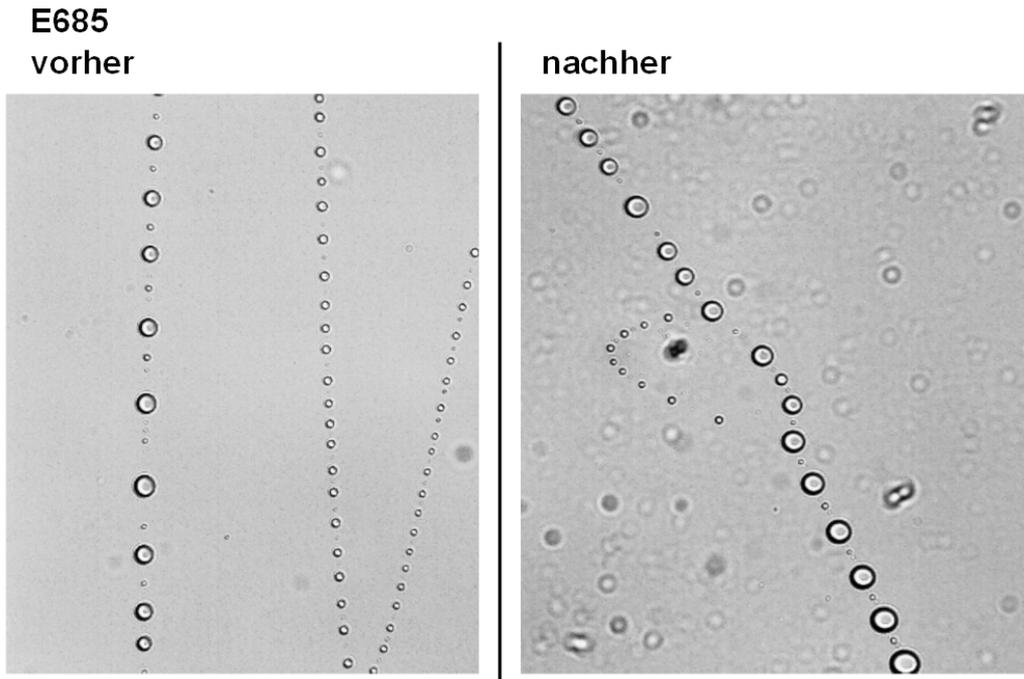


Abbildung 5.4: In PE eingebettete Tropfen aus polyesterbasiertem E685 vor und nach 2,5-facher Dehnung der Matrix.

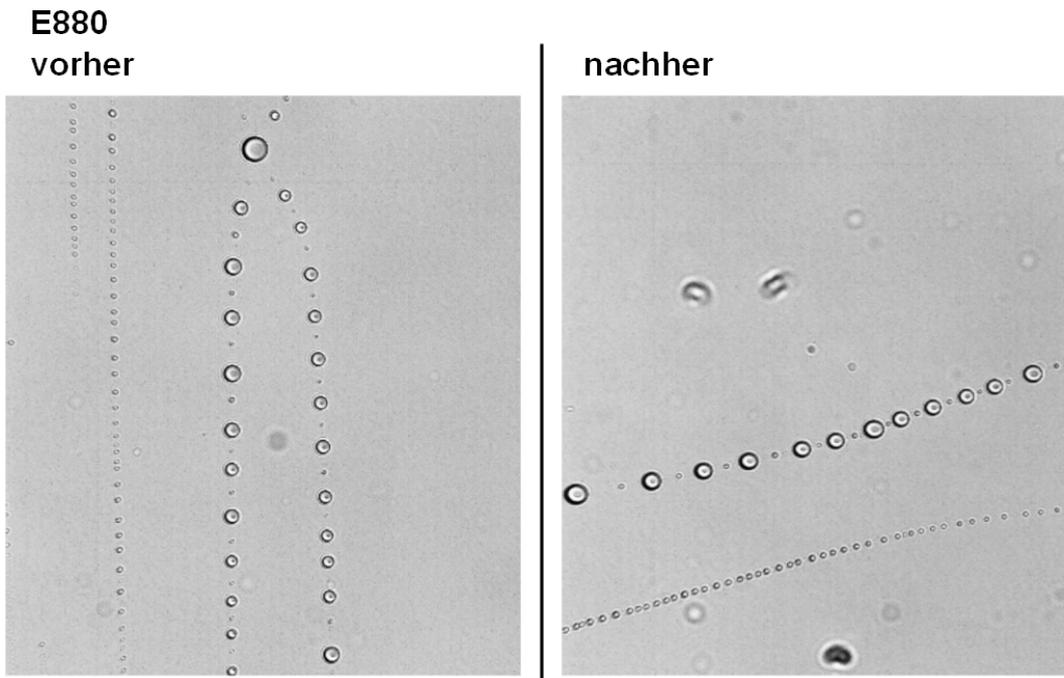


Abbildung 5.5: In PE eingebettete Tropfen aus polyesterbasiertem E880 vor und nach 2,5-facher Dehnung der Matrix.

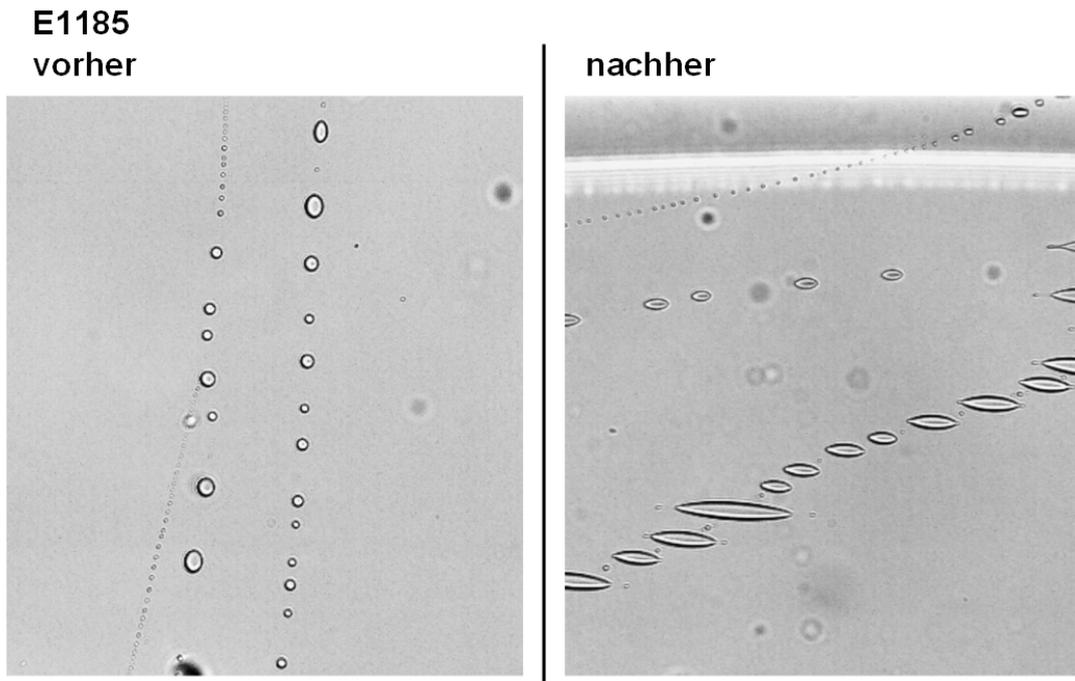


Abbildung 5.6: In PE eingebettete Tropfen aus polyetherbasiertem E1185 vor und nach 2,5-facher Dehnung der Matrix.

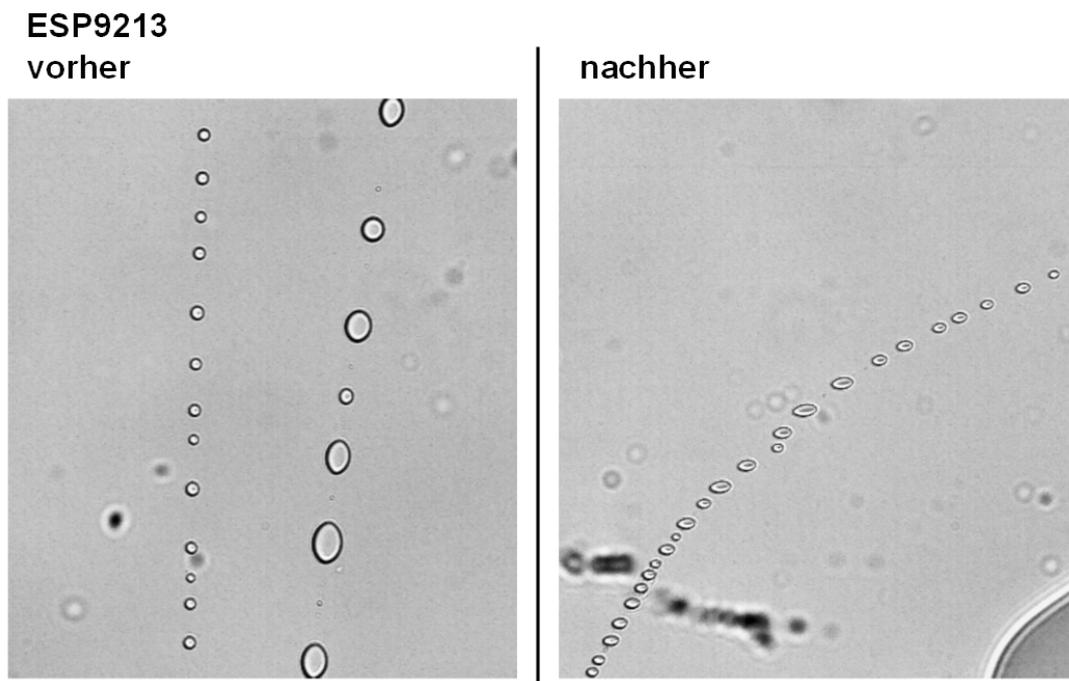


Abbildung 5.7: In PE eingebettete Tropfen aus polyetherbasiertem ESP9213 vor und nach 2,5-facher Dehnung der Matrix.

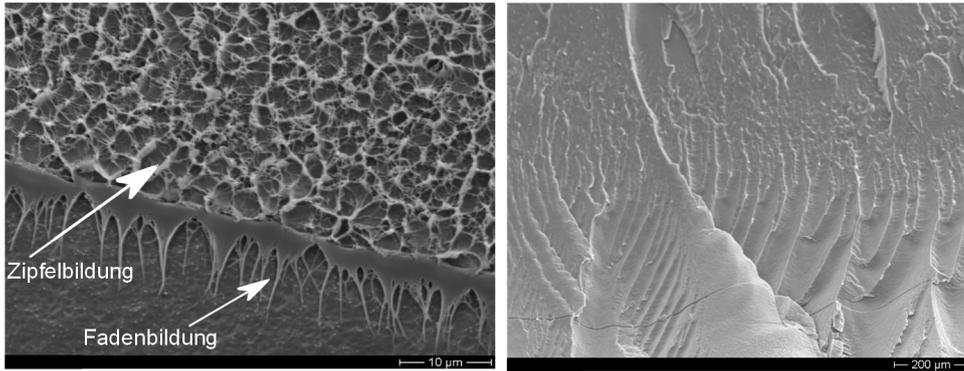


Abbildung 5.8: Elektronenmikroskopische Aufnahme der typischen Bruchbilder an einer PE-Probe; links: Zipfel- und Fadenbildung durch duktilen Bruch, rechts: Treppensteinmuster durch Sprödbbruch.

### 5.3.1.2 Analyse im Elektronenmikroskop

Nach dem Model von Oriani und Chapman (2003) ist die Tropfengröße entscheidend für die Wirksamkeit eines Additivs zur *sharkskin*-Unterdrückung. Die Werte in Tabelle 5.1 spiegeln zudem die Klassifizierung der Wirksamkeit der verschiedenen TPE-Typen wider, wie sie von Müller (2009) experimentell in Extrusionsversuchen ermittelt wurde. Demnach muss sich an Extrusionsproben aus PE/TPE-Mischungen eine unterschiedliche Struktur der Dispersion zeigen, wie sie auch Pötschke et al. (2002) angeben. Dazu sind die in Abschnitt 3.3.3 beschriebenen Emulsionsproben in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) betrachtet worden. Die extrudierten Stränge sind dabei zunächst in flüssigem Stickstoff abgekühlt und anschließend quer zur Extrusionsrichtung gebrochen worden. Diese Proben wurden einzeln für 12 Stunden in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur und weitere 4 Stunden bei 60 °C gelagert. Da das THF nur die TPE löst, konnten diese spezifisch aus der Probenoberfläche entfernt werden. Nach weiteren 12 Stunden Trocknung bei 60 °C konnten die Bruchflächen mit Gold gesputtert und im REM betrachtet werden.

Um die REM-Bilder korrekt zu analysieren, werden kurz zwei für PE typische Bruchphänomene dargestellt, wie sie von Ehrenstein et al. (2011) beschrieben sind. Die Probenvorbereitung über die Abkühlung in flüssigem Stickstoff und das anschließende Brechen ergibt sogenannte *spröde Gewaltbrüche*. Da sich der Sprödbbruch quer durch das Material ausbreitet, entstehen an Inhomogenitäten im Material charakteristische Keilstufen. Die Bruchfront teilt sich in mehrere Teilbah-

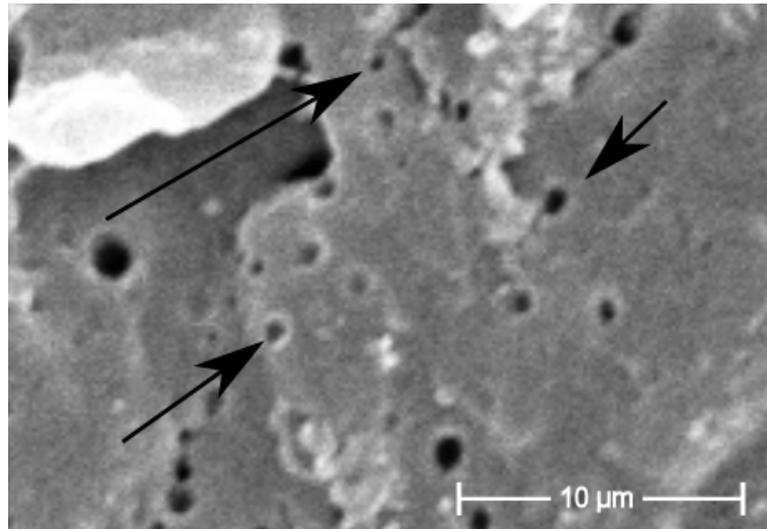


Abbildung 5.9: Elektronenmikroskopische Aufnahme am Rand einer Emulsionsprobe mit 5 m% G140, einem TPE auf Silikonbasis. Die Bruchfläche der Probe liegt quer zur Extrusionsrichtung und ist 1000-fach vergrößert. Pfeile deuten beispielhaft auf die Hohlräume durch das herausgelöste TPE.

nen, die sich im weiteren Verlauf wieder vereinigen. Es entstehen Treppmuster und absplittende Späne. Ist das Material jedoch nicht ausreichend abgekühlt, entsteht ein duktiler Bruch. Das bedeutet, dass es im Material zunächst einen Verstreckungsvorgang gibt, der erst bei einer ausreichend hohen Verformung zum Bruch führt. Charakteristisch für dieses Bruchbild ist die Zipfel- und Fadenbildung. Die Abbildung 5.8 zeigt Beispiele dieser Bruchformen. Die Auswaschung einer Komponente, so wie es durch das THF erfolgt, führt zu deutlich sichtbaren Vertiefungen bzw. schwarz erscheinenden Löchern auf der Bruchoberfläche.

Die Abbildungen 5.9 bis 5.13 zeigen nun jeweils die charakteristische Tropfenverteilung im Randbereich der Emulsionsproben. Dabei ist klar zu erkennen, dass die Tröpfchen bei dem Material G140 vergleichsweise groß sind. Die Polyestertypen zeigen immer noch deutlich größere Tropfen als die Polyethertypen. Bei dem Material E1185 sind die Tropfen sogar erst bei 2000-facher Vergrößerung deutlich, siehe Abbildung 5.12. Somit bestätigt sich zum einen das Modell von Oriani und Chapman (2003) und ebenso die Aussage von Pötschke et al. (2002), dass die Polyestertypen aufgrund ihrer höheren Grenzflächenspannung zu einer gröberen Dispersion führen. Angemerkt sei noch, dass die Emulsionsproben eine sehr viel höhere TPE-Konzentration beinhalten als es praktisch zur *sharkskin*-Unterdrückung notwendig ist. Die hohe TPE-Zugabe führt aber erst zu eindeutig sichtbaren Effekten.

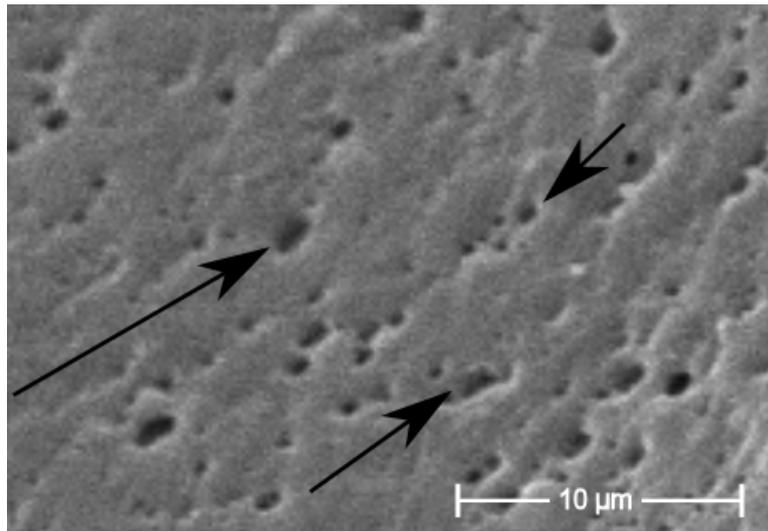


Abbildung 5.10: Elektronenmikroskopische Aufnahme am Rand einer Emulsionsprobe mit 5 m% E685, einem TPE auf Polyesterbasis. Die Bruchfläche der Probe liegt quer zur Extrusionsrichtung und ist 1000-fach vergrößert. Pfeile deuten beispielhaft auf die Hohlräume durch das herausgelöste TPE.

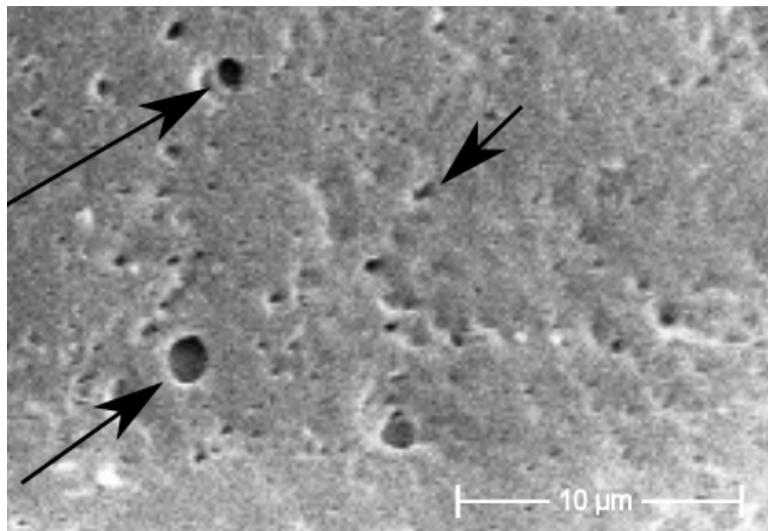


Abbildung 5.11: Elektronenmikroskopische Aufnahme am Rand einer Emulsionsprobe mit 5 m% E880, einem TPE auf Polyesterbasis. Die Bruchfläche der Probe liegt quer zur Extrusionsrichtung und ist 1000-fach vergrößert. Pfeile deuten beispielhaft auf die Hohlräume durch das herausgelöste TPE.

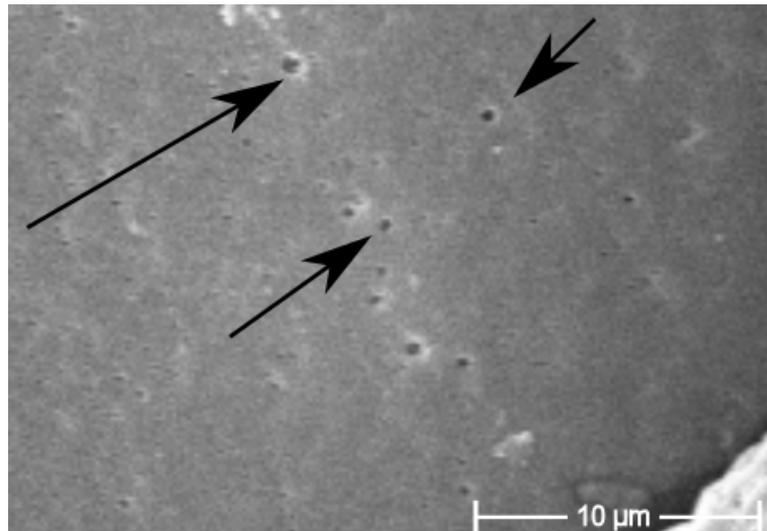


Abbildung 5.12: Elektronenmikroskopische Aufnahme am Rand einer Emulsionsprobe mit 5 m% E1185, einem TPE auf Polyetherbasis. Die Bruchfläche der Probe liegt quer zur Extrusionsrichtung und ist 1000-fach vergrößert. Pfeile deuten beispielhaft auf die Hohlräume durch das herausgelöste TPE.

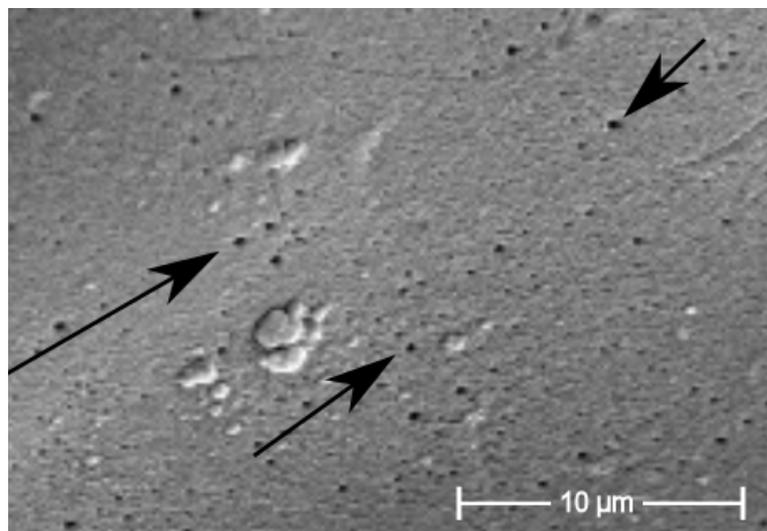


Abbildung 5.13: Elektronenmikroskopische Aufnahme am Rand einer Emulsionsprobe mit 5 m% ESP9213, einem TPE auf Polyetherbasis. Die Bruchfläche der Probe liegt quer zur Extrusionsrichtung und ist 1000-fach vergrößert. Pfeile deuten beispielhaft auf die Hohlräume durch das herausgelöste TPE.

## 5.4 Schlussfolgerungen aus der Betrachtung der Grenzflächen

Die im vorherigen Kapitel beschriebenen rheologischen Untersuchungen lieferten keine abschließenden Erkenntnisse, mit deren Hilfe sich die unterschiedliche Wirksamkeit der TPE-Typen zur Unterdrückung des *sharkskin*-Effekts erklären lässt. Die praxisnahe Betrachtung der Emulsion zwischen PE und TPE zeigt, dass Grenzflächeneffekte zwischen Tropfen und Matrix von besonderer Bedeutung sind. Die experimentelle Bestimmung der Grenzflächenspannung ist dabei besonders schwierig. Aufgrund der Zweiphasigkeit des TPE, in denen die Weichsegmente die eine und die Hartsegmente die andere Phase bilden, können Oberflächenspannungen sinnvoll nur an Modellsystemen der Einzelphasen gemessen werden. Zusätzlich sind die Oberflächenspannungsmessungen noch bei Temperaturen um 160 °C zu messen. Aparativ eignet sich daher nur die Methode des hängenden Tropfens für solche Messungen. Die Ergebnisse einer entsprechenden Untersuchung sind von Pötschke et al. (2002) erstmalig beschrieben. Es zeigt sich, dass es in Mischung mit Polyolefinen neben der Ausbildung von Tropfen zu einer Anlagerung der Weichsegmente in der Phasengrenzfläche kommt. Damit sind die Grenzflächeneigenschaften bestimmt durch die chemische Basis der TPE. In Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Erkenntnissen, den Ergebnissen von Kulikov (2005) und Müller (2009) kann die unterschiedliche Wirksamkeit der TPE zur *sharkskin*-Unterdrückung auf die chemische Struktur der TPE zurückgeführt werden. Bisher ist dieser Aspekt nicht betrachtet worden. Aus den qualitativen Untersuchungen und in Verbindung mit dem Modell von Oriani und Chapman (2003) ergibt sich, dass die silikon- und polyesterbasierten TPE besonders grobe Dispersionsstrukturen im PE zeigen. Die Tropfen dieser Materialklasse sind verhältnismäßig groß. Für Fluorpolymere zeigten Oriani und Chapman (2003), dass die Effektivität der Additive abhängig von der Tropfengröße ist. Große Tropfen bringen somit beim Anhaften mehr Additivmasse an die Wand. Kleine Tropfen haben im Gegensatz dazu eine geringere Wahrscheinlichkeit, überhaupt an die Wand zu kommen und die im Falle des Haftens mitgeführte Additivmasse ist zu gering, um wirkungsvoll ein Gleiten hervorzurufen. Somit zeigt sich, dass die Mechanismen der *sharkskin*-Unterdrückung durch TPE analog zu denen der Fluorpolymere sind. Die Größe der Additivtropfen folgt bei den TPE direkt aus der chemischen Basis.



## 6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sind Untersuchungen zur Wirkung thermoplastischer Elastomere (TPE) als Additive zur Unterdrückung des *sharkskin*-Effekts bei der Extrusion von Polyethylen beschrieben. Während bereits aus den Arbeiten von Kulikov (2005) und Müller (2009) die Wirksamkeit und eine Klassifikation der Effektivität einiger TPE-Typen hervor geht, ist es das Ziel dieser Arbeit gewesen zu klären, wodurch sich diese unterschiedliche Effektivität ergibt. Neben den ökologischen Vorteilen gegenüber den herkömmlichen Verarbeitungshilfsmitteln auf Fluorbasis erzielen die TPE eine Kostenersparnis. Diese Vorteile verringern sich jedoch deutlich, wenn die Zugabemengen für die wirksame *sharkskin*-Unterdrückung hoch sind. Aufgrund der unterschiedlichen Effektivität eignen sich daher nur einige spezielle Typen aus der großen Gruppe der TPE. In dieser Arbeit ist dargestellt, anhand welcher Kriterien eine Materialauswahl für die Verwendung von TPE zur *sharkskin*-Unterdrückung zu treffen ist, um vor allem die Kostenvorteile maximal nutzen zu können.

Die Entstehung des *sharkskin*-Effekts ist durch das Modell von Cogswell (1977) gut beschrieben. Die Extrusion von viskoelastischem Material führt zwangsläufig zur Strangaufweitung außerhalb der Extrusionsdüse und einer Änderung des Strömungsprofils. Am Düsenaustritt anhaftendes Material wird abgelöst, wenn sich zwischen der haftenden Randschicht und der weiterströmenden Kernphase des Materials eine ausreichend hohe Zugspannung aufgebaut hat und es dadurch zum kohäsiven Bruch kommt. Dieser sich fortlaufend wiederholende Prozess führt zur charakteristischen Oberflächenstruktur des *sharkskin*-Effekts. Die Unterdrückung dieses Schmelzebruchs erfolgt über die Anlagerung eines Verarbeitungshilfsmittels an der Wand der ausformenden Düse und der sich einstellenden Gleitgeschwindigkeit in der Phasengrenze zur Polymerschmelze. Somit wird eine Reduktion der Spannungen an der Extrudatoberfläche hervorgerufen. Basierend auf der Arbeit von Zhao und Macosko (2002) ist im Platte-Platte Rheometer die Gleitgeschwindigkeit in der Phasengrenzfläche zwischen Polyethylen und verschiedenen TPE-Typen er-

mittelt worden. Als Ergebnis zeigt sich, dass die verschiedenen thermoplastischen Elastomere zum Polyethylen jeweils eine ähnlich hohe Gleitgeschwindigkeit ausbilden. Dabei ist die Gleitgeschwindigkeit direkt proportional der anliegenden Schubspannung und bereits sehr deutlich bei Vorhandensein von nur zwei Grenzflächen im Messspalt ab Messbeginn zu ermitteln. Im Gegensatz dazu stehen die Untersuchungen von Lee et al. (2009), in denen für die Systeme Polystyrol (PS) / Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) / Fluorpolymer (FP) Gleiten erst ab einer Grenzflächenzahl größer als 20 und ab Schubspannungen größer als  $\tau = 3000$  Pa messbar sind.

Nach der Methode von Yoshimura und Prud'homme (1988), bei der Rotationsmessungen bei zwei unterschiedlichen Spaltweiten miteinander verglichen werden, wird für PE und ausgewählte TPE die Wandgleitgeschwindigkeit gegenüber Stahl bestimmt. Es ist gezeigt worden, dass für PE keine Wandgleitgeschwindigkeit vorliegt. Im Gegensatz dazu konnte eine Wandgleitgeschwindigkeit für die TPE ermittelt werden, die ebenfalls eine direkte Proportionalität zur Schubspannung zeigt. Aus einem Vergleich der Gleitgeschwindigkeiten gegenüber Stahl und PE folgt, dass die niedrigviskosen TPE eine höhere Gleitgeschwindigkeit gegenüber Stahl zeigen, als es das höher viskose TPE zeigt. Für das höher viskose TPE liegen die Gleitgeschwindigkeiten gegenüber Stahl und PE in der gleichen Größenordnung. Wie später gezeigt wird, sind die Eigenschaften an der Phasengrenze zwischen PE und TPE durch die chemische Struktur der Weichsegmente bestimmt. Im Kontakt mit Stahl hingegen ist nur die Viskosität der TPE entscheidend für den Wert der Gleitgeschwindigkeit.

An den untersuchten Materialien wurden Messungen der ersten Normalspannungsdifferenz durchgeführt. Diese sind mit den empirischen Beziehungen nach Laun (1978, 1986) verglichen worden und zeigen qualitativ gute Übereinstimmung. Einschränkend ist dabei eine der Messung überlagerte Vernetzung des Materials, die bei den TPE-Typen höherer Viskosität deutlicher ausgeprägt ist. Exemplarisch wird der Einfluss der Differenz der ersten Normalspannungsdifferenz zwischen PE und TPE auf die Phasentrennung betrachtet. Im Platte-Platte Rheometer lagert sich das Material mit den niedrigeren Werten der ersten Normalspannungsdifferenz und folglich der niedrigeren Viskosität in Richtung steigender Schergeschwindigkeiten. In einer Rohrströmung führt dies zur Umlagerung der niedrigviskosen Komponente an die Wand. Auf die Extrusionsanwendung übertragen ist dies jedoch zu

---

vernachlässigen, da die Zeit des Düsendurchtritts der Schmelze zu kurz ist, um diese Phasentrennung entlang des Schergeschwindigkeitsgradienten hervorzurufen.

Die weiteren Untersuchungen zur Wirkung der TPE als Additive zur *sharkskin*-Unterdrückung erstrecken sich über die Betrachtung der Grenzflächeneffekte in der Phasengrenze zwischen dispergierten TPE-Tropfen und PE-Matrix. Aus den Ergebnissen von Pötschke et al. (1997, 2002), die für spezielle PE/TPE-Systeme die Grenzflächenspannung und die Dispersionsstruktur ermittelt haben, folgt, dass die chemische Basis der TPE-Weichsegmente entscheidenden Einfluss auf die Grenzflächenspannung besitzt. Begründet ist dies durch den zweiphasigen Aufbau der TPE, in denen Hart- und Weichsegmente nebeneinander vorliegen. In der Schmelze kommt es zu einer Phasentrennung im TPE und im Kontakt mit PE lagern sich die Weichsegmente aufgrund unterschiedlicher Oberflächenspannungen in der Phasengrenzfläche an und bestimmen somit deren Eigenschaften. Abhängig davon stellt sich eine unterschiedliche Dispersionsstruktur ein. Dabei zeigen TPE auf Polyester- oder Silikonbasis grobe Strukturen mit relativ großen Tropfen. Diese Ergebnisse werden qualitativ anhand von lichtmikroskopischen Aufnahmen an einzelnen TPE-Tropfen in der PE-Matrix bzw. rasterelektronenmikroskopischen Bildern an Emulsionsproben bestätigt und tragen wesentlich zur Erklärung der unterschiedlichen Effektivität der TPE bei.

Abschließend kann die Wirkung thermoplastischer Elastomere als Additive zur *sharkskin*-Unterdrückung wie folgt beschrieben werden. Aufgrund der Nicht-Mischbarkeit von PE und TPE dispergiert das TPE in Form von Tropfen in der PE-Matrix. Die Dispersionsstruktur wird dabei von der Grenzflächenspannung zwischen PE und TPE beeinflusst. Innerhalb der TPE-Phase kommt es bedingt durch die unterschiedlichen Oberflächenspannungen von Hart- und Weichsegmenten zur Phasentrennung. Im Kontakt zum PE lagern sich die Weichsegmente in der Grenzfläche der Tropfen an. Die chemische Struktur der Weichsegmente führt dabei zu unterschiedlichen Werten in der Grenzflächenspannung. Für TPE auf Polyetherbasis resultiert daraus eine sehr feine Dispersionsstruktur mit vielen kleinen Tropfen, während TPE auf Polyester- oder Silikonbasis grobe Strukturen mit großen Tropfen zeigen. Dem Modell von Oriani und Chapman (2003) folgend ist die Effektivität von Additiven zur *sharkskin*-Unterdrückung abhängig von der anhaftenden Masse einzelner Additivtropfen an der Düsenwand. Das Anhaften weniger großer Tropfen ist dabei effektiver als ein Anhaften vieler kleiner Tropfen. Für alle untersuchten PE/TPE-Systeme wird in der Phasengrenzfläche eine Gleitgeschwindigkeit gleicher

Größenordnung festgestellt. Die Dispersionsstruktur ist jedoch abhängig von der chemischen Basis der Weichsegmente sehr unterschiedlich. Anhand der unterschiedlichen Tropfengröße kann nun die Klassifizierung der Effektivität der TPE, wie sie bereits von Müller (2009) beschrieben wurde, erklärt werden. Die TPE-Typen auf Polyester- bzw. Silikonbasis sind also effektiver, da sie größere Tropfen in der PE-Matrix bilden. Die geringere Effektivität eines niedrigviskosen TPE auf Polyesterbasis ist weiterhin durch die in dieser Arbeit ermittelte Gleitgeschwindigkeit gegenüber Stahl zu erklären. Anhaftende Tropfen dieses Materials gleiten daher vergleichsweise schnell entlang der Düsenwand ab. Zur effektiven *sharkskin*-Unterdrückung bei der Extrusion von Polyethylen sind somit diejenigen thermoplastische Elastomere geeignet, deren Weichsegmente eine besonders hohe Grenzflächenspannung zum Polyethylen zeigen und deren Viskosität ähnlich der des Polyethylens ist.

# Literaturverzeichnis

- Adjari, A., F. Brochard-Wyart, P. G. de Gennes, L. Leibler, J. L. Viovy, and M. Rubinstein (1994). Slippage of an entangled polymer melt on a grafted surface. *Physica A* 204, 17–39.
- Allal, A., A. Lavernhe, B. Vergnes, and G. Marin (2006). Relationship between molecular structure and sharkskin defect for linear polymers. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 134, 127–135.
- Allal, A. and B. Vergnes (2007). Molecular design to eliminate sharkskin defect for linear polymers. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 146, 47–50.
- Allal, A. and B. Vergnes (2009). Molecular interpretation of the stick-slip defect of linear polymers. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 164, 1–8.
- Allport, D. C. and A. A. Mohajer (1973). Properties - structure relationships in polyurethane block copolymers. In D. C. Allport and W. H. Janes (Eds.), *Block copolymers*, Chapter 8C. Wiley.
- Auerbach, R., J. Feldmann, and W. Ostwald (1927). Weitere Beiträge zur Kenntnis von Solen mit Struktur-Viskosität, I. Zur Viskosimetrie der Ammonium-Oleat-Salze. *Kolloid Zeitschrift* 43, 155–180.
- Benbow, J. J. and P. Lamb (1963). New aspects of melt fracture. *SPE Transactions* 3, 7–17.
- Bigio, D., M. G. Meillon, S. B. Kharchenko, D. Morgan, H. Zhou, S. R. Oriani, C. W. Macosko, and K. B. Migler (2005). Coating kinetics of fluoropolymer processing aids for sharkskin elimination: The role of droplet size. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 131, 22–31.
- Black, W. B. and M. D. Graham (1999). Effect of wall slip on the stability of viscoelastic plane shear flow. *Physics of Fluids* 11, 1749–1756.

- Boltzmann, L. (1876). Zur Theorie der elastischen Nachwirkung. *Poggendorff Annalen der Physik Ergänzungsband 7*, 624–654.
- Braun, D. (1978). *Erkennen von Kunststoffen*. Hanser.
- Brochard-Wyart, F., P. G. de Gennes, and P. Pincus (1992). Suppression of sliding at the interface between incompatible polymer melts. *Comptes Rendus De L Academie des Science Serie II 314*, 873–878.
- Byars, J. A., A. Öztekin, R. A. Brown, and G. H. McKinley (1994). Spiral instabilities in the flow of highly elastic fluids between rotating parallel disks. *Journal of Fluid Mechanics 271*, 173–218.
- Cogswell, F. N. (1977). Stretching flow instabilities at the exits of extrusion dies. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 2*, 37–47.
- Cox, W. P. and E. H. Merz (1958). Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *Journal of Polymer Science 28*, 619–621.
- de Gennes, P. G. (1979). *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press.
- de Gennes, P. G. (1987). Polymers at an interface; A simplified view. *Advances in Colloid and Interface Science 27*, 189–209.
- Dealy, J. M. and R. G. Larson (2006). *Structure and Rheology of Molten Polymers*. Hanser.
- Delaby, I., B. Ernst, Y. Germain, and R. Muller (1996). Droplet deformation in immiscible polymer blends during transient uniaxial elongation flow. *Polymer Engineering and Science 36*, 1627–1635.
- Denn, M. M. (2001). Extrusion instabilities and wall slip. *Annual Review Fluid Mechanics 33*, 265–287.
- Domininghaus, H. (1998). *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. Springer.
- Dubrocq-Baritaud, C., E. Darque-Ceretti, and B. Vergnes (2011). Multiscale phenomena induced by fluoropolymer processing aids during the extrusion of linear-low density polyethylene. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 166*, 1–11.

- Dupré, A. M. (1869). *Théorie mécanique de la chaleur*. Gauthier-Villars.
- Ehrenstein, G., L. Engel, H. Klingele, and H. Schaper (2011). *REM von Kunststoffschäden*. Hanser.
- Elemans, P. H. M., J. M. H. Janssen, and H. E. H. Meijer (1990). The measurement of interfacial tension in polymer/polymer systems: The breaking thread method. *Journal of Rheology* 34, 1311–1325.
- Elmendorp, J. J. (1986). A study on polymer blending microrheology. *Polymer Engineering and Science* 26, 418–426.
- Ferry, J. D. (1980). *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley.
- Fyrillas, M., G. Georgiou, D. Vlassopoulos, and S. Hatzikiriakos (1999). A mechanism for extrusion instabilities in polymer melts. *Polymer Engineering and Science* 39, 2498–2504.
- Gang, H.-G., J. A. Cuculo, S. Nam, and D. H. Crater (1995). Frictional properties of polyolefins treated with fluoroelastomer processing aids. *Journal of Applied Polymer Science* 55, 1465–1476.
- Han, C. D. (2007). *Rheology and Processing of Polymeric Materials*. Oxford University Press.
- Hättig, J. and J. Winkler (2011). *Bei thermoplastischen Polyurethanen bestimmt das Herstellverfahren die Verarbeitungseigenschaften*. Bayer material Science. [www.tpe-u.com](http://www.tpe-u.com), Abruf 18.12.2011.
- Hatzikiriakos, S. G., P. Hong, W. Ho, and C. W. Stewardt (1995). The effect of teflon coatings in polyethylene capillary extrusion. *Journal of Applied Polymer Science* 55, 595–603.
- Hong, Y., S. J. Coombs, J. J. Cooper-White, M. E. Mackay, C. J. Hawker, E. Malmström, and N. Rehnberg (2000). Film blowing of linear low-density polyethylene blended with a novel hyperbranched polymer processing aid. *Polymer* 41, 7705–7713.
- Huneault, M. A., Z. H. Shi, and L. A. Utracki (1995). Development of polymer blend morphology during compounding in a twin screw extruder. part IV: A new

- computational model with coalescence. *Polymer Engineering and Science* 35, 115–127.
- Inn, Y. W., R. J. Fischer, and M. T. Shaw (1998). Visual observation of development of sharkskin melt fracture on polybutadien extrusion. *Rheologica Acta* 37, 573–582.
- Jay, P., J. M. Piau, N. E. Kissi, and J. Cizeron (1998). The reduction of viscous extrusion stresses and extrudate swell computation using slippery exit surfaces. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 79, 599–617.
- Joanny, J.-F. (1992). Lubrication by molten polymer brushes. *Langmuir* 8, 989–995.
- Joseph, D. D. (1997). Lubricated pipelining. *Powder Technology* 94, 211–215.
- Kazatchkov, I. B., F. Yip, and S. G. Hatzikiriakos (2000). The effect of boron nitride on the rheology and processing of polyolefins. *Rheologica Acta* 39, 583–394.
- Kharchenko, S. B., P. McGuiggan, and K. B. Migler (2003). Flow induced coating of fluoropolymer additives: Development of frustrated total internal reflection imaging. *Journal of Rheology* 47, 1523–1545.
- Kulikov, O. (2005). Novel processing aids for extrusion of polyethylene. *Journal of Vinyl & Additive Technology* 11, 127–131.
- Kulikov, O. and K. Hornung (2004). A simple way to suppress surface defects in the processing of polyethylene. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 124, 103–114.
- Laun, H. M. (1978). Description of the non-linear shear behaviour of a low density polyethylene melt by means of an experimentally determined strain dependent memory function. *Rheologica Acta* 17, 1–15.
- Laun, H. M. (1986). Prediction of elastic strains of polymer melts in shear and elongation. *Journal of Rheology* 30, 459–501.
- Lee, P. C., H. E. Park, D. C. Morse, and C. W. Macosko (2009). Polymer-polymer interfacial slip in multilayered films. *Journal of Rheology* 53, 893–915.
- Léger, L., H. Hervet, G. Massey, and E. Durliat (1997). Wall slip in polymer melts. *Journal of Physics: Condensed Matter* 9, 7719–7740.

- Lerdwijitjarud, W., A. Sirivat, and R. G. Larson (2002). Influence of elasticity on dispersed-phase droplet size in immiscible polymer blends in simple shearing flow. *Polymer Engineering and Science* 42, 798–809.
- Lo, H. H.-K., C.-M. Chan, and S.-H. Zhu (1999). Characterization of the lubricant layer formed at the interface between the extrudate and the die wall during the extrusion of high density polyethylene and fluorelastomer blends by XPS, SIMS and SEM. *Polymer Engineering and Science* 39, 721–732.
- Macosko, C. W. (1994). *Rheology Principles, Measurements and Application*. VCH.
- Metzner, A. B. (1958). Fracture of non-newtonian fluids at high shear stress. *Industrial and Engineering Chemistry* 50, 1577–1580.
- Mhetar, V. and L. A. Archer (1998). Slip in entangled polymer melts. 1. General features. *Macromolecules* 31, 8607–8616.
- Migler, K. B., C. Lavallee, M. P. Dillon, S. S. Woods, and C. L. Gettinger (2001). Visualizing the elimination of sharkskin through polymer processing additives: Coating and polymer-polymer slippage. Internetabruf, <http://multimedia.3m.com;09.01.2012>. Dynamar 3M.
- Müller, M. (2009). *Neuartige Additive für die Kunststoffverarbeitung*. Ph. D. thesis, Technische Universität Berlin.
- Münstedt, H., M. Schmidt, and E. Wassner (2000). Stick and slip phenomena during extrusion of polyethylene melts as investigated by laser-doppler velocimetry. *Journal of Rheology* 44, 413–427.
- Oriani, S. R. and G. R. Chapman (2003). Fundamentals of melt fracture elimination using fluoropolymer processing aids. *SPE ANTEC Technical Papers* 49, 22–26.
- Petrie, C. J. S. and M. M. Denn (1976). Instabilities in polymer processing. *AIChE Journal* 22, 209–236.
- Pötschke, P. and J. Pionteck (2012). Surface tension, interfacial tension and morphology in blends of thermoplastic polyurethanes and polyolefins, part II: Melt interfacial tension and blend morphology - interfacial segregation within TPU against polyethylene. Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. private Mitteilung.

- Pötschke, P., J. Pionteck, and H. Stutz (2002). Surface tension, interfacial tension, and morphology in blends of thermoplastic polyurethanes and polyolefines. part I. Surface tension of melts of tpu model substances and polyolefins. *Polymer* 43, 6965–6972.
- Pötschke, P., K. Wallheinke, H. Fritsche, and H. Stutz (1997). Morphology and properties of blends with different thermoplastic polyurethanes and polyolefines. *Journal of Applied Polymer Science* 64, 749–762.
- Ramamurthy, A. V. (1986). Wall slip in viscous fluids and influence of materials of construction. *Journal of Rheology* 30, 337–357.
- Rathod, N. and S. G. Hatzikiriakos (2004). The effect of surface energy of boron nitride on polymer processability. *Polymer Engineering and Science* 44, 1543–1550.
- Rayleigh, L. (1879). On the capillary phenomena of jets. *Proceedings of the Royal Society London* 29, 71–97.
- Rosenbaum, E. E., S. K. Randa, S. G. Hatzikiriakos, C. W. Stewart, D. L. Henry, and M. Buckmaster (2000). Boron nitride as a processing aid for the extrusion of polyolefins and fluoropolymers. *Polymer Engineering and Science* 40, 179–190.
- Schwarzel, F. R. (1990). *Polymermechanik*. Springer.
- Spencer, R. S. and R. E. Dillon (1949). The viscous flow of molten polystyrene II. *Journal of Colloid Science* 4, 241–255.
- Taylor, G. I. (1932). The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* 138, 41–48.
- Tomotika, S. (1935). On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid. *Proceedings of the Royal Society London Series A* 150, 322–337.
- Tordella, J. P. (1956). Fracture in the extrusion of amorphous polymers through capillaries. *Journal of Applied Physics* 27, 454–458.
- Tordella, J. P. (1957). Capillary flow of molten polyethylene - A photographic study of melt fracture. *Transactions of the Society of Rheology* 1, 203–212.

- Tordella, J. P. (1958). An instability in the flow of molten polymers. *Rheologica Acta* 1, 216–221.
- Uhland, E. (1976). Modell zur Beschreibung des Fließens wandgleitender Substanzen durch Düsen. *Rheologica Acta* 15, 30–39.
- Utracki, L. A. and Z. H. Shi (1992). Development of polymer blend morphology during compounding in a twin screw extruder. part I: Droplet dispersion and coalescence - A review. *Polymer Engineering and Science* 32, 1824–1833.
- van Krevelen, D. W. and K. te Nijenhuis (2009). *Properties of Polymers*. Elsevier.
- Vanoene, H. (1972). Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow. *Journal of Colloid and Interface Science* 40, 448–467.
- Vilmin, T. and E. Raphael (2005). Sliding friction between an elastomer network and a grafted polymer layer: The role of cooperative effects. *Europhysics Letters* 69, 971–977.
- Wagner, M. H. (1976). Analysis of time-dependent non-linear stress-growth data for shear and elongational flow of a low-density branched polyethylene melt. *Rheologica Acta* 15, 136–142.
- Wang, J., M. Kontopoulou, Z. Ye, R. Subramanian, and S. Zhu (2008). Chain-topology-controlled hyperbranched polyethylene as effective polymer processing aid (PPA) for extrusion of a metallocene linear-low-density polyethylene (mLLDPE). *Journal of Rheology* 52, 243–260.
- Wang, S. Q., P. A. Drda, and Y. W. Inn (1996). Exploring molecules origins of sharkskin, partial slip, and slope change in flow curves of linear low density polyethylene. *Journal of Rheology* 40, 875–898.
- Wilson, G. M. and B. Khomami (1993). An experimental investigation of interfacial instabilities in multilayer flow of viscoelastic fluids. II. Elastic and nonlinear effects in incompatible polymer systems. *Journal of Rheology* 37, 315–339.
- Winter, H. H. (2011). Amherst Rheology Course Synergy Between Experiment and Theory in Rheology.
- Wu, S. (1982). *Polymer Interface and Adhesion*. Marcel Dekker.

- Xing, K. C. and H. P. Schreiber (1996). Fluoropolymers and their effect on processing linear low-density polyethylene. *Polymer Engineering and Science* 36, 387–393.
- Yoon, P. J. (2000). *Effect of Thermal History on the Rheological Properties of Thermoplastics Polyurethanes*. Ph. D. thesis, University of Akron, Ohio.
- Yoon, P. J. and C. D. Han (2000). Effect of thermal history on the rheological properties of thermoplastics polyurethanes. *Macromolecules* 33, 2171–2183.
- Yoshimura, A. and R. K. Prud'homme (1988). Wall slip corrections for couette and parallel disk viscometers. *Journal of Rheology* 32, 53–67.
- Yue, P., C. Zhou, J. Dooley, and J. J. Feng (2008). Elastic encapsulation in bi-component stratified flow of viscoelastic fluids. *Journal of Fluid Mechanics* 52, 1027–1042.
- Zhao, R. and C. W. Macosko (2002). Slip at polymer-polymer interfaces: Rheological measurements on coextruded multilayers. *Journal of Rheology* 46, 145–167.

# **Anhang A - Messergebnisse zur Bestimmung der Gleitgeschwindigkeit**

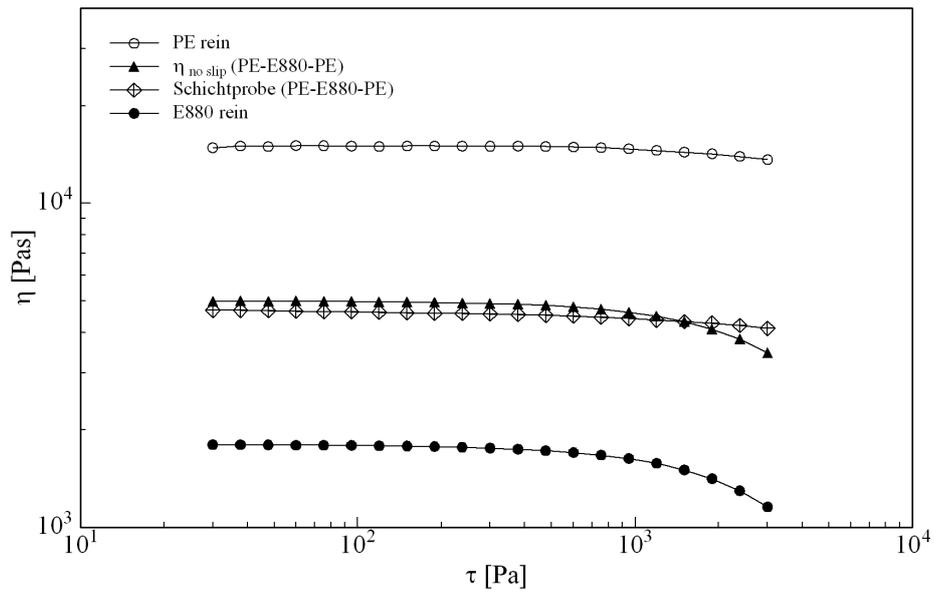


Abbildung 1: Darstellung der Viskositäten der Reinstoffe, der berechneten Viskosität ohne Gleiten ( $\eta_{no\ slip}$ ) und der scheinbaren Viskosität der Schichtprobe am Beispiel der Materialpaarung PE/E880.

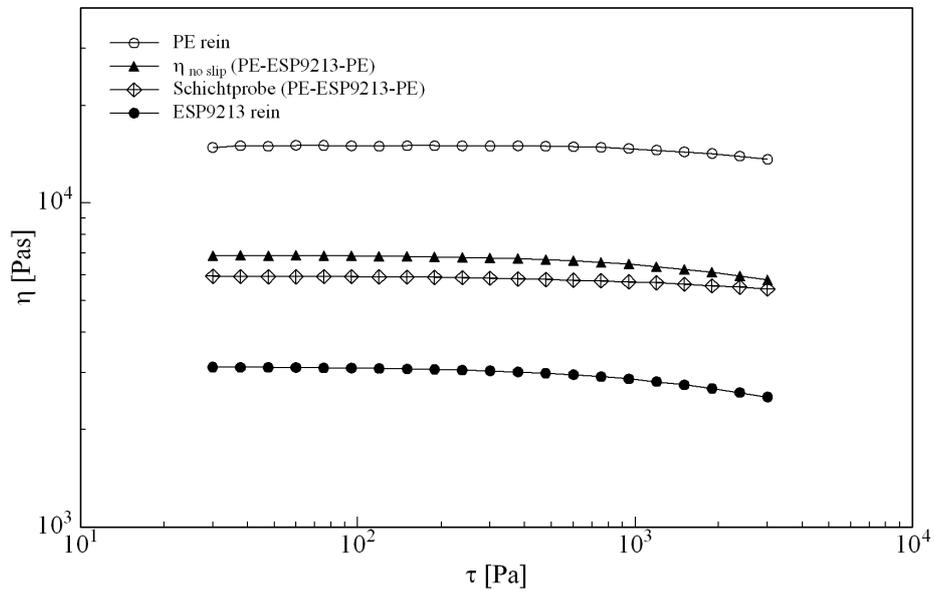


Abbildung 2: Darstellung der Viskositäten der Reinstoffe, der berechneten Viskosität ohne Gleiten ( $\eta_{no\ slip}$ ) und der scheinbaren Viskosität der Schichtprobe am Beispiel der Materialpaarung PE/ESP9213.

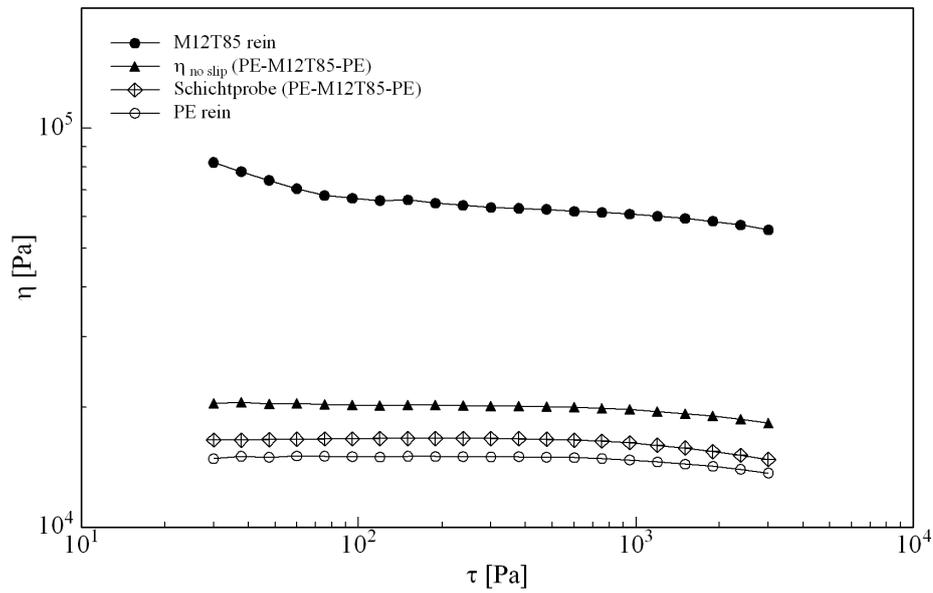


Abbildung 3: Darstellung der Viskositäten der Reinstoffe, der berechneten Viskosität ohne Gleiten ( $\eta_{no\ slip}$ ) und der scheinbaren Viskosität der Schichtprobe am Beispiel der Materialpaarung PE/M12T85.





- 25: Leyrer, Karl-Hans: Verfahrensentwicklung für dickwandige, eigenverstärkte Präzisionsformteile (Thermoplastische Zahnräder).** - 1990. - 170 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1355-5 vergriffen
- 26: Tiemann, Uwe: Plastographie von teilkristallinen Thermoplasten am Beispiel von Polypropylen-Recyclaten.** - 1990. - 124 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1356-3 vergriffen
- 27: Mokrani, Gerhard: Kontinuierliches Walzpressrecken eigenverstärkter Thermoplastbleche.** - 1991. - 166 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1426-8 vergriffen
- 28: Elsner, Helmut: Grundlegende Untersuchungen an Kunststoff-Metall-Klebungen als Basis einer Entwicklungsmethodik.** - 1991. - 133 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1436-5 vergriffen
- 29: Chemnitus, Reiner: Das wissensbasierte CAD-System ICX zur Entwicklung von Kunststoff-Klebeverbindungen.** - 1991. - 183 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1437-3 vergriffen
- 30: Voßhenrich, Bruno: Verarbeitung flüssigkristalliner Thermoplaste zu hochfesten technischen Teilen.** - 1991. - 162 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1454-3 vergriffen
- 31: Piotter, Volker: Flüssigkristalline Thermoplaste und Blends verarbeitet zu optimal eigenverstärkten Teilen.** - 1994. - 158 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1552-3 vergriffen
- 32: Heschke, Peer: Demontage von Klebverbindungen für eine praktikablere Instandhaltung und ein optimiertes Recycling.** - 1995. - 160 S., zahlr. graph. Darst., 29 Fotos, z.T. farbig. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1663-5  
ISBN-13: 978-3-7983-1663-8 EUR 2,60
- 33: Karras, Wolf: Differenzierte Aufbereitung zum wirtschaftlichen Recycling von Polyolefinen.** - 1996. - 204 S., zahlr. graph. Darst. u. Fotos. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1671-6  
ISBN-13: 978-3-7983-1671-3 EUR 2,60
- 34: Kämmler, Georg: Fixierzeitmodulierte Präzisionseinstellung von Kunststoffgleitlagern.** - 1996. - 172 S., zahlr. graph. Darst. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1679-1  
ISBN-13: 978-3-7983-1679-9 EUR 2,60
- 35: Xing, Zhijie: Verarbeitung, Struktur und Eigenschaften von hochgefüllten teilkristallinen Thermoplasten.** - 1996. - 152 S., zahlr. Photos, z.T. farbig. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1675-9  
ISBN-13: 978-3-7983-1675-1 EUR 2,60
- 36: Quast, Oliver von: Universelle Methode zur Dehalogenierung von Thermoplasten.** - 1996. - 197 S., zahlr. graph. Darst. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1689-9  
ISBN-13: 978-3-7983-1689-8 EUR 2,60
- 37: Weinlein, Roger: Vergleichende Umweltanalyse von Thermoplast-Bauteilen aus Recyclat und Neuware.** - 1996. - 224 S., 20 Photos, zahlr. graph. Darst. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1697-X  
ISBN-13: 978-3-7983-1697-3 EUR 2,60
- 38: Martin, Jan: Kunststoff und Holz als Werkstoffe für den Baubereich - ein technischer Vergleich.** - 1996. - 140 S., zahlr. graph. Darst. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1704-6  
ISBN-13: 978-3-7983-1704-8 EUR 2,60
- 39: Wagenblast, Joachim: Verfahrens- und maschinentechnische Verbesserungen bei der Verarbeitung von Thermoplasten mit Schneckenmaschinen.** - 1997. - 188 S., 3 Photos, zahlr. graph. Darst. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1718-6  
ISBN-13: 978-3-7983-1718-5 EUR 2,60
- 40: Zoll, Günther B: Entwicklung von Kunststoffprodukten mit systemtechnischen Methoden.** - 1997. - 170 S., zahlr. graph. Darst. u. Tab. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1729-1  
ISBN-13: 978-3-7983-1729-1 EUR 2,60
- 41: Siebert, Martin: Entfärben von Thermoplasten beim Recycling über Lösen.** - 1997. - 140 S., zahlr. graph. Darst., 13 Photos. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1723-2  
ISBN-13: 978-3-7983-1723-9 EUR 2,60
- 42: Giese, Dagmar: Recycling über Lösen von Elastomeren und faserverstärkten Thermoplasten. Konzeption einer Technikumsversuchsanlage.** - 1998. - 160 S., 33 S. Anh., zahlr. graph. Darst. u. Photos. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1770-4  
ISBN-13: 978-3-7983-1770-3 EUR 2,60
- 43: Bongers, Alexander: Polymere Implantate durch spezielle Oberflächenfibrillierung.** - 1997. - 132 S., graph. Darst., 39 Photos. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1756-9  
ISBN-13: 978-3-7983-1756-7 EUR 2,60
- 44: Sambale, Harald: Recycling von Thermoplasten durch Direktverarbeitung von Lösungen.** - 1999. - 120 S., Abb. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1797-6  
ISBN-13: 978-3-7983-1797-0 EUR 2,60
- 45: Tief, Kerstin: Variable Kalkulationsmethodik zur Analyse von Kunststoffrecyclingverfahren anhand von wirtschaftlichen und umweltrelevanten Kriterien.** - 1998. - 206 S., zahlr. graph. Darst. u. Tab. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1777-1  
ISBN-13: 978-3-7983-1777-2 EUR 2,60
- 46: Bosewitz, Stefan: Kapselungstechnik zur Optimierung der Aufstellung von Anlagen am Beispiel Recycling über Lösen.** - 1999. - 192 S., Farbfotos. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1807-7  
ISBN-13: 978-3-7983-1807-6 EUR 2,60

- 47: Shaik-El-Eid, Sliman: Biokompatibilität und Zellzahlbestimmung von Fibroblasten auf integralen und normalen Polymerimplantaten.** - 1998. - 132 S., graph. Darst. u. Tab. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1788-7  
ISBN-13: 978-3-7983-1788-8 EUR 2,60
- 48: Klein, Frank: Verfahrensentwicklung, Werkstoffeigenschaften und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für das Kunststoffrecycling über Lösen von Mischthermoplasten.** - 1999. - 152 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1811-5  
ISBN-13: 978-3-7983-1811-3 EUR 2,60
- 49: Kaya, Yasar: Kunststoffanwendungen bei der Entwicklung extrakorporaler Medikalprodukte und Implantate.** - 1999. - 152 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1795-X  
ISBN-13: 978-3-7983-1795-6 EUR 2,60
- 50: Karras, Wolf; Bosewitz, Stefan; Weinlein, Roger; Tief, Kerstin; Seifert, Daniel; Glandorf, T: Vergleichende Normierende Betrachtung bei der Verwertung von Abfällen aus Kunststoffverkaufsverpackungen.** - 1999. - 200 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1817-4  
ISBN-13: 978-3-7983-1817-5 EUR 2,60
- 51: Müller, Thomas: Polymere Implantate mit Formgedächtnis am Beispiel von Stents.** - 2000. - V, 128 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1843-3  
ISBN-13: 978-3-7983-1843-4 EUR 2,60
- 52: Bedekar, Aravind: Verbund von polymeren Zahnwurzelimplantaten mit Knochen.** - 2001. - 184 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1844-1  
ISBN-13: 978-3-7983-1844-1 EUR 2,60
- 53: Seifert, Daniel: Quantitative Analyse von Polyolefinblends zur Prozeßregelung einer Recyclingsanlage.** - 2002. - 125 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1898-0  
ISBN-13: 978-3-7983-1898-4 EUR 2,60
- 54: Käufer, Helmut: Highlights unbekannt? Kunststoffe.** - Trilogie der Kunststofftechnik [1]. - 2001. - 120 S. - A4. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1874-3  
ISBN-13: 978-3-7983-1874-8 EUR 2,60
- 55: Ziesche, Bernhard Dieter: Dimensionierung von großen Rechteckbehältern aus Thermoplasten.** - 2003. - 168 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1899-9  
ISBN-13: 978-3-7983-1899-1 EUR 7,90

#### Schriftenreihe Kunststoff-Forschung

Hrsg.: Univ.-Prof. Dr. Manfred Wagner,  
Fachgebiet: Werkstoffwissenschaften und -technologien  
Fakultät: Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin  
ISSN 0174-4003. 1. 1980. ff.

- 56: John, Ingo: Beurteilung von vernetztem UHMWPE hinsichtlich seiner Eignung als Implantatwerkstoff für Hüftgelenksschalen.** - 2003. - 124 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1934-0  
ISBN-13: 978-3-7983-1934-9 EUR 7,90
- 57: Käufer, Helmut: Highlights - unbekannt? Kunststoff-Entstehung.** Trilogie der Kunststofftechnik [2]. - 2004. - 154 S., zahlr. farb. Abb. - A4. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1929-4  
ISBN-13: 978-3-7983-1929-5 EUR 8,90
- 58: Zygalsky, Frank: Herstellung und Charakterisierung von oxidischen hochtemperatursupraleitenden dünnen Filmen aus Polymer-Metall-Precursoren.** - 2004. - 111 S., zahlr. Tab. u. Abb. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1946-4  
ISBN-13: 978-3-7983-1946-2 EUR 7,90
- 59: Yu, Erkang: Herstellung und Charakterisierung von Blends aus technischen und hochtemperaturbeständigen Thermoplasten.** - 2004. - 104 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1947-2  
ISBN-13: 978-3-7983-1947-9 EUR 7,90
- 60: Wache, Hans-Martin: Optimierung des Memory-Verhaltens von Kunststoffen am Beispiel eines polymeren Stents.** - 2004. - IV, 116 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1954-5  
ISBN-13: 978-3-7983-1954-7 EUR 7,90
- 61: Prockat, Jan: Developing Large Structural Parts for Railway Application using a Fibre Reinforced Polymer Design.** - 2005. - XII, 139 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1955-3  
ISBN-13: 978-3-7983-1955-4 EUR 19,90
- 62: Tartakowska, Diana Joanna: Degradationskinetik von medizinisch relevanten bioabbaubaren Copolymeren unter statischen und dynamischen Bedingungen.** - 2005. - 123 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1967-7  
ISBN-13: 978-3-7983-1967-7 EUR 18,90
- 63: Hentrich, Axel: Herstellung von polymeren Stents als Drug Delivery Systeme durch Tauchen aus der Polymerlösung.** - 2005. - III, 139 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1975-8  
ISBN-13: 978-3-7983-1975-2 EUR 19,90

- 64: Kabaha, Eiad: Kleinprüfstäbe zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften thermoplastischer Polymere.** - 2005. - 151 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1980-4  
ISBN-13: 978-3-7983-1980-6 EUR 18,90
- 65: Käufer, Helmut: Highlights - unbekannt? Kunststoff-Zukunft.** Trilogie der Kunststofftechnik; 3. - 2006. - 158 S., zahlr. farb. Abb. - A4. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-2018-7  
ISBN-13: 978-3-7983-2018-5 EUR 18,90
- 66: Kheirandish, Saeid: Constitutive Equations for Linear and Long-Chain-Branched Polymer Melts.** - 2005. - IV, 186 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-1997-9  
ISBN-13: 978-3-7983-1997-4 EUR 17,90
- 67: Hetschel, Martin: Abformung von Nanostrukturen im Spritzgießverfahren zur Erzeugung von Antireflexoberflächen.** - 2005. - 132 S. - A5. - Br.  
ISBN-10: 3-7983-2003-9  
ISBN-13: 978-3-7983-2003-1 EUR 16,90
- 68: Rolón Garrido, Víctor Hugo: Molecular Structure and Constitutive Modelling of Polymer Melts.** - 2007. - VII, 147 S. - A5. - Br.  
ISBN: 978-3-7983-2064-2 EUR 17,90
- 69: Müller, Marco: Thermoplastische Elastomere als neuartige Additive für die Kunststoffverarbeitung.** - 2009. - 161 S., zahlr. Abb. - A5. - Br.  
ISBN: 978-3-7983-2172-4 EUR 19,90
- 70: Navarro Gonzáles, Manuel: Rheology and engineering parameters of bitumen modified with polyolefins, elastomers and reactive polymers.** - 2010. - VIII, 187 S., zahlr. Abb. u. Tab. - A5. - Br.  
ISBN: 978-3-7983-2229-1 EUR 21,90
- 71: Kübler, Michael: Verfahrensentwicklung zur Herstellung gebrauchsbständiger kleinststrukturierter Kunststoffbauteile.** - 2010. - XVIII, 136 S., zahlr. Abb. - A5. - Br.  
ISBN: 978-3-7983-2270-7 EUR 12,90
- 72: Schubert, Mario: Biopolymere als definierte Permeations-schicht für aktive Lebensmittelverpackungen.** - 2010. - 180 S., zahlr. Tab. u. Abb. - A5. - Br.  
ISBN: 978-3-7983-2271-4 EUR 20,90
- 73: Akier, Amer H.: Untersuchungen zum Materialverhalten von Rapsstroh-Polypropylen Compounds.** - 2011. - XII, 93 S., zahlr. Tab. u. Abb. - A5. - Br.  
ISBN: 978-3-7983-2309-4 (online)  
ISBN: 978-3-7983-2308-7 (print) EUR 11,90
- 74: Greger, Marcus: Entwicklung einer verstellbaren Dispergier-ringtechnik für Planetwalzenextruder.** - 2012. - 136 S., zahlr. Abb. - A5. - Br.  
ISBN: 978-3-7983-2386-5 EUR 23,90
- 75: Kismet, Yilmaz: Entwicklung eines Verfahrens für die Verwertung von Pulverlackrecyclaten.** - 2012. - 164 S., zahlr. Abb. - A5. - Br.  
ISBN: 978-3-7983-2480-0 (online)  
ISBN: 978-3-7983-2479-4 (print) EUR 12,90



Universitätsverlag der TU Berlin  
ISBN 978-3-7983-2514-2 (Druckversion)  
ISBN 978-3-7983-2515-9 (Onlineversion)