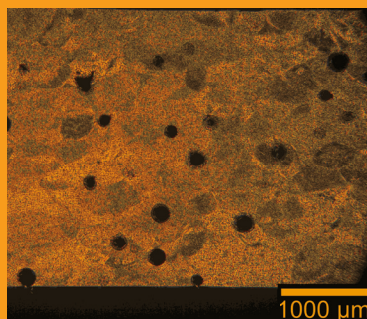
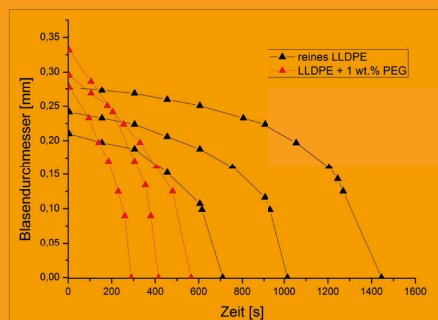


Über den Wirkmechanismus von Polyethylenglykol als Additiv zur Gefügeverdichtung im Rotationsformverfahren

Falk Rohnstock



Falk Rohnstock

**Über den Wirkmechanismus von
Polyethylenglykol als Additiv zur
Gefügeverdichtung im Rotations-
formverfahren**

Prof. Manfred H. Wagner 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 Industrietätigkeit 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".

Falk Rohnstock

**Über den Wirkmechanismus von
Polyethylenglykol als Additiv zur
Gefügeverdichtung im Rotations-
formverfahren**

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, 2018

<http://verlag.tu-berlin.de>

Fasanenstr. 88, 10623 Berlin

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

E-Mail: publikationen@ub.tu-berlin.de

Zugl.: Berlin, Techn. Univ., Diss., 2017

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Manfred H. Wagner

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Rainer Schnabel

Die Arbeit wurde am 10. August 2017 an der Fakultät III unter Vorsitz von Prof. Dr. Walter Reimers erfolgreich verteidigt.

Dieses Manuskript ist urheberrechtlich geschützt.

Druck: docupoint GmbH

Satz/Layout/Umschlagbild: Falk Rohnstock

ISBN 978-3-7983-2960-7 (print)

ISBN 978-3-7983-2961-4 (online)

ISSN 0174-4003 (print)

ISSN 2197-814X (online)

Zugleich online veröffentlicht auf dem institutionellen Repository der Technischen Universität Berlin:

DOI 10.14279/depositonce-6172

<http://dx.doi.org/10.14279/depositonce-6172>

Für Anne, Jarik und Oskar

VORWORT

Die vorliegende Promotionsschrift entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Polymertechnik/Polymerphysik des Instituts für Werkstoffwissenschaften und -technologien der Technischen Universität Berlin. Die Möglichkeit mich sehr intensiv und frei mit der Polymerverarbeitung und -analytik befassen zu können, hat mir sehr große Freude bereitet. Ich möchte mich deshalb ganz herzlich bei meinem Doktorvater Professor Manfred H. Wagner für seine immerwährende und anregende Diskussionsbereitschaft sowie seine außergewöhnliche Fachkompetenz bedanken.

Ein besonderer Dank gilt auch Professor Rainer Schnabel für die Begutachtung meiner Arbeit. Gleiches gilt für Professor Walter Reimers als Vorsitzenden der Prüfungskommission.

Bei den Kollegen bzw. ehemaligen Kollegen am Institut bedanke ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Insbesondere danke ich Frau A. John-Müller, Herrn C. Wyrwich, Herrn Dr. T. Himmel, Herrn Dr. A. Kurz und Herrn Dr. habil. V.H. Rolón-Garrido. Ebenfalls möchte ich mich bei den Studenten O. Löschke, J. Hainbach und T. Bertz bedanken, die im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben.

Ein ganz besonderer Dank gilt Dr. Matthias Kruse und Oliver Löschke für die fachlichen Ratschläge und Diskussionen, aber ganz speziell für die intensive Freundschaft, die am Institut entstanden ist und hoffentlich weit über diese Zeit hinaus andauern wird.

Zu Beginn meiner Tätigkeit war ich in einem DFG geförderten Projekt tätig und danke für die finanzielle Unterstützung in dieser Zeit.

Bei meinen Eltern Harald und Barbara Rohnstock bedanke ich mich ganz besonders, für den lebenslangen Rückhalt und ihre verantwortungsbewusste Erziehung, wodurch mir dieser Weg erst ermöglicht wurde. Außerdem danke ich meinem Bruder Jens Rohnstock, der mich schon seit frühester Kindheit in einem angenehmen geistigen Austausch herausfordert und in mir einen brüderlichen Ehrgeiz weckte sowie meinem Opa Heinz Peuker, der mich schon in jungen Jahren für die Naturwissenschaften begeistern konnte. Meiner Liebe Anne gilt der größte Dank, da sie die Arbeit einerseits auf sprachliche Richtigkeit geprüft hat, vor allem aber mich immer wieder motiviert hat und mir in jener persönlichen Phase Rückhalt gegeben hat und dadurch sehr stark zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Dass wir eine gemeinsame Zukunft teilen, macht mich sehr glücklich.

KURZFASSUNG

Eines der Hauptprobleme beim Rotationsformen sind verbleibende eingeschlossene Luftblasen, die die Sinterzeit verlängern und die Festigkeit, aber auch die Ästhetik des Bauteils beeinträchtigen. Überraschenderweise konnten Kulikov und Kollegen (2009) zeigen, dass der Zusatz einer geringen Menge von Polyethylenglykol (PEG) den Sinterprozess erheblich beschleunigt und den Anteil verbleibender Luftblasen drastisch reduziert. In der vorliegenden Arbeit wird der Wirkmechanismus von PEG untersucht, der sich im Wesentlichen auf die geringere Gassättigung der Polymerschmelze bei PEG-Zusatz zurückführen lässt, sowie das Potenzial der dadurch möglichen Verbesserung der mechanischen Eigenschaftswerte.

Rheologischen Untersuchungen zeigen, dass PEG die Viskosität von LLDPE nur bei niedrigen Temperaturen minimal absenkt. Jedoch ist die Viskositätsabnahme nicht ausreichend, um einen schnelleren Sinterfortschritt herbeizuführen. 2-Partikel-Sinterversuche, die sich mit dem Modell von Bellehumeur hervorragend beschreiben lassen, belegen jedoch einen gesteigerten Wärmetransport bei PEG-Zusatz.

Sinterexperimenten mit Haufwerken aus LLDPE-Partikeln und PEG-Zusatz zeigen, dass die Wirkung des PEGs umgehend nach dem Aufschmelzen des LLDPEs eintritt. Das PEG schmilzt bei niedrigeren Temperaturen auf als das LLDPE und benetzt beim Aufschmelzen die LLDPE-Partikel. Dadurch wird Luft aus den Pulverzwischenräumen herausgedrückt und der Luftanteil, der von der Schmelze beim Aufschmelzen in Form von Blasen eingeschlossen wird, ist geringer. Bei einer weiteren Zunahme der Temperatur erhöht sich die Gaslöslichkeit bzw. die Sättigungskonzentration der Polymerschmelze. Als Folge des niedrigeren Luftanteils ist die Schmelze untersättigt und die Luft in den verbliebenen Blasen diffundiert schneller in die Schmelze. Die zeitliche Vermessung des Blasendurchmessers und dessen mathematische Beschreibung mit dem Modell von Gogos zeigen, dass der Sättigungsgrad der Polymerschmelze die treibende Kraft bei der Blasendiffusion ist und die Lebensdauer einer eingeschlossenen Luftblase im Rotationsformprozess maßgeblich bestimmt. Dies belegen auch Sinterversuche mit untersättigten LLDPE-Schmelzen, die bei partiellem Vakuum durchgeführt wurden: Sättigungsgrade von 70 bis 80 % führen zu einem blasenfreien Gefüge.

Für eine Steigerung der Effektivität des Rotationsformprozesses gibt es danach zwei Möglichkeiten, nämlich PEG-Zusatz oder die Anwendung eines partiellen Vakuums während des Sintervorgangs. PEG-Zusatz zeigt bereits in sehr geringen Massenanteilen eine signifikante Verbesserung der mechanischen Eigenschaften in rotationsformenden und sinternden Herstellungsverfahren. So kann beim Rotationsformen mit der Zugabe von 0,2 wt.% PEG die Kerbschlagzähigkeit um 33 %, der Zugmodul um 23 %, die Streckspannung um 5 % und die Bruchdehnung um 83 % gesteigert werden. Die Produktivität des Rotationsformverfahrens kann somit je nach Bauteil um ca. 20–30 % gesteigert bzw. 30–40 % der Heizenergie eingespart werden. Auch die Anwendung eines partiellen Vakuums von 700 mbar führt zu einer deutlichen Steigerung der mechanischen Eigenschaften. So konnten z. B. die Kerbschlagzähigkeit um 15 %, das Zugmodul um 7 %, die Streckspannung um 9 % und die Bruchdehnung um 71 % erhöht werden.

ABSTRACT

A major problem in rotomolding are bubbles of entrapped air, which not only reduce the mechanical strength and extend the processing time, but also affect the aesthetic appeal of the shapes produced. Surprisingly, Kulikov and colleagues (2009) demonstrated that a small amount of polyethylene glycol (PEG) added to the polymer accelerates the sintering and drastically reduces the number of air bubbles. The objective of the current work is to explain why PEG is so effective in the sintering process, and to explore the resulting improvements of the mechanical properties.

Rheological measurements show a slight reduction of the viscosity at low temperatures due to the addition of PEG. However, the viscosity decrease is not sufficient to enhance the sintering process. On the other hand, two-particles sintering experiments, which can be described excellently with the Bellehumeur model, show an increased heat transfer by adding PEG.

Sinter experiments using powder beds of LLDPE particles with PEG added demonstrate that the effect of the PEG occurs immediately after the melting of LLDPE. PEG melts at lower temperatures than LLDPE and wets the LLDPE particles. As a result, air is forced out of the powder bed and the fraction of entrapped gas, which is enclosed by the polymer melt, is smaller. The solubility of gases and correspondingly the saturation concentration of air in the polymer melt increases with increasing temperature. As a result of the lower gas fraction entrapped in bubbles, the gas concentration absorbed by the polymer melt is below saturation, and the air in the remaining bubbles diffuses faster into the melt. Measurements of the time dependence of bubble diameters in the melt were performed, and by use of the Gogos model it could be shown that the degree of gas saturation of the polymer melt is the driving force in the bubble diffusion process during the sintering process, and determines the life time of enclosed gas bubbles. This is also confirmed by sintering experiments with unsaturated LLDPE melts, which were carried out under partial vacuum and lead to shapes without any air bubbles.

According, there are two possibilities for increasing the efficiency of the rotomolding process, either by adding PEG or by the application of a partial vacuum during sintering. Even small concentrations of PEG show a significant improvement of the mechanical properties in the sintering process. The impact strength can be increased by 33 %, the tensile modulus by 23 %, the yield stress by 5 % and the elongation to fracture by 83 %. Depending on the shape produced, the productivity of the rotomolding process can be increased by up to 20–30%, or up to 30–40% of heating energy can be saved. The application of a partial vacuum of 700 mbar also leads to a significant increase in the mechanical properties. For example, the impact strength could be increased by 15 %, the tensile modulus by 7 %, the yield stress by 9 % and the elongation to fracture by 71 %.

INHALTSVERZEICHNIS

KURZFASSUNG	VII
ABSTRACT	XI
INHALTSVERZEICHNIS	III
1 EINLEITUNG UND MOTIVATION	17
2 GRUNDLAGEN	19
2.1 Rotationsformen.....	20
2.2 Prozessparameter beim Rotationsformen	22
2.3 Sintern.....	23
2.3.1 Sintern beim Rotationsformen	25
2.4 Verdichten	25
2.4.1 Blasendiffusion beim Rotationsformen	27
2.5 Additive beim Rotationsformen	28
3 MATERIALIEN UND MESSVERFAHREN	29
3.1 Materialien	29
3.1.1 Polyethylen	29
3.1.2 Polyethylenglykol	30
3.1.3 Aerosil®	31
3.2 Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie (FT-IR)	31
3.2.1 Thermisch-oxidativer Abbau	32
3.2.2 Nachweis von Polyethylenglykol in Polyethylen	32
3.3 Thermische Charakterisierung	33
3.4 Dichtebestimmung nach dem Archimedes Prinzip.....	34
3.5 Zugversuch	35
3.6 Schlagzähigkeitsprüfung	35
3.7 Dreipunktbiegeprüfung	36
3.8 Aufbau der Rotationsformapparatur.....	36

4	RHEOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN	39
4.1	Rheologische Grundlagen.....	39
4.1.1	Lineare Oszillationsrheometrie.....	40
4.1.2	Zeit-Temperatur-Verschiebung	42
4.2	Oszillationsmessungen.....	43
4.2.1	Bestimmung der Nullviskosität und der charakteristischen Relaxationszeit von LLDPE	44
4.2.2	Probenherstellung und experimentelle Verfahrensweise	46
4.2.3	Rheologische Ergebnisse.....	48
4.3	Zusammenfassung und Diskussion der rheologischen Messungen.....	49
5	DAS 2 – PARTIKEL-SINTERN.....	51
5.1	Das 2-Partikel-Sintermodell.....	51
5.2	Koaleszenzversuche.....	54
5.2.1	Versuchsaufbau, Durchführung und Probenherstellung	54
5.2.2	Ergebnisse der Koaleszenzversuche	56
5.2.3	Modell von Bellehumeur	58
5.3	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der 2-Partikel-Messungen	60
6	GEFÜGE VERDICHTEN.....	63
6.1	Blasenauftrieb in der Polymerschmelze	63
6.2	Blasendiffusion	64
6.2.1	Blasendiffusion in eine gesättigte Polymerschmelze	67
6.2.2	Blasendiffusion in eine untersättigte Polymerschmelze	68
6.3	Bestimmung der physikalischen Größen für das Modell von Gogos	68
6.3.1	Oberflächenspannung.....	68
6.3.2	Diffusionskoeffizient	69
6.3.3	Henry'sche Löslichkeitskonstante	69
6.4	Experimentelle Untersuchungen zum Sintern und Verdichten.....	70
6.4.1	Versuchsdurchführung.....	70
6.4.2	Ergebnisse der Blasendiffusionsmessungen	73
6.4.3	Vergleich mit dem Modell von Gogos	75
6.4.4	Ergebnisse der Dichtemessungen.....	77
6.5	Zusammenfassung und Diskussion des Verdichtungsverhalten	82
7	BESTIMMUNG DER MECHANISCHEN KENNWERTE	85
7.1	Versuchsdurchführung.....	85
7.1.1	Probenherstellung.....	85
7.2	Ergebnisse	90

7.2.1	Dichtemessungen.....	90
7.2.2	Zugversuche	93
7.2.3	Schlagzähigkeitsprüfungen.....	99
7.2.4	Biegeversuche (Dreipunktbiegeprüfung).....	102
7.3	Zusammenfassung und Diskussion der mechanischen Kennwerte	104
8	ZUSAMMENFASSUNG	109
9	LITERATURVERZEICHNIS.....	111
10	ANHANG.....	116

1 Einleitung und Motivation

Das Rotationsformen ist ein Verfahren der Kunststoffverarbeitung, welches im Vergleich zum Spritzgießen oder der Extrusion relativ unbekannt ist, obwohl es das seit Mitte der neunziger Jahre am schnellsten wachsende Verfahren ist (Crawford, 2012). Rotationsformen dient der Herstellung von Hohlkörpern durch Erhitzen, Aufschmelzen und Sintern von Polymerpulvern in biaxial rotierenden Formen und anschließendem Abkühlen des Formteils. Der wirtschaftliche Vorteil des Rotationsformens liegt in den niedrigen Investitionskosten für die Formwerkzeuge und einer hohen Designfreiheit. Es besteht außerdem die Möglichkeit sehr komplexe Bauteile ohne Bindenaht und zusätzlicher Nacharbeit herzustellen. Die hauptsächlich dafür eingesetzten Polyethylen-Pulver haben Partikelgrößen, die kleiner als 500 μm sind. Während des Erhitzens sintern die Partikel zusammen und verschmelzen zu einem Formteil in der rotierenden Form. Im Gegensatz zu anderen Formgebungsprozessen wie Extrusion und Spritzgießen findet beim Rotationsformen der Prozess des Verschmelzens unter nahezu spannungsfreien Bedingungen statt und wird im Wesentlichen von der Oberflächenspannung bestimmt. Eines der Hauptprobleme beim Rotationsformen sind verbleibende eingeschlossene Luftblasen, die die Festigkeit des Formteils beeinträchtigen. In der Forschung gibt es verschiedene Ansätze, die sich mit dem Lösen des Problems auseinandersetzen. Eine Möglichkeit besteht darin, die Herstellungsparameter bei der Formteileherstellung wie zum Beispiel die Temperatur und die Sinterzeit möglichst optimal einzustellen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, Additive zu verwenden, die den Anteil an eingeschlossenen Luftblasen reduzieren. So experimentierten z. B. Chaudhary et al. mit niedermolekularen Additiven und konnten dadurch ein schnelleres Verschmelzen der einzelnen Partikel erzielen und daraus resultierend einen geringeren Luftblasenanteil feststellen (Chaudhary et al., 2001). Kulikov experimentierte mit nichtmischbaren Additiven wie Polyethylenglykol (PEG), Vinyltrimethoxysilane (VTMOS) und Glycerin Monostearat (GMS) und konnte ebenfalls einen geringeren Blasenanteil im LLDPE feststellen (Kulikov et al., 2009). Die Untersuchungen zeigten eine Verbesserung, jedoch wurde der Wirkmechanismus dieser Additive nicht ergründet und der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften nicht weiter betrachtet.

Aus diesem Grund ist es Gegenstand der vorliegenden Arbeit, ein Verständnis für den Wirkmechanismus von PEG auf den Rotationsformprozess von LLDPE zu erlangen. Zudem ist es unausweichlich für die industrielle Anwendung, ein Kenntnis von dem optimalen Additivgehalt, der Art der Zugabe des Additivs und dessen Effekt auf die mechanischen und optischen Eigenschaften zu besitzen. Deshalb ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit eine Klassifikation der Effektivität für PEG beim Rotationsformen durchzuführen. Denn es ist nicht zweckdienlich, den Blasengehalt mit dem Gebrauch von PEG zu senken, wenn damit die mechanischen Eigenschaften herabgesetzt werden.

Der Energieaufwand und der Zeitaufwand beim Rotationsformen sind mit Zykluszeiten zwischen 20–30 Minuten im Vergleich zum Spritzgießen verhältnismäßig hoch. Die Ursache dafür ist eine langsame oberflächenspannungsgetriebene Blasendiffusion in die gesättigte Polymerschmelze. Gogos zeigt in einer theoretischen Betrachtung, dass die Blasendiffusion in geringfügig ungesättigten Polymerschmelzen beachtlich beschleunigt wird (Gogos, 2004). Die Arbeitsgruppe um Crawford erzielte eine schnellere Blasenabnahme, indem nach dem Aufschmelzen des Polymers der Druck im Werkzeug erhöht und somit die Sättigungskon-

zentration der Polymerschmelze gesteigert wurde. Jedoch sind die gängigen Werkzeuge für eine zu starke Druckerhöhung nicht ausgelegt (Spence, 1996). Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist es deshalb außerdem, zu ergründen, wie sich eine Erhöhung des Konzentrationsgradienten zwischen den eingeschlossenen Luftblasen und der Polymerschmelze auf die Diffusionsgeschwindigkeit der Luftblasen und die mechanischen Eigenschaften auswirkt. Anders als bei der Arbeitsgruppe um Crawford wird dafür die Sättigungskonzentration des Polymers abgesenkt, indem der Umgebungsluftdruck beim Aufschmelzvorgang herabgesetzt wird.

Zusammenfassend ist das übergeordnete Ziel der vorliegenden Arbeit, die Effektivität und somit die Produktivität des Rotationsformverfahrens zu steigern. Dafür werden zwei unterschiedliche Herangehensweisen verfolgt. Die erste ist die Anwendung von PEG als Additiv für das Rotationsformen ausführlich zu testen und dessen Wirkungsweise zu ergründen. Die andere ist eine mögliche additivfreie Verbesserung des Rotationsformverfahrens mittels partiellen Herabsetzen des Sinterluftdrucks zu untersuchen.

Zum weiteren Verständnis des Rotationsformverfahrens und zum Kenntnistand der Thematik wird in Kapitel 2 eine entsprechende Einführung gegeben. Nach einer kurzen Beschreibung der Materialien und Methoden in Kapitel 3 werden in Kapitel 4 rheologische Untersuchungen zur Bestimmung des Einflusses von PEG auf die Viskosität von LLDPE durchgeführt. Außerdem werden aus den rheologischen Ergebnissen die Nullviskositäten und die charakteristischen Relaxationszeiten abgeleitet, die für eine weitere Modellierung in Kapitel 5 benötigt werden. In diesem werden Koaleszenzversuche an zylinderförmigen Probekörpern beschrieben, um die Wirkungsweise von PEG an einfachen 2-Partikelsystemen zu ergründen. Die Ergebnisse werden mit dem Modell von Bellhumeur verglichen und der Wirkmechanismus sowie der Effekt von PEG auf das Koaleszenzverhalten von LLDPE diskutiert. Der Einfluss von PEG auf das Sintern und Verdichten von LLDPE-Pulvergefüge wird in Kapitel 6 betrachtet. Zum weiteren Verständnis werden einzelne eingeschlossene Gasblasen in der LLDPE-Schmelze analysiert und der Einfluss der Gassättigung der Polymerschmelze unter Berücksichtigung des Modells von Gogos diskutiert. Zudem wird überprüft, wie sich der PEG-Gehalt, der Sinterluftdruck und die Sinterzeit auf die Porosität auswirken. Bevor alle Ergebnisse in Kapitel 8 zusammengefasst werden, wird in Kapitel 7 der Effekt des verringerten Sinterluftdrucks und des PEG-Gehaltes hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften an gesinterten und rotationsgeformten Formkörpern analysiert.

2 Grundlagen

Das Rotationsformen ist ein seit über 70 Jahren bekanntes Kunststoffverarbeitungsverfahren zur Herstellung von Hohlkörpern. Das Verfahren eignet sich insbesondere für die Fertigung großvolumiger Bauteile mit kleinen Stückzahlen. Aufgrund einer beschränkten Anzahl an verwendbaren Kunststoffen konnten anfangs nur einfache Formteilgeometrien realisiert werden. Inzwischen gibt es aber zahlreiche speziell für das Rotationsformen angepasste Werkstoffe und eine fortschrittlichere Prozesstechnologie, um auch anspruchsvollere Bauteile zu fertigen.

Die Werkzeuge, die beim Rotationsformen zum Einsatz kommen, sind im Vergleich zum Spritzguss oder Spritzgussblasen relativ einfach gehalten und somit wesentlich günstiger. Wesentlicher Vorteil ist, dass die fertigen Bauteile nahezu spannungsfrei, ohne Binde-naht und mit gleichmäßigen Wandstärken hergestellt werden. Mit dem Rotationformen können selbst komplexe Bauteile mit Hinterschneidungen, Gewinden oder Einlegeteilen hergestellt werden. Das Verfahren ist für die Herstellung von großen Behältern bekannt. Mittlerweile wird diese Technologie aber auch für die Herstellung verschiedener anderer Kunststoff-Formteile genutzt. Typische Beispiele sind medizinische Produkte, Landwirtschafts- und Gartengeräte, Komponenten für die Automobil- und Transportindustrie, Spielzeuge, Sportboote, Sportgeräte und Möbel. Der Größe eines Formteils kann von einem kleinen Ping-Pong-Ball bis hin zu einem 80.000 Liter Wassertank variieren. Bezogen auf die Formteilgröße können relativ geringe Wanddicken hergestellt werden, die im Bereich zwischen 2 mm und 15 mm liegen. Polyethylen (PE) ist mit 85 bis 90 Prozent der am häufigsten verwendete Kunststoff beim Rotationsformen.

Die Abbildung 2-1 zeigt beispielhaft für das Jahr 1999 ein Tortendiagramm der verwendeten Materialien in Nordamerika. Dennoch gibt es auch eine Vielzahl anderer Polymere, die inzwischen verarbeitet werden, wie zum Beispiel Polypropylen (PP), ABS, Polycarbonat (PC), Polyamid (PA), EVA, Fluorpolymere, Polyurethane, Silicone, Polystyrole (Beall, 1998).

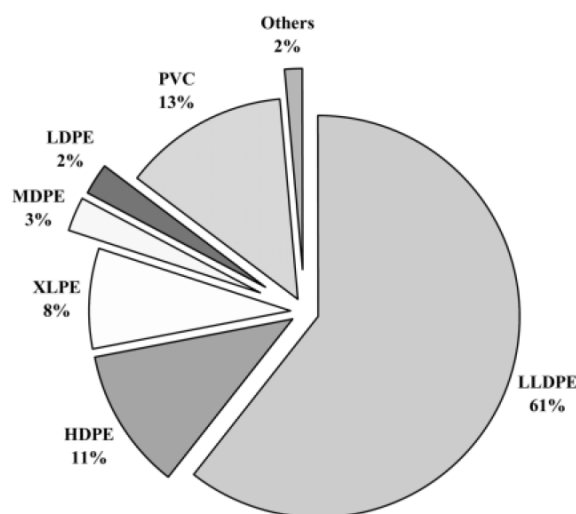


Abbildung 2-1: Materialien beim Rotationsformen in Nordamerika (RotoMold)

In diesem Kapitel werden die Grundlagen, die Prozessparameter und der Forschungsstand beim Rotationsformen sowie der Formgebungsprozess des Formteils ausführlich betrachtet.

2.1 Rotationsformen

Das Rotationsformen ist aufgrund seines einfachen Prozessablaufs sehr erfolgreich. Der Anwender hat eine genaue Kontrolle über Bauteilabmessungen und dessen Eigenschaften. Das Werkzeug besteht aus zwei Hälften, die zu einer Hohlform geschlossen werden. Die Abbildung 2-2 zeigt die vier grundlegenden Prozessschritte Befüllen, Heizen, Kühlen und Entformen zur Herstellung eines Formteils.

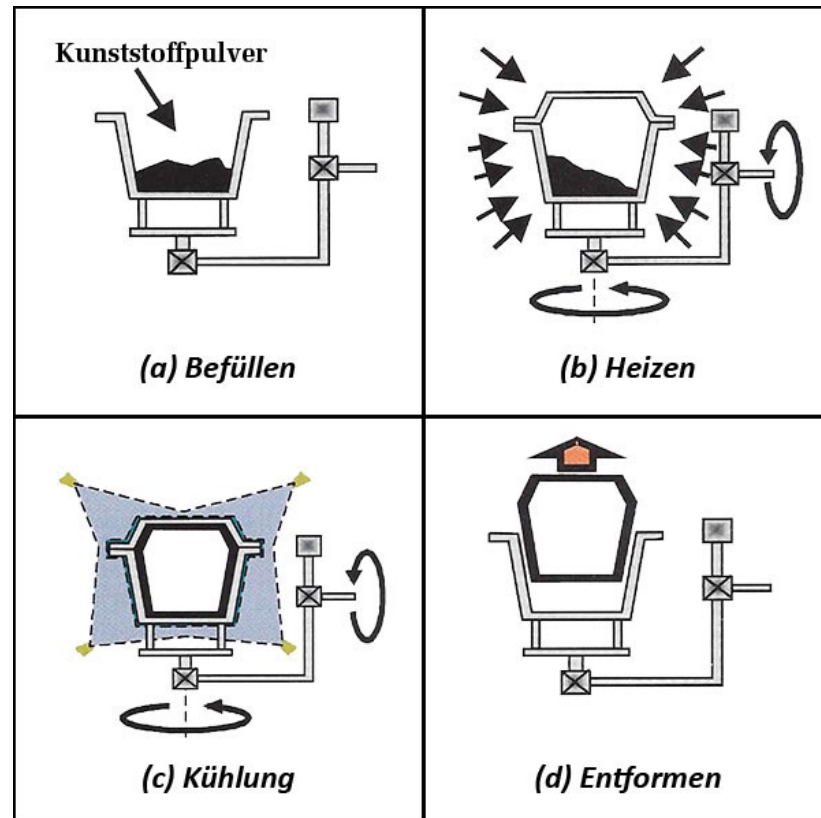


Abbildung 2-2: Prozessschritte beim Rotationsformen (RotoMold)

(a) Befüllen: Eine Hälfte des dünnwandigen, metallischen Werkzeuges wird mit einer definierten Menge an Kunststoffpulver beladen. Anschließend wird das Werkzeug geschlossen. Das Werkzeug befindet sich auf einer Halterung der Verarbeitungsmaschine, die biaxial rotieren kann.

(b) Heizen: Das Werkzeug wird in eine Heizkammer gefahren und in eine relativ langsame biaxiale Rotation versetzt, um eine gleichmäßige Erwärmung und Verteilung des Pulvers zu gewährleisten. In der Heizkammer schmilzt das Pulver langsam an der heißen Werkzeugwand auf. Die Schmelze beginnt aufgrund der Rotation sich vollständig an der Werkzeugwand anzulagern. Es entsteht im Inneren des Werkzeuges ein vollständig geschlossenes hohles Formteil.

(c) Kühlen: Das Werkzeug wird im nächsten Schritt aus der Heizkammer gefahren und mittels Luftgebläse im gesprühten Wassernebel oder einer Kombination aus bei-

den bis zum Erreichen der Kristallisations- oder Erstarrungstemperatur abgekühlt. Die Rotation wird beim Abkühlen beibehalten, damit eine gleichmäßige Wandstärke über das gesamte Formteil realisiert wird.

(d) Entformen: Nach einer ausreichenden Abkühlung fährt die Form in die Entlade- und Beladestation und das Formteil wird entnommen. Anschließend steht das Werkzeug für eine erneute Befüllung zur Verfügung und der Rotationsformzyklus kann erneut beginnen.

Moderne, mehrarmige Maschinen ermöglichen, dass mehrere Werkzeuge von verschiedenen Größen und Formen zur gleichen Zeit verwendet werden können. Wegen der relativ geringen Investitionskosten für eine Rotationsformanlage ist Rotationsformen gegenüber dem Blasformen, dem Warmformen und sogar dem Spritzguss bei großen Bauteilen mit kleinen Stückzahlen wettbewerbsfähig. Da der Prozess bei atmosphärischem Druck stattfindet und keine Kräfte beim Formen auf die Schmelze wirken, sind die reinen Werkzeugkosten ebenfalls verhältnismäßig niedrig. Die Werkzeuginnentemperatur ist schwierig zu ermitteln, wird aber dennoch u. a. als Prozessgröße für einen korrekten Sintervorgang herangezogen, um ein Formteil mit gleichmäßigen mechanischen Eigenschaften herzustellen.

Abbildung 2-3 zeigt ein typisches Temperaturprofil der Luft im Werkzeug über den gesamten Rotationsformprozess, beispielhaft für LLDPE (Crawford, 1994). Im Prozessabschnitt A-B steigt die Temperatur im Werkzeug und das Pulver wird gleichmäßig durch Wärmeleitung über die Werkzeugwand und Wärmestrahlung erwärmt. Das Material ist in diesem Bereich noch rieselfähig. Im Abschnitt zwischen B-C fangen die Pulverteilchen an aufzuschmelzen und sich schichtweise an der Werkzeugwand anzulagern. Der Abfall der Steigung der Temperaturkurve ist mit der Wärmeaufnahme beim Aufschmelzen des Kunststoffes zu erklären.

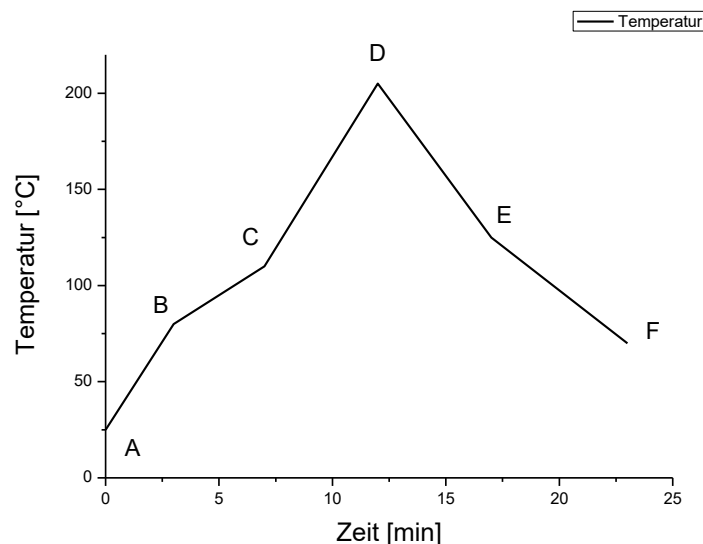


Abbildung 2-3: Temperaturprofil der Luft im Werkzeug für LLDPE

Bei der Temperatur im Punkt C haben alle Pulverteilchen den Schmelzpunkt erreicht und ein poröses Netzwerk hat sich an der Innenwand des Werkzeuges ausgebildet. Zu Beginn des Prozessabschnittes C-D existiert eine transparente, komplett aufgeschmolzene Polymer-schmelze mit Lufteinschlüssen, die sich sukzessive zu Blasen umformen. Mit zunehmender

Temperatur werden die Blasen kleiner und die Dichte steigt. Die Temperatur erreicht im Punkt D ihr Maximum und wird in der Literatur häufig mit PIAT (Peak Internal Air Temperature) bezeichnet und beeinflusst sehr häufig die optimalen Verarbeitungsbedingungen (Crawford, 1992). PIAT ist somit ausschlaggebend für die mechanischen Eigenschaften des Formteils. Ab Punkt D sinkt die Temperatur kontinuierlich bis sie Punkt E erreicht hat und die Schmelze erstarrt ist. Im Abschnitt E-F kühlt das Formteil weiter ab und beim Erreichen von Punkt F kann das fertige Formteil entnommen werden.

2.2 Prozessparameter beim Rotationsformen

Viele Anwender schätzen die Prozessparameter beim Rotationsformen nur grob ab und verfahren häufig nach dem „Trial and Error“-Prinzip. Da das Rotationsformen von einer Vielzahl von Prozessparametern abhängt, kann dies durchaus sehr unwirtschaftlich sein. Die Zykluszeit, die Kühlzeit, der Meltflow Index (MFI) des Polymers, die Werkzeugoberfläche, das Material des Werkzeuges, die Heizkammertemperatur, die Rotationsgeschwindigkeit, die Pulvergröße, die Pulverform, die Pulververteilung, der Druck und die Oberflächenspannung sind typische Beispiele für veränderliche Prozessparameter, welche von vielen Wissenschaftlern ausführlich betrachtet wurden. Das Auftreten von Poren an der Oberfläche und innere Blasen können durch eine geeignete Wahl der Parameter verhindert bzw. deutlich reduziert werden und somit die Qualität des Formteils optimieren.

Die Anforderungen, ob ein Polymer im Rotationsformverfahren verarbeitet werden kann, sind gleich dem anderer Kunststoffverarbeitungsverfahren, bei denen Kunststoffe im schmelzflüssigen Zustand verarbeitet werden, wie zum Beispiel dem Spritzguss oder der Extrusion.

Bei der Verarbeitung im schmelzflüssigen Zustand sind zwei charakteristische Temperaturen von entscheidender Bedeutung, die Temperaturen T_{fl} und T_D . Die Temperatur T_{fl} kennzeichnet die Temperatur bei der die Viskosität niedrig genug ist um das Polymer zu verarbeiten und die Temperatur T_D ist die Temperatur, ab der das Polymer so stark thermisch degradiert, dass die Eigenschaften des Formteils für eine gewünschte Qualität nicht ausreichen. Die Besonderheit beim Rotationsformen ist, dass der Kunststoff wesentlich länger im schmelzflüssigen Zustand verweilt. Zudem steht der Kunststoff dauerhaft im direkten Kontakt mit der Luft. Aus diesem Grund ist PE mit einem Aufschmelzbereich von 100 bis 150 °C (je nach PE-Typ) und der Temperatur T_D von ca. 300 °C sehr geeignet, da das Temperaturfenster für die Verarbeitung sehr groß ist (Tcharkhtchi et al., 2004).

Spence und Crawford untersuchten sehr umfangreich eine Vielzahl von diesen Prozessparametern und zeigten zum Beispiel, dass der MFI-Wert des Polymers die Anzahl der Poren sowie die eingeschlossenen Blasen stark beeinflusst. Je höher der MFI-Wert eines jeweiligen Polymers, desto höher ist die Dichte des Formteils (Spence, 1996). Ebenfalls wird beschrieben, dass durch ein Überheizen des Polymers die Lufteinschlüsse sowie die Anzahl der Poren wesentlich reduziert werden, aber die mechanische Festigkeit aufgrund von thermischer Degradation stark abnimmt. Kelly untersuchte die Möglichkeit der Zykluszeitverlängerung und stellte fest, dass eine Zykluszeitverlängerung von 2 Minuten, über dem optimalen Zeitpunkt, die Schlagzähigkeit abrupt um bis zu 75 % senken kann (Kelly, 1981).

Die mechanischen Eigenschaften eines Formteils sind immer abhängig von dessen Gefügebau. Van Hooijdonk et al. zeigte, dass die Schlagfestigkeit sehr von der Heiz- und Kühlrate

beeinflusst wird (Van Hooijdonk et al., 2001). Außerdem erläuterte er in seiner Veröffentlichung, dass in Abhängigkeit von verschiedenen Verarbeitungsverfahren die Elastizitätsmodule variieren. Dies zeigte er an unterschiedlich großen Rotationsformanlagen und verglich diese Ergebnisse mit dem Spritzgussverfahren. Kürzlich untersuchte Tan unterschiedliche Möglichkeiten der Werkzeugkühlung mittels einer Wasserkühlung oder einer Kühlung im Werkzeug, um die Kühlzeit zu reduzieren (Tan et al., 2011).

Ein weiterer wesentlicher Aspekt für eine hohe Qualität des Formteils ist die richtige Beschaffenheit des Pulvers. Greco und Maffezzoli führten Pulveruntersuchungen durch, die sich mit unterschiedlichen Mahltemperaturen bei der Pulverherstellung auseinandersetzten. Die Ergebnisse zeigen, dass eine zu niedrige Temperatur beim Mahlen zu einer zu hohen Oberflächenrauigkeit des Pulvers führt. Hingegen sorgt eine zu hohe Maltemperatur zur Adhäsion der Pulverkörner beim Mahlprozess. Das Pulver für die Verarbeitung soll eine möglichst hohe Rieselfähigkeit aufweisen, die von der Oberflächenrauigkeit und der Partikelgröße abhängt (Maffezzoli, 2004). Zusätzlich ist die Wahl der Partikelgrößenverteilung, einer Mischung aus größeren und kleineren Partikeln, von entscheidender Bedeutung. Dies führt zu einer dichten Packung, da die kleineren Partikel die Zwischenräume der größeren Partikel ausfüllen. Ausschließlich feine Partikel bilden zwar eine dichtere Packung, zeigen aber eine schlechte Rieselfähigkeit und sind aufgrund des größeren Oberflächen-Volumen-Verhältnisses anfälliger für thermische Schädigung. Sehr grobes Pulver sorgt für längere Zykluszeiten und erzeugt unregelmäßige Formteilerflächen mit Poren. Tabelle 2-1 zeigt drei typische Pulvergrößenverteilung, die sich bei den Herstellern in den letzten Jahren durchgesetzt haben. Die gängigen Pulvergrößen liegen zwischen 0 und 400 μm .

Tabelle 2-1: Typische Partikelgrößenverteilung beim Rotationsformen (Crawford, 2001)

Partikelgröße [μm]	Größere Variante [%]	Mittlere Variante [%]	Feinere Variante [%]
< 75	0	5	10
75-100	0	5	10
100-150	10	15	20
150-200	20	20	20
200-250	20	20	20
250-300	15	15	15
300-350	15	10	5
350-400	15	10	0
>400	5	0	0

2.3 Sintern

Sintern ist eine der ältesten Technologien der Menschheit und wird in der Literatur beschrieben als ein Verfahren, bei dem feinkörnige keramische oder metallische Werkstoffe unterhalb der Schmelztemperatur erhitzt und mit oder ohne der Einwirkung von Druck verändert werden, um die Dichte zu erhöhen (Kang, 2008). Der Begriff Sintern kann aber auch die Verschmelzung von Polymerpartikeln beschreiben und findet für amorphe Polymere oberhalb der Glasübergangstemperatur und für teilkristalline Kunststoffe oberhalb der Kristallit-schmelztemperatur statt. Der Sintervorgang wurde sehr umfassend an Keramiken und Metallen studiert, erregte jedoch aufgrund der Anwendung in vielen Kunststoffverarbeitungsverfahren auch das Interesse der Polymerforschung. In vielen industriellen Verfahren ist

das Kunststoffsintern wichtig, wie dem Rotationsformen, dem Selektiven Lasersintern, der Pulverlackbeschichtung und der Dispersionsbeschichtung.

Die Beschreibung der Vorgänge beim Sintern geht im Experiment und in der theoretischen Erfassung von Modellen aus, die aus zwei Körnern gleicher Geometrie, gleicher Zusammensetzung und Phasen bestehen, die sich bei konstanter Temperatur befinden. Das erste Modell, um viskoses Sintern zu beschreiben, beruht auf Frenkel (Frenkel, 1945). Er leitete einen mathematischen Zusammenhang her, der die Verschmelzung zweier sich berührender Kugelflächen aufgrund der Wirkung der Oberflächenspannung beschreibt. Die thermodynamische Grundlage des Modells beruht auf der Abnahme der freien Enthalpie infolge der Verringerung der Oberfläche. Das Modell ist aber nur für ein newtonsches Verhalten im Anfangsstadium gültig. Eshelby korrigierte 1949 das Modell von Frenkel, damit es die Kontinuitätsgleichung (zum Erhalt der Masse) erfüllt. Seitdem ist dieses approximierte Modell als Frenkel-Eshelby-Modell bekannt (Eshelby, 1949). Abbildung 2-4 zeigt den schematischen Sinterprozess zweier miteinander verschmelzender Partikel.

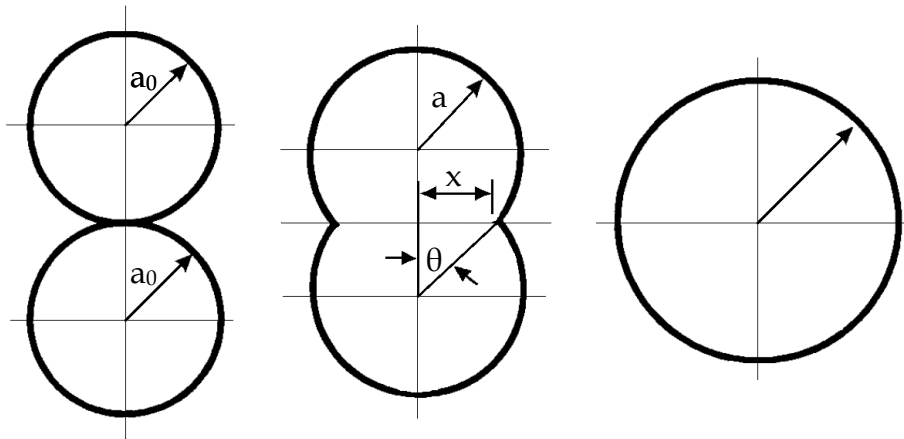


Abbildung 2-4: Schematischer Sinterprozess zweier Partikel nach Frenkel-Eshelby

In der Literatur wird das Frenkel-Eshelby-Modell mit x , dem Radius des Sinterhalses zwischen einem Partikelpaar (Abbildung 2-4), a dem Partikelradius, a_0 dem Ausgangspartikelradius, σ der Oberflächenspannung, η der Viskosität und t der Sinterzeit wie folgt angegeben:

$$\frac{x}{a} = \left(\frac{\sigma t}{\eta a_0} \right)^{1/2} . \quad (1.1)$$

Die Gleichung (1.1) beschreibt das Halswachstum in Abhängigkeit der Quadratwurzel über die Zeit. Kuczynski bestätigte 1949 die Beziehung, indem er Versuche mit Glaskugeln durchführte (Kuczynski, 1949). Hopper veröffentlichte eine exakte Lösung der Navier-Stokes-Gleichung für zweidimensionales viskoses Fließen infolge der Kapillarkraft (Hopper, 1984).

In einigen Veröffentlichungen wird die Aussage getroffen, dass rein viskose Fließprozesse auch für amorphe und teilkristalline Polymere zutreffend sind (Rosenzweig, 1981; Hornsby, 1992). Dem gegenüber suggerieren andere Autoren, dass sich mit dem newtonschen Fließen das Sintern von Polymeren nicht beschreiben lässt. Kuczynski et al. verwendeten bei ihren Versuchen Polymethylmethacrylat (PMMA)-Teilchen und veröffentlichte ein angepasstes

Frenkel Modell, dass eine scherabhängige Viskosität berücksichtigt (Kuczynski, 1970). Lontz nimmt an, dass das viskose Fließen durch die elastischen Eigenschaften einer Polymerschmelze behindert wird und somit eine Relaxationskonstante im Modell benötigt wird (Lontz, 1964). Mazur und Plazek experimentierten mit Akrylharzen und verglichen ihre Ergebnisse mit dem Modell des rein newtonschen Sinterns und schlossen daraus, dass eine quasi-elastische Deformation das Anfangsstadium des Sintervorgangs bestimmt (Mazur, 1994). Sie veröffentlichten ein viskoelastisches Modell, in dem das elastische und viskose Fließen unabhängig voneinander berücksichtigt wird (Mazur, 1995). Jedoch sind die vorhergesagten Sinterraten größer als die der experimentellen Ergebnisse. Die Veröffentlichung von Muller et al. 2011 schildert, dass die Grenzflächenspannung zwischen dem Polymer und dem Sinteruntergrund mit berücksichtigt werden muss. Sie zeigten, dass ein benetzender Untergrund den Sintervorgang fördert, jedoch ein schlecht benetzender Untergrund diesen verzögert.

2.3.1 Sintern beim Rotationsformen

Das Sintern von Kunststoffen hat beim Rotationsformen von allen Kunststoffsisnterverfahren die größte Relevanz und rückte deshalb stärker in den Fokus der Forschung. Durch das Sintern wird die Qualität des fertigen Bauteils durch die Dichte, die Wandstärke und die Oberfläche maßgeblich beeinflusst. Der Sintervorgang ist das fundamentale Gütekriterium für das Rotationsformverfahren und bestimmt die Zykluszeit und somit die Wirtschaftlichkeit. Bellehumeur und seine Arbeitsgruppe betrieben intensive Forschungen am Vorgang des Kunststoffsisnterns beim Rotationsformen. Sie führten hierzu Untersuchungen an speziellen Kunststoffen für das Rotationsformen durch. Es wurden dabei folgende Polymere verwendet: Polyethylen hoher Dichte (HDPE), lineares Polyethylen geringer Dichte (LLDPE) und Ethylen-Propylen-Copolymere (E/P) mit Partikelgrößen zwischen 250 und 500 μm (Bellehumeur, 1996). Auf Basis dieser Untersuchungen entwickelte Pokluda, der derselben Arbeitsgruppe angehört, ein Sintermodell, ähnlich dem des Frenkel-Eshelby-Modells, welches die Veränderung des Partikelradiuses über die Zeit mit berücksichtigt (Pokluda O., 1997).

Die Messungen von Bellehumeur et al. zeigten außerdem eine langsamere Koaleszenzgeschwindigkeit für höher elastische Polymere; hier sagte das Frenkel-Eshelby-Modell einen zu schnellen Sintervorgang vorher, da es ein rein viskoses Fließen annimmt. Deshalb veröffentlichten Bellehumeur et al. (1998) ein eigenes viskoelastisches 2-Partikel-Sintermodell. Das Modell wird in der vorliegenden Arbeit noch genauer in Kap. 5.1 betrachtet und stellt den neuesten Stand der Wissenschaft für das Sintern von Kunststoffen dar.

2.4 Verdichten

In der Realität lässt sich das Verdichten des Materials jedoch nicht mit dem 2-Partikel-Sintermodell beschreiben. Es gibt zahlreiche wissenschaftliche Veröffentlichungen, die sich mit der Thematik des Verdichtungsmechanismuses beschäftigen. Die Abbildung 2-5 veranschaulicht den Verdichtungsprozess und zeigt schematisch einen Querschnitt durch ein sich verdichtendes Gefüge. Im unteren Teil ist das Werkzeug dargestellt. Die thermische Energie wird mittels Konvektion von warmer Luft übertragen.

Der Querschnitt stellt von oben nach unten betrachtet einen Zeitfortschritt dar. Im oberen Teil ist das noch rieselfähige Polymerpulver skizziert und kennzeichnet indirekt den Beginn des Prozesses. Das Pulver beginnt ab Erreichen der „Tacktemperatur“ aneinander zu haften. Die Tacktemperatur ist erreicht, wenn die Polymerteilchen an festen Oberflächen oder aneinander haften bleiben (Crawford, 2001). Für ein amorphes Polymer liegt diese bei bzw. leicht über der

Glasübergangstemperatur und für ein teilkristallines Polymer bei der Kristallit-schmelztemperatur. Mit Erreichen der Tacktemperatur bildet sich ein Sinterhalsradius zwischen den Körnern, welcher mit steigender Temperatur größer wird. Mit Zunahme der Sinterhalsradien bildet sich sukzessive ein immer größer werdendes Netzwerk oder Geflecht aus. Im Anschluss verschwinden die einzelnen Partikel vollständig und es entstehen verdrehte Kapillaren, die senkrecht zur Werkzeugwand orientiert sind. Diese Kapillaren verschließen sich aufgrund der nach oben wachsenden Schmelzfront und es entstehen Hohlräume in der Schmelze. Die Oberflächenspannung der eingeschlossenen Luft formt diese zu runden Luftblasen um (Kontopoulou, 1999). Die Luftblasen können die Schmelze auf zwei Wegen verlassen: Einerseits können sich die Luftblasen aufgrund der Auftriebskraft nach oben aus der Schmelze heraus bewegen (nur für niedrig viskose Polymerschmelzen), andererseits kann die Luft in die Schmelze hinein diffundieren. Der Diffusionsvorgang ist relativ langsam, da er nur durch die Oberflächenspannung voran getrieben wird.

Progelhof et al. (1982) erwärmten PE-Pulver in einem Ring aus Glas und untersuchten den Verdichtungsprozess. Sie beobachteten, dass sich die Grenzfläche zwischen fest und schmelzflüssig von unten nach oben bewegt und die freie Partikeloberfläche bis zum kompletten Aufschmelzen stetig sinkt. Kelly führte umfangreiche mikroskopische Untersuchungen durch und unterteilte den Querschnitt während des Aufschmelzens in drei Zonen. Zone 1 befindet sich an der Werkzeuginnenwand und besteht komplett aus Schmelze. Die Wärme wird über diese Zone in Zone 2 und 3 transportiert. Die Schmelzfront bewegt sich fortlaufend in Zone 2. Nach Kelly schmelzen die Pulverkörner auf, verkleben und verschmelzen. Dabei wird die Luft eingeschlossen oder entweicht in die 3. Zone. Zone 3 besteht aus noch nicht aufgeschmolzenem Pulver (Kelly, 1981).

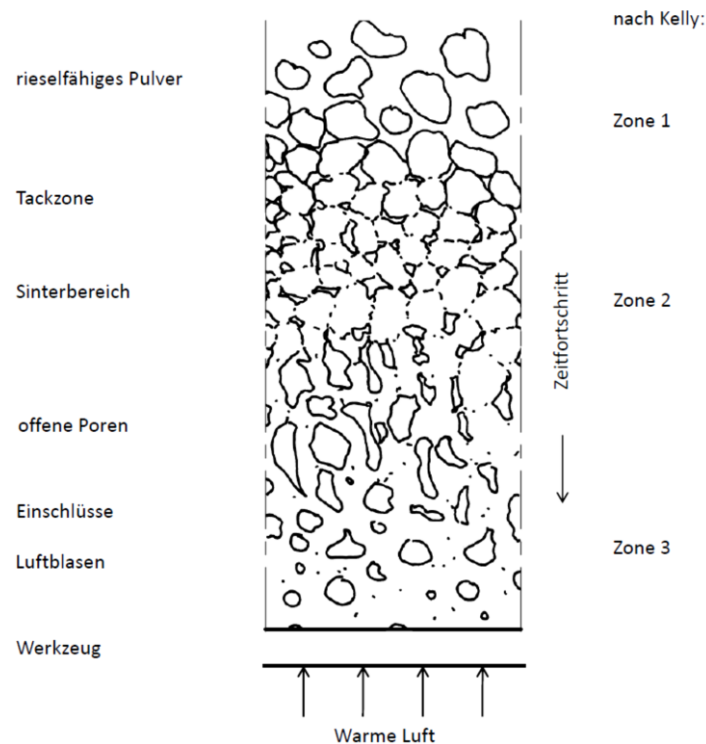


Abbildung 2-5: Skizzierter Querschnitt eines verdichtenden Gefüges

Die mathematischen Beschreibungen der Verdichtungsmechanismen beruhen grundsätzlich auf drei aufeinander folgenden Prozessen: dem Kapillareffekt („open pore“), dem Zusam-

menbruch des Netzwerkes („closed pore“) und der Diffusion der eingeschlossenen Luftblasen in die Schmelze (Crawford, 2001).

Scherer entwickelte ein „open pore“-Modell, welches das Anfangsstadium des Verdichtungsprozesses beschreibt. Mit dem „open pore“-Modell lässt sich das Zusammenschrumpfen von einer dreidimensionalen Anordnung sich überkreuzenden Zylinder berechnen (Scherer, 1977), (Scherer, 1985). Der Vorteil dieser Art der Anordnung ist die einfache Geometrie und damit einhergehende mathematische Berechnungsmöglichkeit. Das Modell beschreibt den Verdichtungsvorgang bis zum Schließen der einzelnen Poren. Dies entspricht ungefähr 94% der endgültigen Dichte (Scherer, 1977).

Kuszynski und Zapalatynskyj waren die ersten, die ein Modell zum Schließen von Poren entwickelten. Sie führten Sinterexperimente an Glas durch, die die Grundlage für die mathematische Beschreibung bildeten (Kuczynski, 1956). Throne suggerierte, dass das Füllen eines Hohlraums oder einer Pore durch Kapillarkräfte mit einer integrierten Form der Frenkel-Gleichung für Glas berechnet werden kann (Throne, 1979). Große Beachtung fand das MS-Modell von Mackenzie und Shuttleworth, deren Anwendung für das Endstadium beim Metallsintern verwendet wurde (Mackenzie, 1949). Alle „closed pore“-Modelle vereint der grundlegende Mechanismus, dass ein oberflächenspannungsgetriebener Fluss der Viskosität entgegen wirkt. Das MS-Modell wird ab ca. 94% der endgültigen Dichte oft mit dem Modell von Scherer kombiniert und zur modellhaften Beschreibung des Verdichtungsprozesses verwendet (Kontopoulou, 1999).

2.4.1 Blasendiffusion beim Rotationsformen

Beim Rotationsformen ist die Blasendiffusion in das Gefüge entscheidend. Man findet eine Vielzahl von Literaturstellen für das Auflösen von Blasen in Metallen oder Keramiken, die in der vorliegenden Arbeit nicht genauer aufgeführt werden. Zum Beispiel untersuchten Greene und Gaffney die Sauerstoffauflösung in geschmolzenem Glas (Green, 1959), oder Epstein und Plesset beobachteten die diffusionsgesteuerte Blasenabnahme in Wasser und diskutierten den Einfluss der Oberflächenspannung (Epstein, 1950).

Jedoch ist die Bildung und Auflösung von Luftblasen in herkömmlichen Polymerverarbeitungsverfahren wie dem Spritzgießen oder der Extrusion nicht vorhanden und deshalb nur bedingt in der Literatur beschrieben. Der größte Teil der Forschungsarbeit zu diesem Thema wurde für den gegenläufigen Prozess, das Schäumen von Polymerschmelzen, von Han und Yoo sowie Arefmanesh und Advani durchgeführt (Han, 1981; Arefmanesh, 1995). Arefmanesh und Advani benutzten das Maxwell-Modell, um das viskoelastische Verhalten einer Polymerschmelze zu beschreiben, welche die Blase umgibt.

Aber auch beim Rotationsformen wurde die Bildung und Auflösung von Luftblasen betrachtet. Progelhof et al. (1982) beschrieben die Bewegung von Gaseinschlüssen an die freie Oberfläche. Im Widerspruch dazu behauptete Kelly, dass sich Blasen in der Schmelze nicht bewegen, sondern der Sauerstoff in den Luftblasen mit steigender Temperatur in die Schmelze übergeht (Kelly, 1981). Ausgelöst durch diesen Vorgang wird die Blase kleiner und aufgrund der Oberflächenspannung steigt der Druck in der Luftblase an. Die Druckerhöhung lässt dann auch den Stickstoff in die Schmelze übergehen und die Blase weiter schrumpfen, obwohl Stickstoff nur eine halb so große Löslichkeit in Polyethylen wie Sauerstoff hat. Kellys Aussagen wurden von Crawford und Scott (1987) unterstützt. Sie folgerten, dass der statische Auftrieb zu gering ist, um einen ausreichenden Effekt gegenüber der hohen Viskosität der PE-Schmelze auszuüben. Außerdem zeigten sie, dass eine Druckerhöhung beim Rotationsformen

eine schnellere Abnahme der Blasengröße zur Folge hat (Spence, 1996). Kontopoulou und Vlachopoulos begründen dieses Phänomen als zusätzlichen Impuls für die Gasdiffusion in die Schmelze (Kontopoulou, 1999). Außerdem veröffentlichten sie ein Modell, welches die Blasenauflösung unter Verwendung der Diffusion, Oberflächenspannung und Viskosität der Schmelze beschreibt. Sie zeigten ebenfalls, dass die Diffusionsgeschwindigkeit einer Luftblase sehr stark vom Anfangsdurchmesser abhängt. Das aktuellste Modell geht auf Gogos zurück, der ausgehend von den Überlegungen von Kontopoulou und Vlachopoulos die Lebenszeit von einzelnen Blasen berechnete (Gogos, 2004).

2.5 Additive beim Rotationsformen

Ein Rotationsformzyklus ist bedingt durch die lange Verweilzeit der Blasen im Materialgefüge mit ca. 20 bis 30 Minuten relativ langsam. Angestrebt wird ein porenfreies Gefüge, um optimale mechanische Eigenschaften zu erhalten. Wie bereits beschrieben besteht eine Möglichkeit darin, die Prozessparameter wie zum Beispiel Temperatur, Zykluszeit, etc. so optimal wie möglich einzustellen. Dennoch besitzt das so gefertigte Formteil in der Regel einen minimalen Luftblasenanteil. Die geringe Anzahl an Luftblasen wird von der Industrie akzeptiert, da sie sich nahe der Innenseite des Formteils befinden und somit nicht sichtbar sind. Eine sinnvolle Alternative ist der Einsatz von Additiven, um den Luftblasengehalt zu reduzieren und somit die Zykluszeit zu senken und die mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Chaudhary et al. experimentierten mit niedermolekularen Additiven wie Mineralöl, Glycerin Monostearat (GMS) und Wachs (Chaudhary et al., 2001). Diese Additive senken die Viskosität und die Elastizität der Polymerschmelze, womit eine schnellere Koaleszenz der einzelnen Partikel und ein geringerer Blasenanteil erzielt wurde. Die Ergebnisse zeigten sich bei biaxialen Rotationsversuchen sowie einfachen Sinterexperimenten. Kulikov et al. (2009) experimentierten ebenfalls mit nicht mischbaren Additiven wie Polyethylenglykol (PEG), Vinyltrimethoxysilane (VTMOS) und GMS und konnten einen geringeren Blasenanteil feststellen. Jedoch schließen sich PEG und VTMOS zu größeren Anhäufungen zusammen. Deshalb wurden weiterführende Experimente mit unterschiedlichen Mixturen von PEG und VTMOS mit Siliciumdioxid, Aerosil und Zitronensäure durchgeführt, um die Anhäufungen in der Polymermatrix zu vermeiden. Generell zeigten die Untersuchungen von Kulikov ein schnelleres Verdichten und einen geringeren Blasenanteil (Kulikov et al., 2009). Kulikov vermutete den positiven Effekt einerseits in einer erhöhten Absorption der Wärmestrahlung oder andererseits in einer höheren Durchlässigkeit der niedermolekularen Zusatzstoffe für Sauerstoff und Wasserdampf. Auch einen besseren Gastransport durch das Pulvergefüge aufgrund der Nanopartikel (Aerosil, Siliciumdioxid) zieht er in Erwägung, da diese die Kapillare zwischen den Kunststoffpartikeln beim Sintern später schließen sollen (Kulikov, 2011). Aus diesem Grund wird Aerosil ebenfalls in Kapitel 7 hinsichtlich der Veränderung der mechanischen Eigenschaften beim Rotationsformen untersucht.

3 Materialien und Messverfahren

In diesem Kapitel werden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Werkstoffe beschrieben. Dies betrifft das gewählte Polyethylen, die ausgewählten Polyethylenglykole und das verwendete Aerosil. Außerdem werden die verwendeten thermischen und mechanische Prüfmethoden, wie die Differential Scanning Calorimetry (DSC), die ATR-Infrarotspektroskopie, der Zugversuch, die Schlagzähigkeitsprüfung, der Biegeversuch und die Dichtebestimmung nach dem Archimedes-Prinzip beschrieben und in diesem Zusammenhang eine thermische Materialcharakterisierung der verwendeten Materialien vorgenommen. Abschließend werden die eigens für die vorliegende Arbeit aufgebaute uniaxiale Rotationsformapparat und deren Prozessparameter erläutert.

3.1 Materialien

3.1.1 Polyethylen

Polyethylen (PE) gehört zur Gruppe der Polyolefine und wird aus dem Monomer Ethylen in einer Polymerisationsreaktion erzeugt. Vom strukturellen Aufbau her ist es der einfachste Kunststoff, der erzeugt werden kann, da es sich lediglich um eine Kette von Kohlenstoffatomen mit Wasserstoff als Substituent handelt. Polyethylen wurde im Jahr 1933 zufällig entdeckt. Aufgrund der u. a. vorteilhaften Isolationseigenschaft wurde PE im 2. Weltkrieg von den Alliierten in der Radartechnik verwendet, sodass die erste Anlage zur Herstellung von PE mit einer Kapazität von 200 Tonnen pro Jahr 1939 in Betrieb ging. Mit der Entwicklung der Ziegler-Natta Katalysatoren in den 50ern kann PE auch im Niederdruckverfahren, anders als indem bis dahin üblichen Hochdruckverfahren, erzeugt werden. So wurde unter anderen die Familie der Polyethylene 1977 um das lineare Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) erweitert, welches mit einem heterogenen Ziegler-Natta-Katalysator auf Titan-Basis mit Hilfe verschiedener Verfahren hergestellt wird. Diese reichen von der Polymerisation in der Gasphase über die Lösungspolymerisation bis hin zum Emulsions- oder Hochdruckverfahren. Die mittleren Dichten von LLDPE liegen mit $\rho = 0,92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ zwischen denen von Polyethylenen niedriger Dichte ($0,91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) und Polyethylenen hoher Dichte ($0,96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Entwicklungen der letzten Jahrzehnte führten zu einer neuen Gruppe an Katalysatoren, den Metallocen-Katalysatoren. Mit diesen lassen sich die Materialeigenschaften vor allem in Hinblick auf die mechanische Festigkeit besser einstellen. PE hat sich als Massenkunststoff durchgesetzt und wird vor allem in der Verpackungs- und Folienindustrie eingesetzt (Domininghaus, 1998). LLDPE wird beim Rotationsformen häufig verwendet, da es bei gleicher Dichte wie LDPE oder MDPE bessere mechanische Kennwerte und eine bessere Temperaturbeständigkeit besitzt.

Für die vorliegende Arbeit wird das zum Rotationsformen geeignete LLDPE RQ 6301 der Firma EXXON Mobil verwendet. Die vom Hersteller angegebenen Materialkennwerte sind in Tabelle 3-1 aufgeführt. Laut Hersteller hat das LLDPE RQ 6301 im Vergleich zu einem LDPE mit gleicher Dichte eine bessere Temperatur- und Spannungsrisssbeständigkeit. Im folgenden wird das LLDPE RQ 6301 nur als LLDPE bezeichnet.

Tabelle 3-1: Herstellerangaben für LLDPE RQ 6301 (Exon Mobil, 2015)

Kennwert	Ausprägung
MFR (190°C/ 2,16kg)	5.0 g/cm ³
Dichte	0,936 g/cm ³
Schmelztemperatur	125 °C
Kerbschlagzähigkeit	40kJ/m ² (Izod)
Streckspannung	14 MPa
Streckdehnung	20 %
Biegemodul	440 MPa

3.1.1.1 Partikelgrößenbestimmung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Partikelgrößenbestimmung zur Charakterisierung des verwendeten LLDPEs durchgeführt und diese ist in Abbildung 3-1 dargestellt. Die Partikelgrößenbestimmung wurde mit einem LS 13-320 der Firma BECKMAN COULTERS durchgeführt. Es sind die Summenverteilung Q_3 und die Dichteverteilung q_3 abgebildet. Die Partikelgrößen des LLDPE RQ 6301 befinden sich zwischen 0 und 1800 μm mit dem größten Massenanteil bei ungefähr 800 μm . Diese Abbildung kann nicht mit den Pulvergrößenverteilung in Tabelle 2-1 verglichen werden, da der Massenanteil über die Partikelgröße aufgetragen ist.

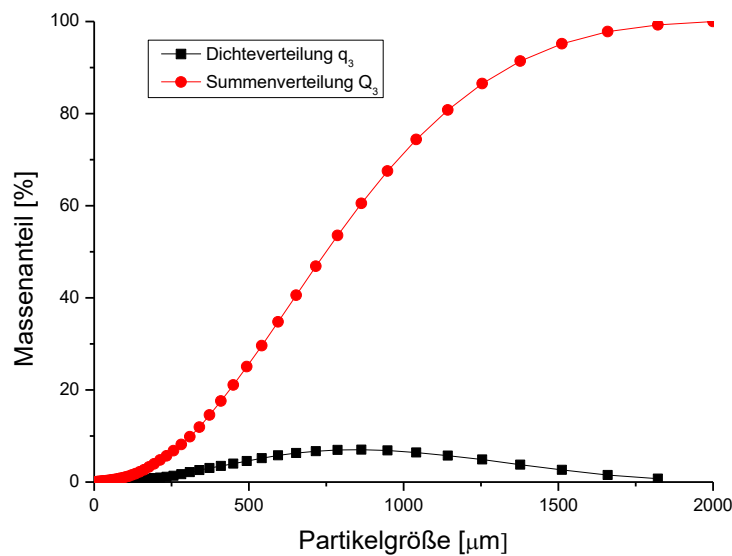
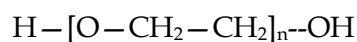


Abbildung 3-1: Partikelgrößenverteilung für LLDPE 6301 RQ

3.1.2 Polyethylenglykol

Polyethylenglykole (PEGs) werden durch die Polymerisation von Ethylenoxid hergestellt, gehören zu der Klasse der Polyether und haben die allgemeine Strukturformel



in der n für den Polymerisationsgrad steht. Bei Molmassen im Bereich von 200 g/mol – 20.000 g/mol spricht man von Polyethylenglykolen. Sie haben ein sehr weitreichendes

Anwendungsgebiet wie z. B. als Emulgator, Weichmacher, Lösemittel oder Bindemittel in den unterschiedlichsten Anwendungen, wie in der Pharmazie, Kosmetik, Textil-, Lebensmittel-, Gummi-, Holz-, Metall- oder Papierindustrie. Polyderivate mit höheren Molekulargewichten zwischen 100.000 – 500.000 werden als Polyethylenoxide (PEOs) bezeichnet. PEO wird bei der Herstellung von Folien, sowie als Haftcreme und Schmiermittel in Bereichen benutzt, in denen eine hohe Wasserlöslichkeit mit hoher Viskosität gefordert ist (INEOS, 1997).

Die nachgestellte Zahl im PEG-Produktnamen gibt die mittlere Molmasse der Polymermoleküle an. Unter Normalbedingungen sind die PEG-Typen 200 – 600 helle klare Flüssigkeiten, und PEG 800 bis PEG 35000 sind wachsartig bis fest. Der Schmelzpunkt, der als Schuppen gelieferten Polyethylenglykole, liegt zwischen 17 °C und 67 °C abhängig vom Polymerisationsgrad. Die Dichte ist stark temperaturabhängig und nimmt deutlich mit steigender Temperatur ab. Die Viskosität von PEG-Schmelzen steigt mit dem Polymerisationsgrad, ist aber im Vergleich mit anderen Polymeren (z. B. PP, PE-Schmelzen) sehr gering. PEG-Schmelzen werden daher als newtonsche Fluide betrachtet.

In der vorliegenden Arbeit werden ein PEG 3000, PEG 6000 und PEG 20.000 der Firma Sigma-Aldrich verwendet. Die Herstellerangaben sind auszugsweise in Tabelle 3-2 aufgeführt.

Tabelle 3-2: Herstellerangaben für PEG 3000, PEG 6000, PEG 20.000

	PEG 3000	PEG 6000	PEG 20.000
Mittlere Molmasse [g/mol]	2700 - 3300	5000 - 7000	16.000 – 24.000
Schmelzpunkt [C°]	56 – 59	60 – 63	63 - 66

Bei allen Versuchen werden die weißen Schuppen händisch in einem Mörser gemahlen und anschließend mit einem 100 µm Sieb gesiebt, so dass alle Partikel kleiner 100 µm sind und ein Einfluss der Partikelgröße ausgeschlossen werden kann.

3.1.3 Aerosil®

Aerosil® besteht vollständig aus amorphem Siliciumdioxid (SiO₂) und dient der Optimierung von Produkten aus den unterschiedlichsten Bereichen von der Reifenherstellung, der Farben- und der Lackherstellung bis zur Pharmaindustrie. Es handelt sich um ein weißes Pulver mit einer extrem niedrigen Schüttdichte und hoher Oberfläche. Es wird angenommen, dass es die Beweglichkeit von Polymerketten reduziert, da diese sich an den Siliciumdioxidpartikeln anreichern. Außerdem verbessert es die Rieselfähigkeit von Pulvern. In der vorliegenden Arbeit wird das Aerosil R 972 der Firma EVONIK INDUSTRIES AG verwendet. Es handelt sich um eine mit Dimethyldichlorsilan hydrophobierte pyrogene Kieselsäure (Evonik Industries, 2017) und wird im Weiteren nur noch als Aerosil bezeichnet.

3.2 Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Die Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie wurde eingesetzt, um einen eventuell auftretenden thermo-oxidativen Abbau zu messen, aber auch um PEG im LLDPE zu detektieren. Alle Extinktionsmessungen wurden mit einem Thermo Scientific Nicolet 380 FT-IR Spectrometer und dem Smart Orbit ATR-Modul (Diamant 30000 cm⁻¹ bis 200 cm⁻¹) im Wellenzahlbereich von 4000 cm⁻¹ bis 400 cm⁻¹ durchgeführt. Alle ATR-IR Spektren in der vorliegenden Arbeit wurden mit 30 Scans bei einer Auflösung von 1 cm⁻¹ erstellt.

3.2.1 Thermisch-oxidativer Abbau

Bei reinem Polyethylen ohne Wärmestabilisator beginnt der thermo-oxidative Abbau bereits bei 100 °C. Dieser ist u. a. auch in einer Farbveränderung sichtbar und verändert ebenfalls die mechanischen Kennwerte des Polymers. Da der Temperaturbereich der Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit höher als 100 °C ist, muss der thermo-oxidative Abbau in späteren Untersuchungen mit berücksichtigt werden. Mit der IR-Spektroskopie kann der Abbau vom LLDPE analytisch detektiert werden. Eine thermo-oxidative Degradation zeigt sich durch das Bilden neuer Absorptionsbanden, die im ursprünglichen Spektrum für LLDPE (Abbildung 3-2) nicht vorhanden sind. Als Beispiel lassen sich dafür Carbonyl-, Vinyl- und Hydroperoxidgruppen nachweisen. Insbesondere die Carbonylgruppen sind ein deutliches Indiz für thermisch-oxidativen Abbau und können durch Absorptionsbanden bei einem Wellenzahlbereich von 1715–1720 cm⁻¹ detektiert werden. Der Carbonylindex C ergibt sich aus dem Absorptionsmaximum A und der Probendicke d (Corrales, 2002):

$$C = \frac{A}{d} * 100 . \quad (3.1)$$

Die Probendicke ist für die Messung mit einem ATR-FTIR irrelevant, da die Messtiefe bei dieser Art der IR-Spektroskopie (bei gleichem Anpressdruck) von der Wellenlänge abhängig ist (Gottwald et al., 1997).

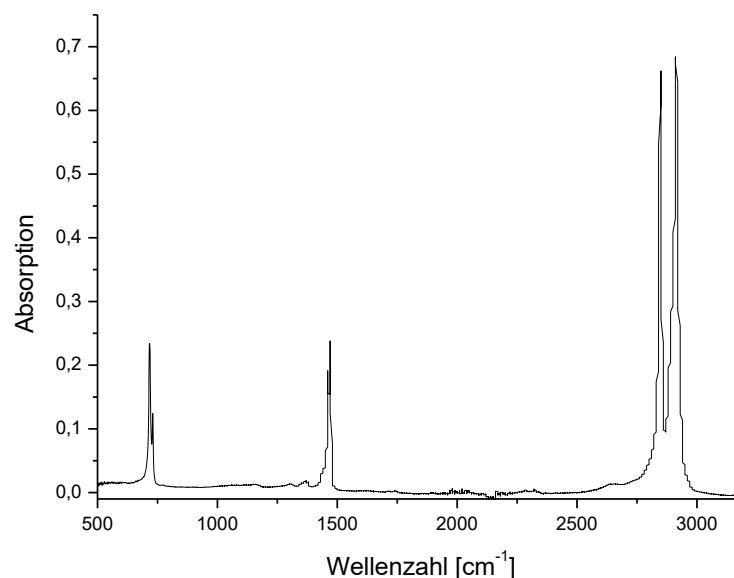


Abbildung 3-2: ATR-IR Spektrum von LLDPE 6301 RQ

3.2.2 Nachweis von Polyethylenglykol in Polyethylen

In der Veröffentlichung von Kumar wird beschrieben, wie der PEG-Gehalt in geringen Konzentrationen im Polyethylen mittels FT-IR Messungen gemessen werden kann. Dafür wird die charakteristische C-O-C Bande des PEGs bei einer Wellenzahl von 1110 cm⁻¹ verwendet. Der prozentuale Anteil wird durch die Peakhöhe und die Peakfläche im Wellenzahlbereich von 1170–1000 cm⁻¹ bestimmt (Kumar, 1990). Ausgangspunkt für die Berechnung ist die Differenz des LLDPE- und LLDPE/PEG-Spektrums. In Abbildung 3-3 sind beispielhaft die beiden Spektren für den notwendigen Wellenlängenbereich dargestellt. Die Methode von

Kumar lässt sich jedoch nur umsetzen, wenn vorher Referenzkurven mit unterschiedlichen PEG-Gehalten bestimmt wurden.

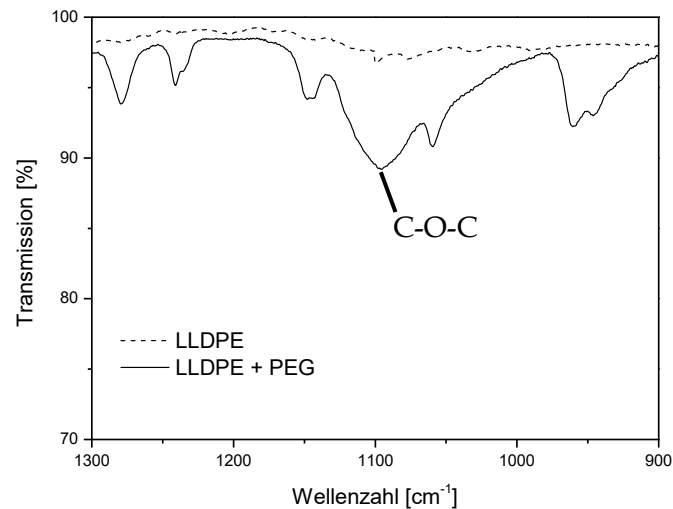


Abbildung 3-3: IR-Spektrum von LLDPE und LLDPE + PEG

Auf Grundlage dieser Methode wird in der vorliegenden Arbeit mit ATR-IR Messungen untersucht, wie PEG nach dem Herstellungsprozesses im Formteil verteilt ist. Da keine PEG-Konzentrationen ermittelt werden, wird ausschließlich die Peakhöhe (1110 cm^{-1}) verglichen.

3.3 Thermische Charakterisierung

Mit der Differential Scanning Calorimetry (DSC) werden Messungen durchgeführt, um die temperaturabhängige Wärmekapazität und die Schmelztemperaturen zu bestimmen. In der vorliegenden Arbeit wurde eine DSC DSC822 von Mettler Toledo verwendet. Das Temperaturintervall von 25 °C bis 180 °C wird mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min untersucht. Alle durchgeführten Messungen bestehen aus zwei Zyklen, wobei ein Zyklus aus einer Heiz- und einer Abkühlphase besteht. Der erste Zyklus ermöglicht die Aufhebung der thermischen Vorgeschichte des Materials, um im zweiten Zyklus die materialspezifischen thermodynamischen Größen zu messen. Im Artikel von Wang (2004) wird beschrieben, dass ein breiterer und früherer Schmelzbereich den Sintervorgang eines Kunststoffes verschlechtert. Dieser Effekt wird von PEG auf das Aufschmelzverhalten von LLDPE nicht erwartet, weil LLDPE und PEG nicht mischbar sind. Die thermische Charakterisierung steht im Vordergrund. In Abbildung 3-4 sind die Aufheizkurven für das reine LLDPE, eine 50:50 Mischung aus LLDPE und PEG 6000 und das reine PEG 6000 dargestellt.

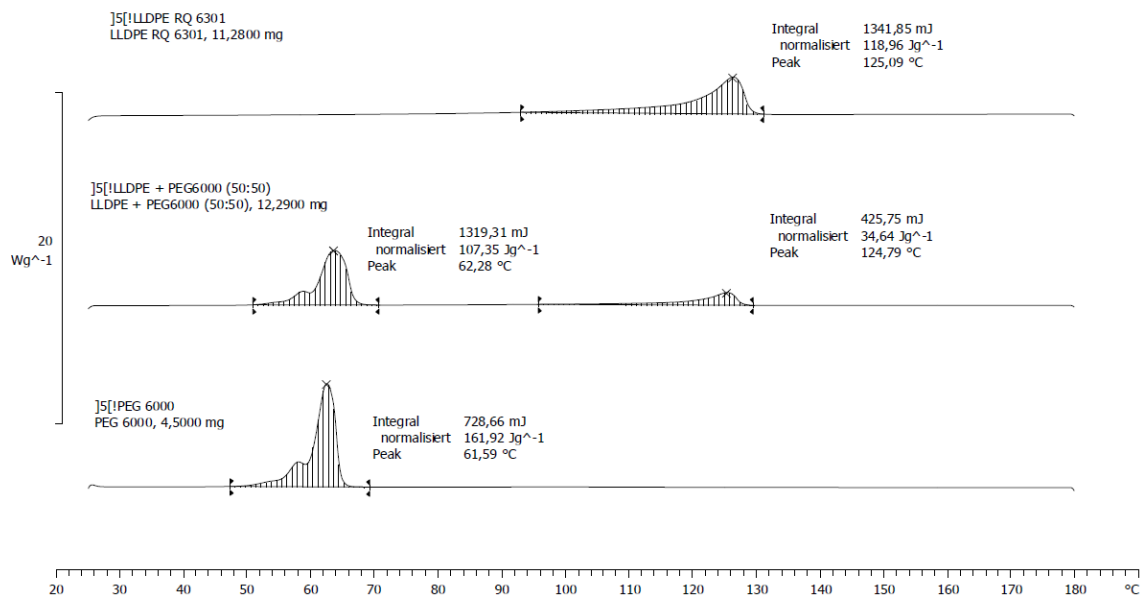


Abbildung 3-4: Heizphasen für LLDPE (oben) , LLDPE +PEG 6000 (50:50) (mitte), PEG 6000 (unten); endotherm ↑

In der vorliegenden Arbeit wird bei den späteren experimentellen Untersuchungen ein maximaler Massenanteil von 1 wt.% PEG 6000 verwendet. Ein Effekt bei so geringen Konzentrationen lässt sich jedoch mit DSC-Messungen nicht messen (Ehrenstein, 2004). Deshalb wurde die DSC-Messung an einer Probe mit 50 wt.% PEG in LLDPE durchgeführt. In Tabelle 3-3 sind die gemessenen Größen zusammengefasst. Die Heizphase für LLDPE + PEG (Abbildung 3-4) zeigt deutlich zwei Schmelzpeaks und somit kein verändertes Aufschmelzverhalten für die einzelnen Komponenten, was die Nichtmischbarkeit von PEG und LLDPE bestätigt (Ehrenstein, 2004).

Tabelle 3-3: Schmelzenthalpie und -temperaturen von LLDPE 6301 RQ und PEG 6000

	ΔH_m [J/g]	T_m [°C]	T_u [°C]	T_o [°C]
LLDPE 6301 RQ	119	125	93	131
PEG 6000	161	62	48	67

Um eine Mischbarkeit vollständig ausschließen zu können, müssten die jeweiligen Glasübergänge betrachtet werden, welche jedoch mit der verwendeten DSC nicht gemessen werden konnten. Die Nichtmischbarkeit kann zusätzlich mit anderen Messmethoden, beispielsweise durch Bestimmung der Oberflächenenergie bei Schmelze-in-Schmelze-Messungen, eingeschätzt werden. Derartige Messungen sind jedoch aufgrund der hohen Viskosität von LLDPE äußerst schwierig durchzuführen, da kein stabiler hängender Tropfen an einer Kapillare ausgebildet wird. Die Nichtmischbarkeit von PEG und LLDPE soll in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht im Vordergrund stehen und wird als gegeben angenommen.

3.4 Dichtebestimmung nach dem Archimedes Prinzip

Im Zuge der Arbeit sollen unterschiedliche Herstellungs- und Prozessparameter sowie unterschiedliche Materialzusammensetzungen auf den Porengehalt untersucht und verglichen werden. Dies bedingt eine quantitative Analyse des Porengehaltes. Eine optische Betrachtung

mittels Stereomikroskop und anschließender computergestützter Auswertung ist aufgrund der zu großen Dicke der Proben nicht möglich. Deshalb wird die Dichte mit einer Mohr-Westphal'schen Waage der Firma KERN & SOHN GmbH nach dem Archimedischen Prinzip ermittelt. Dabei handelt es sich um eine ungleicharmige Hebelwaage zur Dichtebestimmung von Festkörpern. Die Dichte kann mit folgender Formel

$$\rho \left[\frac{g}{cm^3} \right] = \frac{1,01 - \text{Trochsenwert}}{\text{Nasswert} - \text{Trochsenwert}} \cdot \rho(T)_{\text{Tauchflüssigkeit}} \left[\frac{g}{cm^3} \right] \quad (3.2)$$

bestimmt werden. Für die Messung des Nasswertes wird 2-Propanol der Firma Th.Geyer GmbH & Co verwendet. Die Dichte der Tauchflüssigkeit ist temperaturabhängig und kann direkt mit der Mohr-Westphal'schen Waage bestimmt werden. Die Dichte von 2-Propanol beträgt nach Pang et al. (2007) bei 20 °C 0,78535 – 0,78550 [g/cm³]. Mit der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Waage wird für das 2-Propanol ein Dichtewert bei 20 °C von 0,7856 g/cm³ gemessen.

3.5 Zugversuch

Die mechanischen Kennwerte in der vorliegenden Arbeit werden unter anderem im Kurzzeit-Zugversuch nach DIN EN ISO 527-1 ermittelt. Hierbei werden stabförmige Prüfkörper mit konstanter Geschwindigkeit uniaxial gedehnt und dabei werden die Kraft F sowie die Längenänderung ∂l aufgezeichnet. Um die Messgrößen zu vergleichen, wird die Kraft auf den Anfangsquerschnitt bezogen. Der Elastizitätsmodul/Zugmodul E_t wird als Sekantenmodul zwischen 0,05 und 0,25 % Dehnung ermittelt (Grellman, 2011). Alle Zugversuche werden an einer Universalprüfmaschine vom Typ 1446 der Firma ZWICK GmbH & CO. KG mit einer 10 kN Kraftmessdose, mechanischem Extensometer vom Typ Multisense und Spannbacken-Klemmen durchgeführt. Die Prüfgeschwindigkeit entspricht der DIN EN ISO 1872-2 und beträgt für den Zugmodul $E_t = 1 \text{ mm/min}$ und wird im Anschluss auf 50 mm/min erhöht, um die anderen Zugeigenschaften zu bestimmen (DIN, 2007). Alle Proben werden vor dem Zugversuch mindestens 24 Stunden bei Normklima 23/50 gemäß DIN EN ISO 291 gelagert und auch geprüft (DIN, 2008). Es werden mindestens 5 Probekörper je Prüfreihe für die Ermittlung der Zugkennwerte verwendet.

3.6 Schlagzähigkeitsprüfung

Das mechanische Materialverhalten bei höheren Verformungsgeschwindigkeiten wird durch die Schlagprüfung nach Charpy beurteilt. Dafür wird die bis zum Bruch benötigte Schlagarbeit eines genormten Prüfkörpers über die Steighöhe eines Pendelhammers gemessen. Je größer die Schlagarbeit ist, desto zäher ist der Werkstoff. Der Schlagversuch eignet sich nicht für die Bestimmung von Kennwerten, die für eine konstruktive Berechnung verwendet werden können. Jedoch erfüllt die Prüfung in der vorliegenden Arbeit den Zweck, unterschiedliche Herstellungsparameter sowie Materialzusammensetzungen miteinander zu vergleichen. In dieser Arbeit wird die Schlagprüfung nach Charpy (und nicht nach Izod) eingesetzt, da nach DIN EN ISO 10350-1 nur diese zu verwenden ist (DIN, 2014). Im Datenblatt für das verwendete LLDPE (Exon Mobil, 2015) ist eine Kerbschlagzähigkeit nach Izod angegeben, die nicht mit denen nach Charpy ermittelten Werten verglichen werden kann, da unter anderen Bedingungen geprüft wird.

Alle Messungen finden mit gekerbten Proben statt, da in Vorversuchen selbst der größte vorhandene Pendelhammer (4J) für einen kompletten Bruch nicht ausreichte. Bei allen 80 mm langen Prüfkörpern wird die Standardkerbform A (Radius 0,25 mm im Kerbgrund) spanend eingebracht, nachdem diese mindestens 24 Stunden bei Normklima 23/50 gelagert werden. Die Messung der Prüfkörpergeometrie sowie die Prüfung findet ebenfalls unter Normklima 23/50 statt. Jeder Messwert wird aus mindesten 10 Prüfkörpern ermittelt.

3.7 Dreipunktbiegeprüfung

Zusätzlich wird das mechanische Materialverhalten mit der Dreipunktbiegeprüfung beurteilt. Beim Kurzzeit-Biegeversuch werden balkenförmige Probekörper an den Enden platziert und in der Mitte mit einem Biegestempel belastet. Es werden die Durchbiegung und die notwendige Kraft aufgezeichnet und zwecks der Vergleichbarkeit gemäß der Prüfnorm DIN EN ISO 178 in Biegedehnung und Biegespannung umgewandelt (DIN, 2012). Auch bei diesem Prüfverfahren können die ermittelten Kennwerte nicht für konstruktive Berechnungen verwendet werden, sondern nur für vergleichende Aussagen. Die Biegeversuche werden an einer Universalprüfmaschine Instron 1121 der Firma INSTRON durchgeführt. Wie beim Zugversuch werden die Prüfkörper vermessen und unter Normklima geprüft. Das verwendete LLDPE bricht bei allen Versuchen nicht innerhalb von 5% Biegedehnung, weshalb gemäß Norm nur der Biegemodul E_f und die Biegespannung σ_{fc} bei konventioneller Durchbiegung s_c (entspricht der 1,5 fachen Prüfkörperdicke) bestimmt wird.

3.8 Aufbau der Rotationsformapparat

Im Zuge dieser Arbeit wurde eine uniaxiale Rotationsformapparat im Labormaßstab errichtet. Die Anlage wurde in einem Umluftofen angeordnet, um das Werkzeug möglichst gleichmäßig zu erwärmen. Der Ofen hat eine maximale Temperatur von 300 °C, was für die Versuche mit dem verwendeten LLDPE ausreichend ist. Die Abbildung 3-5 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Rotationsformapparat. Angetrieben wird die Anlage über einen äußeren Scheibenläufermotor mit nachgeschaltetem Getriebe mit einer Übersetzung von $i = 40$, mit dem ein Drehzahlbereich von 4 – 80 U/min abgedeckt werden kann. Das Drehmoment wird mit einer 2:1 Übersetzung ins Langsame über zwei Kettenräder, die mit einer Kette verbunden sind, auf die zu rotierende Achse übertragen. Der Motor hat eine Nennleistung von 60 W bei einer Drehzahl von 800 U/min.

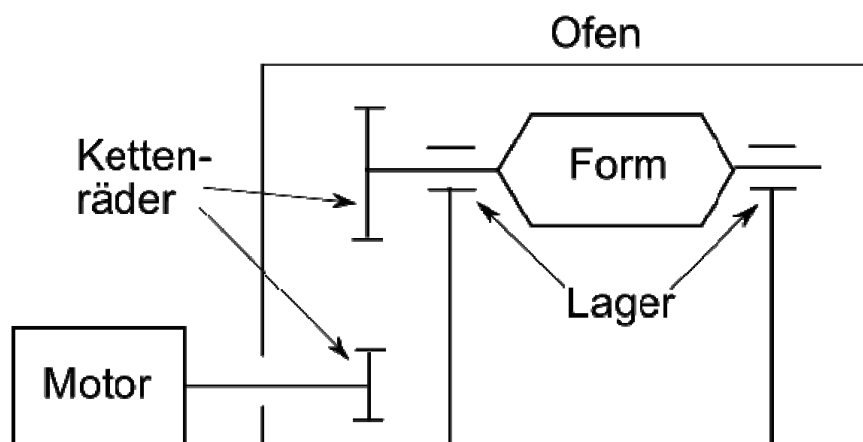


Abbildung 3-5: Prinzipskizze des uniaxialen Rotationsform-Versuchsstandes

Als Werkzeug werden zwei bereits mit Teflon beschichtete Aluminiumformen gewählt, die sich über vier einfache Verschraubungen mittig verbinden lassen. Die Form des daraus resultierenden Werkzeugs ist ein sechseckiger Zylinder. Das Bauteil besitzt somit sechs ebene Flächen, aus denen Stäbe für Zug- oder Schlagprüfungen herausgearbeitet werden können. In Abbildung 3-6 ist eine Werkzeughälfte abgebildet, um eine generelle Vorstellung für die Dimension der Rotationanlage zu erhalten. Um die Temperatur im Innenraum des Werkzeugs zu messen, befindet sich in der Rotationsachse eine Bohrung im Werkzeug und in der Welle. Durch die Öffnung wird ein NiCr-Ni-Thermoelement geführt, mit dem die Temperatur im Werkzeuginnenraum aufgezeichnet wird.

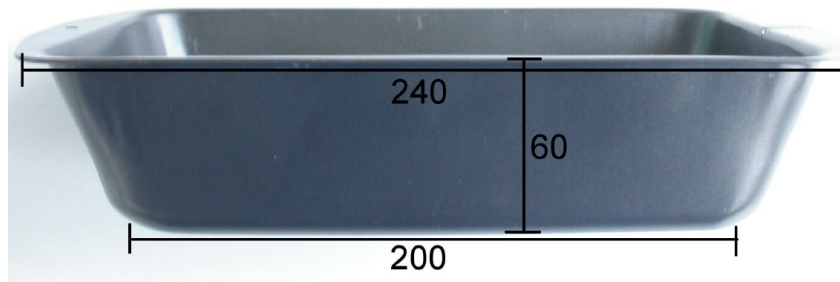


Abbildung 3-6: Rotationsformwerkzeug (Größenangaben in mm)

Die Prozessparameter der Sintertemperatur (bzw. Werkzeuginnenraumtemperatur), der Sinterzeit und der Drehzahl wurden mittels einer statistischen Versuchsplanung (Design of Experiments) ermittelt (Hainbach, 2012). Die Einstellung der Sinter- und Ofentemperatur gestaltete sich als komplexer Vorgang, da die Sintertemperatur der Ofentemperatur zwischenzeitlich um einige Grad nachfolgt. Für eine Sintertemperatur von 180 °C sei der Vorgang nachfolgend beispielhaft erläutert. Er wurde für eine beliebige Sintertemperatur zwischen 160 °C und 220 °C analog verwendet.

Die Set-Temperatur des Ofens wird auf 300 °C eingestellt und beim Erreichen von 210 °C auf 180 °C umgestellt. Die anfänglich zu hoch eingestellte Set-Temperatur dient der schnelleren Aufheizung. Die Ofentemperatur schwingt um weitere 10 °C über und nähert sich der Sintertemperatur anschließend von oben an (Abbildung 3-7). Nach 26 Minuten ist die einzustellende Sintertemperatur von 180 °C erreicht und kann konstant (+/- 3 %) gehalten werden.

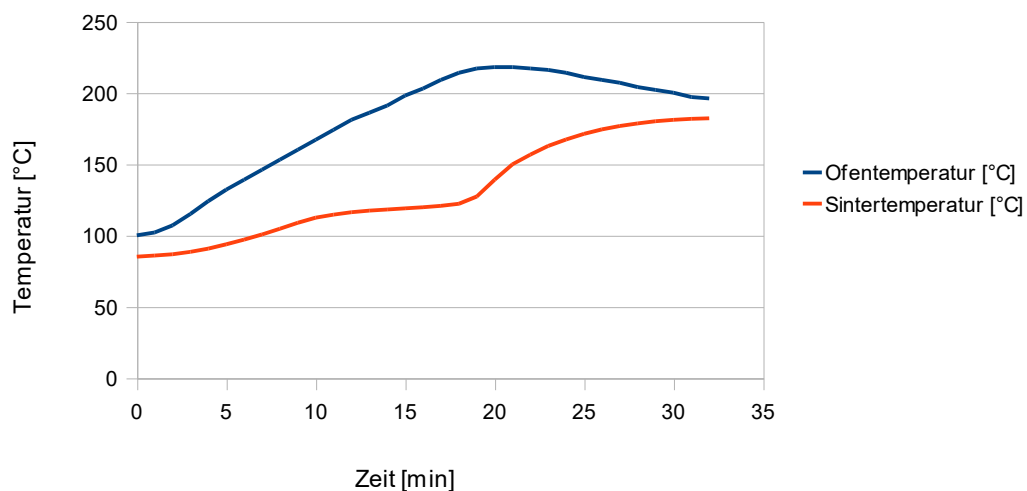


Abbildung 3-7: Schematischer Temperaturverlauf der Ofen- und Sintertemperatur für eine Probenherstellung bei 180 °C

4 Rheologische Untersuchungen

Eine Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist es, den Wirkungsmechanismus von PEG zu ergründen. Chaudhary et al. (2001) experimentierten mit niedermolekularen Additiven wie Mineralöl, Glycerin Monostearat (GMS) und Wachs. Diese Additive senken die Viskosität und die Elastizität der Polymerschmelze und konnten somit eine schnellere Verdichtung und einen niedrigeren Blasenanteil beim Rotationsformverfahren erzielen. Aus diesem Grund soll in diesem Kapitel die Wirkung von PEG auf die Viskosität von LLDPE untersucht werden. Zusätzlich werden rheologische Größen des LLDPEs bestimmt, die für eine anschließende Modellierung verwendet werden. Einleitend werden außerdem einige grundlegende rheologische Grundlagen wiedergegeben.

4.1 Rheologische Grundlagen

Rheologie ist die Lehre, die sich mit dem Fließ- und Deformationsverhalten von Materie beschäftigt. Diese Wissenschaft ist ein Teilgebiet der Physik, da die wichtigsten Messgrößen wie Kraft, Auslenkung und Geschwindigkeit aus der Mechanik kommen. Im wörtlichen Sinne bedeutet Rheologie „Fließkunde“. Jedoch beschreibt die Rheologie nicht nur das Fließen von Flüssigkeiten, sondern auch das Deformationsverhalten von Festkörpern. Wesentlich für die Beschreibung des Materialverhaltens ist der Zusammenhang zwischen einer Deformation und der daraus resultierenden Spannung. Für newtonsche Flüssigkeiten wie z. B. Wasser gilt:

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

Die Schubspannung τ ist proportional zur Scherrate $\dot{\gamma}$. Das Material besitzt dabei einen inneren Widerstand gegen eine äußere Deformation, der als Viskosität η bezeichnet wird. Für newtonsche Flüssigkeiten ist die Viskosität konstant. Polymerschmelzen zeigen nur bei kleinen Deformationsraten ein newtonsches Verhalten. Bei hohen Deformationsraten und großen Deformationen sinkt die Viskosität. Der Übergang vom newtonschen in den sogenannten strukturviskosen Bereich ist kontinuierlich. Betrachtet man das Materialverhalten von Festkörpern, so gilt für geringe Deformationen das Hook'sche Gesetz:

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

In der obigen Gleichung (4.2) bezeichnet γ die Scherung bzw. die Scherdeformation und G den Schubmodul. Das Deformationsverhalten von realen Materialien ist jedoch schwieriger. Polymere zeigen weder ein rein viskoses Verhalten, wie newtonsche Flüssigkeiten, noch ein rein elastisches Verhalten, wie Hook'scher Festkörper, sondern sind viskoelastisch. Je nach Deformationsgeschwindigkeit und -dauer sind beide Anteile stärker oder schwächer ausgeprägt. Für viskoelastische Materialien ist die Zeit der Beanspruchung besonders wichtig. Wesentlich dabei ist, dass viskoelastische Materialien eine Nachwirkung aus Beanspruchungen vorangegangener Zeiten zeigen. Den mathematischen Zusammenhang für lineare Beanspruchung erkannte Boltzmann bereits 1876. Dieser ist als Boltzmannsches Superpositionsprinzip bekannt (Mezger, 2010):

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

In der Gleichung (4.3) wird $G(t-t')$ als Relaxationsmodul bezeichnet, $\dot{\gamma}(t')$ ist die Scherrate, t die aktuelle Zeit und t' die bereits vergangene Zeit. Der gesamte linear-viskoelastische Bereich wird mit dieser Gleichung beschrieben.

Aus dem Relaxationsmodul lassen sich andere rheologische Größen ableiten, die für die weiteren Kapitel in der vorliegenden Arbeit von Bedeutung sind, wie z. B. die Nullviskosität und die charakteristische Relaxationszeit. Um das Relaxationsspektrum zu bestimmen, können in der Praxis Oszillationsversuche, Relaxationsversuche und Kriechversuche durchgeführt werden. Der Relaxationsmodul ist dabei eine materialspezifische Größe und unabhängig von der Messmethode (Ferry, 1980). Es soll im Weiteren nur auf die Oszillationsrheometrie eingegangen werden, da sie zum Messen der rheologischen Kenngrößen genutzt wurde.

4.1.1 Lineare Oszillationsrheometrie

Mit der linearen Oszillationsrheometrie in Scherung lassen sich alle Arten von viskoelastischen Substanzen untersuchen. Dabei befindet sich die Probe in einem Messspalt zwischen zwei Platten oder einem Kegel und einer Platte. Das Rheometer gibt eine sinusförmige Deformation $\gamma(t)$ (Gl. (4.4)) mit der Amplitude γ_0 und der Kreisfrequenz ω vor und dies führt zu einer Scherrate $\dot{\gamma}(t)$ (Gl. (4.5)):

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t), \quad (4.4)$$

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos(\omega t). \quad (4.5)$$

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

$$\tau(t) = \int_0^\infty G(s) \gamma_0 \omega \cos(\omega t) ds = \gamma_0 \left[\omega \int_0^\infty G(s) \sin(\omega s) ds \right] \sin(\omega t) + \gamma_0 \left[\omega \int_0^\infty G(s) \cos(\omega s) ds \right] \cos(\omega t) . \quad (4.6)$$

Die Größen in den Klammern sind somit nur noch von der Kreisfrequenz und der aktuellen Zeit, jedoch nicht mehr von der bereits verstrichenen Zeit abhängig. Die beiden Terme werden allgemein als Speichermodul und Verlustmodul bezeichnet und die Gleichung (4.6) ergibt sich zu:

$$\tau(t) = \gamma_0 [G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)] . \quad (4.7)$$

Als Messsignal dient das Drehmoment, welches proportional zur Schubspannung $\tau(t)$ ist. Neben den Amplituden von Schubspannung und Deformation liefert die Messung eine zusätzliche Information, nämlich die zeitliche Verschiebung, welche durch den Verlustwinkel δ dargestellt wird. Die Abbildung 4-1 zeigt den schematischen Verlauf der oszillierenden Deformation nach Gl. (4.4) und die für eine viskoelastische Probe nacheilende Spannung mit der Amplitude γ_0 . Die beiden Kurven sind um den Verlust- bzw. Phasenwinkel δ verschoben.

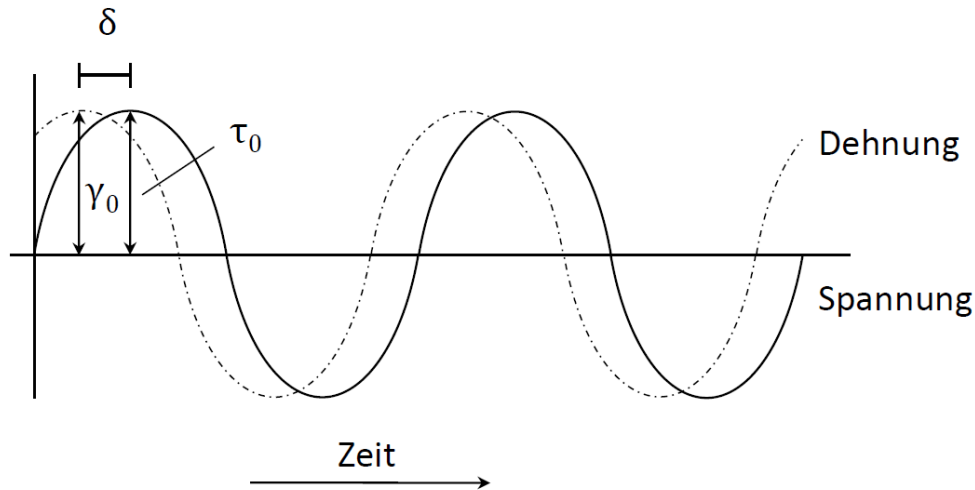


Abbildung 4-1: Schematischer Verlauf der Dehnung und nacheilender Spannung in einem Oszillationsexperiment

Für einen Hookeschen Festkörper beträgt $\delta = 0$, für eine newtonsche Flüssigkeit $\delta = \pi/2$ und für ein viskoelastisches Material $0 < \delta < \pi/2$. Die nachläufige Spannung ergibt die zeitlich versetzte Antwort auf die vorgegebene Deformation zu:

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta). \quad (4.8)$$

Setzt man die Gleichung (4.7) und (4.8) gleich, können G' und G'' bei vorgegebener Kreisfrequenz ω , Deformationsamplitude γ_0 und den messtechnischen Größen τ_0 und δ wie folgt bestimmt werden:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta), \quad (4.9)$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta). \quad (4.10)$$

Um anschaulich einen besseren Zugang für den Relaxationsmodul zu erhalten, kann man sich ein mechanisches Ersatzschabbild aufgebaut aus Feder mit der Federkonstante g und Dämpfer mit der Viskosität η vorstellen. Die Reihenschaltung aus Feder und Dämpfer wird als Maxwell-Modell bezeichnet. Das Speichermodul G' gilt als Maß für die Deformationsenergie, die während eines Scherprozesses in dem Material gespeichert wird. Diese Energie steht nach Entlastung vollständig zu Verfügung und entspricht der Feder im Maxwell-Element. Das Verlustmodul G'' hingegen ist das Maß für die verlorene Deformationsenergie des Scherprozesses und entspricht dem Dämpfer beim Maxwell-Element. Die Energie wird dissipiert und in Form von Wärme abgegeben. Um Polymerschmelzen beschreiben zu können, werden n Maxwell-Elemente parallel miteinander verknüpft (siehe Abbildung 4-2).

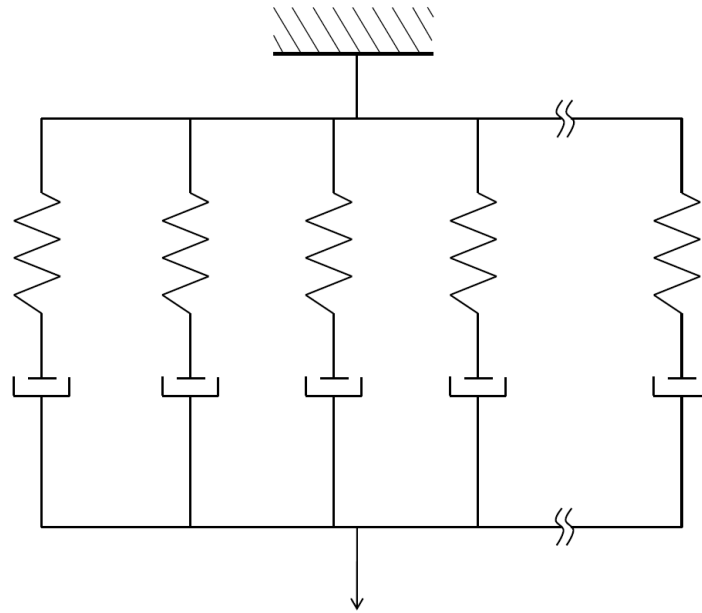


Abbildung 4-2: Parallelschaltung von Maxwell-Elementen zur Beschreibung der Viskoelastizität und deren Relaxation

Jedes Maxwell-Element mit Federkonstante g_i und Viskosität η_i besitzt eine spezifische Relaxationszeit $\lambda_i = \frac{\eta_i}{g_i}$. Die resultierende Gesamtgröße für den Relaxationsmodul ergibt sich somit zu:

$$G(t) = \sum_{i=1}^n g_i e^{-t/\lambda_i} . \quad (4.11)$$

Die n Wertepaare für g_i und λ_i ergeben das Relaxationsspektrum für eine Polymerschmelze.

4.1.2 Zeit-Temperatur-Verschiebung

Die Temperaturabhängigkeit bei viskoelastischen Werkstoffeigenschaften beruht auf den gleichen inneren Mechanismen wie die Zeitabhängigkeit (Ferry, 1980). Allgemein ausgedrückt bewirkt eine Temperaturerhöhung eine Zeitraffung bei der Prüfung von physikalischen Eigenschaften (Schwarzl, 1990). Dabei spricht man vom Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip. Damit lässt sich u. a. der Frequenzbereich verschiedenster dynamisch-mechanischer Messungen erheblich erweitern, so auch zum Beispiel für die komplexe Viskosität von Polymerschmelzen. Die Viskositätskurven können unter Anwendung multiplikativer Verschiebungsfaktoren bezüglich einer Referenztemperatur zu einer Masterkurve verschoben werden. Zur Bestimmung der Temperaturverschiebungsfaktoren gibt es unterschiedliche Ansätze: die Arrhenius-Beziehung und WLF-Beziehung.

Svante Arrhenius entwickelte zu Beginn des 20. Jahrhunderts in allgemeiner Form ein Anpassungsmodell für die kinetische Aktivität bei chemischen Prozessen. Die Fließaktivierungsenergie A beschreibt die von den Molekülen benötigte Energiemenge, um sich bei einer bestimmten Temperatur gegen die Reibungskräfte benachbarter Moleküle bewegen zu können.

$$\frac{t}{t_0} = \exp\left(-\frac{A}{R \cdot T}\right) . \quad (4.12)$$

In Gleichung (4.12) drückt t/t_0 die Zeitraffung einer Materialreaktion durch Änderung der absoluten Temperatur T aus. $\bar{R}$ entspricht der allgemeinen Gaskonstante ($\bar{R} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Durch Logarithmieren von Gl. (4.12) erhält man eine wesentlich gebräuchlichere Darstellung:

$$\log \frac{t}{t_{ref}} = k \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right). \quad (4.13)$$

In Gl. (4.13) stellt der Quotient t/t_{ref} die Zeitraffung eines Vorgangs, die durch die Änderung der absoluten Referenztemperatur T_{ref} auf die absolute Temperatur T eintritt, dar. Die Arrhenius-Konstante k hat die Dimension einer Temperatur und wird in $[K]$ angegeben. Sie ist ein Werkstoffkennwert, der sich aus der allgemeinen Gaskonstante, der Aktivierungsenergie und einem Faktor 0,434 zur Umrechnung des natürlichen in den dekadischen Logarithmus zusammensetzt. Die Arrhenius-Beziehung ist gut anwendbar für Polymerschmelzen im Bereich von $T > T_G + 100 \text{ K}$ (T_G Glastemperatur). Bei Messungen an teilkristallinen Polymeren in der Schmelze ist der Temperaturabstand zur Glastemperatur in der Regel erfüllt. Untersucht man hingegen amorphe Polymere mit geringerer Differenz zwischen der Mess-temperatur und dem Glasübergang empfiehlt sich die WLF-Beziehung.

Die WLF-Beziehung wurde im Jahre 1955 von Williams, Landel und Ferry veröffentlicht (Williams et al., 1955). Die Beziehung baut auf der Annahme eines freien Volumens zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Relaxationsmechanismen auf. Kernaussage der Theorie ist, dass die Segmentbeweglichkeit von Polymerketten in der Nähe der Glas-temperatur vorwiegend durch das freie Volumen bestimmt wird und dieses linear mit dem Abstand zur Glastemperatur zunimmt. Mit den materialspezifischen Konstanten c_1 und c_2 lautet die WLF-Gleichung wie folgt:

$$\log a_T = - \frac{c_1(T - T_{ref})}{c_2 + (T - T_{ref})}. \quad (4.14)$$

Der Verschiebungsfaktor a_T ist eine Funktion der Referenztemperatur T_{ref} und der Messtemperatur T . Die Gleichungen (4.13) und (4.14) gelten nur, wenn alle Relaxationszeiten die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen. Dann spricht man von thermorheologisch einfachem Verhalten (Mezger, 2010).

4.2 Oszillationsmessungen

Die rheologischen Untersuchungen wurden mit dem schubspannungsgesteuerten Rheometer MCR301 der Firma Anton Paar mit Temperaturkammer CTD450 ermittelt. Alle Messungen wurden zum Ausschluss von thermo-oxidativer Degradation unter Stickstoffatmosphäre mit einem Platte-Platte-Messsystem (25 mm im Durchmesser) durchgeführt. Der Amplituden-Sweep wurde bei einer Kreisfrequenz $\omega = 10 \text{ rad/s}$ ermittelt und diente der Bestimmung des linear viskoelastischen Bereichs (LVE-Bereich). Das verwendete LLDPE zeigt bis zu einer 30 prozentigen Deformation ein linear-viskoelastisches Verhalten, und der Übergang in den nicht-linearen Bereich ist durch γ_L in Abbildung 4-3 gekennzeichnet.

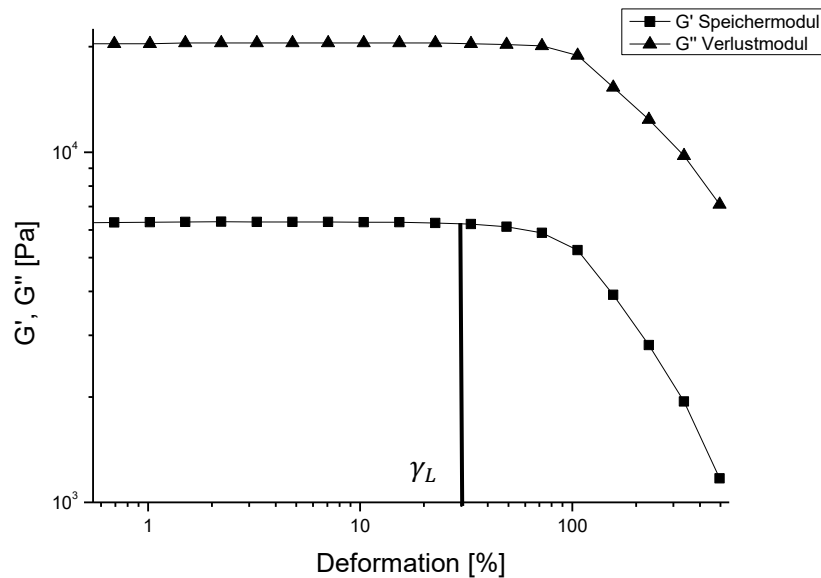


Abbildung 4-3: G', G'' in Abhängigkeit von Deformation γ bei $T = 160^\circ\text{C}$

Um eine ausreichende Sicherheit zu gewährleisten, wird die Amplitude der Deformation für alle Frequenzmessungen mit $\gamma = 10\%$ vorgegeben. Die Frequenzmessungen wurden mit einer Kreisfrequenz von $\omega = 0,05$ bis 500 s^{-1} durchgeführt.

4.2.1 Bestimmung der Nullviskosität und der charakteristischen Relaxationszeit von LLDPE

Die oszillatorischen Messungen wurden für das LLDPE im Frequenzbereich von $\omega = 0,05$ – 500 rad/s und im Temperaturbereich von $T = 140^\circ\text{C}$ – 200°C bei einer Schrittweite von $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ durchgeführt (Abbildung 4-4). Die Proben wurden extrudiert und im Anschluss verpresst. Mit Hilfe des Programmes IRIS werden unter Berücksichtigung einer horizontalen Verschiebung die einzelnen Messkurven zu einer Masterkurve bei einer Referenztemperatur $T_{\text{Ref}} = 180^\circ\text{C}$ zusammengefügt (Abbildung 4-5).

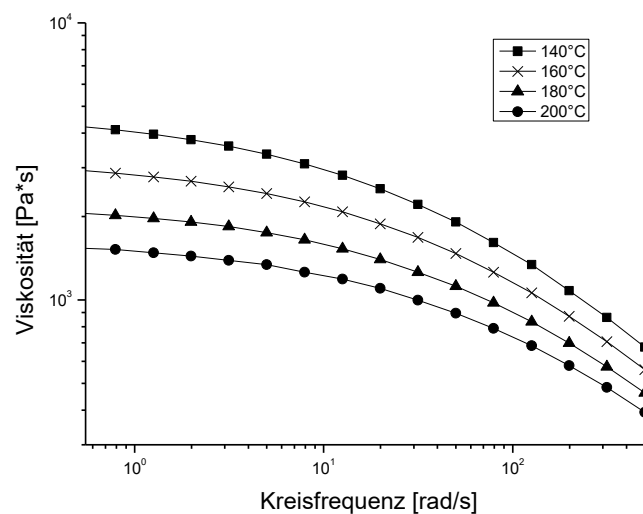


Abbildung 4-4: Komplexviskosität

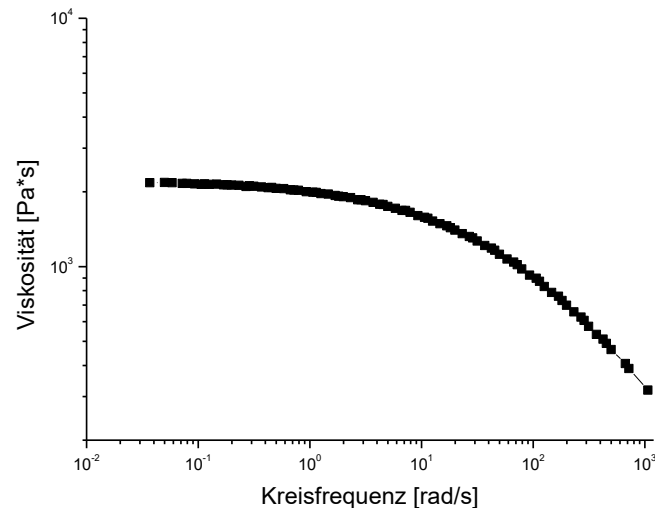


Abbildung 4-5: Masterkurve bei $T_{Ref} = 180^{\circ}\text{C}$

Die Daten für die horizontale Verschiebung a_T korrelieren mit der Arrhenius-Beziehung (siehe Abbildung 4-2) und die Aktivierungsenergie beträgt $28,8 \text{ kJ/mol}$.

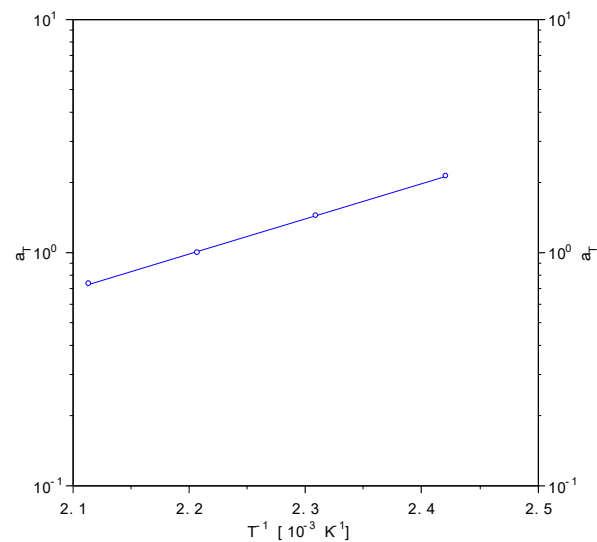


Abbildung 4-6: Arrhenius-Gerade und Verschiebungsfaktoren a_T

Die Daten für die horizontalen Verschiebungsfaktoren sind in Tabelle 4-1 aufgeführt. Mit IRIS lässt sich nach der Methode von Baumgaertel und Winter (Winter, 1989) für die Masterkurve (180°C) die Relaxationsmodule und die Relaxationszeiten berechnen (Tabelle 4-2).

Tabelle 4-1: Horizontale Verschiebungsfaktoren a_T für die Referenztemperatur $T_{Ref} = 180^{\circ}\text{C}$

$T [^{\circ}\text{C}]$	$a_T [-]$
140	0,325
160	0,159
180	0,000
200	-0,132

Tabelle 4-2: Relaxationsmodule und Relaxationszeiten für LLDPE bei $T = 180^\circ\text{C}$

i	g_i [Pa]	λ_i
1	$1,10 \cdot 10^5$	$6,16 \cdot 10^{-3}$
2	$5,12 \cdot 10^5$	$5,69 \cdot 10^{-4}$
3	$1,42 \cdot 10^4$	$5,20 \cdot 10^{-2}$
4	$7,31 \cdot 10^2$	$5,05 \cdot 10^{-1}$
5	$1,82 \cdot 10^1$	$6,12 \cdot 10^0$

Die Nullviskosität η_0 und die charakteristische Relaxationszeit $\lambda_{char.}$ lassen sich ebenfalls nach Winter mit der IRIS-Software berechnen (Winter, 1989):

$$\eta_0 = \int_0^\infty G(t)dt = \sum_{i=1}^N g_i \lambda_i, \quad (4.15)$$

$$\lambda_{char.} = \frac{\int_0^\infty t G(t)dt}{\int_0^\infty G(t)dt} = \frac{\sum_{i=1}^N g_i \lambda_i^2}{\sum_{i=1}^N g_i \lambda_i}. \quad (4.16)$$

Für eine spätere Modellierung werden die Nullviskosität η_0 und die charakteristische Relaxationszeit $\lambda_{char.}$ für die gemessenen Temperaturen (140 °C, 160 °C, 180 °C und 200 °C) benötigt. Für die Referenztemperatur von 180 °C ergibt sich die Nullviskosität mit Gl. (4.15) zu $\eta_0 = 2185 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ und die charakteristische Relaxationszeit mit Gl. (4.16) zu $\lambda_{char.} = 0,44 \text{ s}$. (Tabelle 4-3).

Tabelle 4-3: Nullviskosität η_0 und die charakteristische Relaxationszeit $\lambda_{char.}$

Temperatur [°C]	η_0 [Pa*s]	$\lambda_{char.}$ [s]
140	4634	0,77
160	3150	0,55
180	2185	0,44
200	1613	0,32

4.2.2 Probenherstellung und experimentelle Verfahrensweise

Die Probekörper für die oszillierenden Rheometermessungen wurden auf unterschiedliche Weise hergestellt:

1. extrudiert und gepresst,
2. gepresst und
3. gesintert.

Es sollte nicht nur der Einfluss von PEG auf die Viskosität, sondern ebenfalls der Einfluss einer unterschiedlichen Probenherstellung untersucht werden. Die erste Variante der Probenherstellung erfolgte mittels Extruder und einer Heizpresse. Das Material wurde in einem Göttfert Plastifizierextruder bei 160 °C mit 20 rpm extrudiert. Das Extrudat wurde zwischen

zwei mit Teflonfolie beschichteten und erwärmten Aluminiumplatten in schneckenähnlicher Form ausgetragen und im Anschluss mit einer Heizpresse bei 170 °C für 3 Minuten auf eine Höhe von 1,3 Millimeter ($\pm 0,1$ mm) verpresst und unter Druck bis auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Es wurde ein hoher Massenanteil (1 wt.%) an PEG gewählt, um Viskositätsänderungen deutlich zu erkennen. Platten mit einem höheren Massenanteil an PEG konnten nicht extrudiert werden, da der Durchsatz aufgrund von Wandgleiten im Extruder nicht mehr reproduzierbar war bzw. nicht mehr ausreichte, um komplette Platten herzustellen.

Um höhere Massenanteile an PEG dem LLDPE beimengen zu können, wurde ein weiteres Herstellungsverfahren genutzt, um Probenplatten für die rheologischen Untersuchungen herzustellen. Bei diesem Herstellungsverfahren wurden die Probekörper ausschließlich mittels Heizpresse bei $T = 170$ °C hergestellt. Hierfür wurde das pulverförmige LLDPE als Referenz und trockengemischtes LLDPE + PEG in der Presse angehäuft. Die Presse wurde dabei für 2 Minuten auf ca. 5 Millimeter angenähert, sodass sich das Pulver gleichmäßig verteilte und aufgeschmolzen wurde. Es wurde bei diesem Vorgang noch kein Druck auf das Pulver übertragen. Im Weiteren wurde der Spalt mittels Abstandsblechen auf 1,3 Millimeter für 3 Minuten reduziert. Die Platte wurde im Anschluss unter Druck auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Die Presskraft betrug bei dieser Art der Probenvorbereitung 200 kPa/cm^2 . Die Plattendicke variiert in diesem Verfahren lediglich um $\pm 0,1$ Millimeter, was für die Rheoemessung unerheblich war.

Die dritte Art der Probenherstellung erfolgte scherfrei. Dafür wurde das LLDPE und LLDPE/PEG gleichmäßig auf einer mit Teflonfolie beschichteten Aluminiumplatte mit einer Schichtdicke von 0,3 bis 0,5 Millimeter verteilt. Die Aluminiumplatte wurde in einen auf $T = 160$ °C vorgewärmten Vakuumofen gegeben. Im Anschluss wurde der Atmosphärenluftdruck im Ofen innerhalb von $t < 1$ Minute auf $p = 300$ mbar abgesenkt, sodass das Pulver noch nicht aufgeschmolzen war. Um einen thermo-oxidativen Abbau des Materials bei der Probenvorbereitung zu vermeiden, wurde eine niedrige Sintertemperatur gewählt. Das Pulver sinterte für 30 Minuten zu einer Platte und wurde dann unter Umgebungsdruck (1013 mbar) und -temperatur abgekühlt. Ein Sinterluftdruck von $p = 300$ mbar wurde eingestellt, um eine Blasenfreiheit der Proben zu garantieren (siehe Kapitel 7.1). Es entstanden auf diese Weise Probenplatten mit einer Dicke von 1,8 Millimeter, die eine Toleranz von $\pm 0,2$ Millimeter hatten.

Vorversuche zeigten, dass alle drei Herstellungsverfahren reproduzierbare Ergebnisse liefern. Um den Einfluss des Polymerisationsgrades des PEGs auf die Viskosität von LLDPE festzustellen, wurden 3 unterschiedliche PEG-Typen verwendet, die sich im Polymerisationsgrad ($n = 3000$, 6000 und 20.000) unterscheiden und mit je 1 wt.% dem LLDPE beigemischt wurden. Weiterhin sollte untersucht werden, wie sich die unterschiedlichen Herstellungsverfahren bei gleichem PEG-Gehalt auf die Viskosität von LLDPE auswirken. Dafür wurden Proben mit 1 wt.% PEG 6000 in den drei Herstellungsverfahren erzeugt. Zusätzlich wurden Probenplatten mit 0,1 und 3 wt.% im zweiten Herstellungsverfahren produziert, um den Einfluss des Massenanteils des PEGs auf die Viskosität zu ermitteln. Eine Übersicht über alle hergestellten Probenplatten in Abhängigkeit der drei Herstellungsverfahren sind in Tabelle 4-4 zusammenfassend aufgelistet. Die Kürzel hinter der Probenkennzeichnung stehen für die jeweilige Herstellungsvariante (ex. = extrudiert und anschließend gepresst; pr. = gepresst; s. = gesintert).

Der Messspalt für die Frequenzmessungen betrug für die gepressten Platten 1 Millimeter und für die gesinterten Platten 1,2 Millimeter.

Tabelle 4-4: Übersicht der Probekörper für die rheologischen Messungen (ex.= extrudiert; pr.=gepresst; s.=gesintert)

Extruder und Presse	Presse	Gesintert
LLDPE ex.	LLDPE pr.	LLDPE s.
LLDPE +1wt.% PEG 3000 ex.	LLDPE +1wt.% PEG 6000 pr.	LLDPE +1wt.% PEG 6000 s.
LLDPE +1wt.% PEG 6000 ex.	LLDPE +3wt.% PEG 6000 pr.	
LLDPE +1wt.% PEG 20.000 ex.		

4.2.3 Rheologische Ergebnisse

In Abbildung 4-7 ist die komplexe Viskosität bei einer Kreisfrequenz von $\omega = 0,05 \text{ s}^{-1}$ für die Temperaturen $T = 140 \text{ °C}$, 160 °C und 180 °C dargestellt. Die Ergebnisse werden bewusst für eine geringe Kreisfrequenz $\omega = 0,05 \text{ s}^{-1}$ gezeigt, um eine Vergleichbarkeit zum scherarmen Sintern herzustellen. Alle drei verwendeten PEG-Typen senken die Viskosität des LLDPEs bei 140 °C im gleichen Maße. Der Effekt ist bei 160 °C und 180 °C nicht zu erkennen. Somit lässt sich keine signifikante Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad des PEGs auf die Viskosität des LLDPEs feststellen.

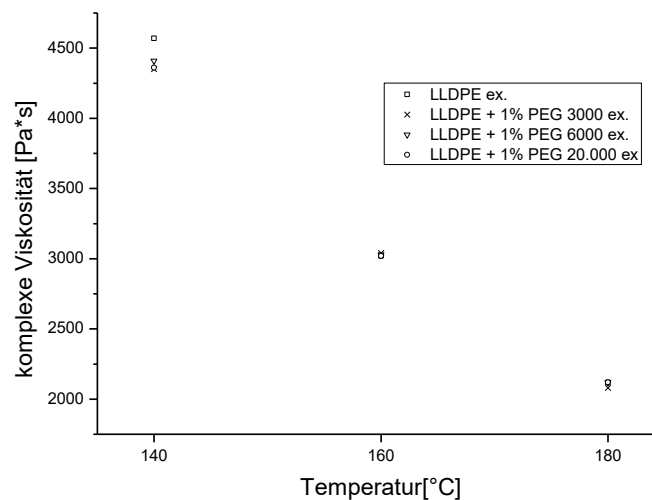


Abbildung 4-7: Komplexe Viskosität bei einer Kreisfrequenz von $0,05 \text{ s}^{-1}$ für PEG 3000, 6000 und 20.000 (extrudiert)

In Abbildung 4-8 ist die Abhängigkeit der Viskosität bei $0,05 \text{ s}^{-1}$ für die drei unterschiedlichen Herstellungsverfahren mit einem Gewichtsanteil von 1 wt.% von PEG 6000 dargestellt. Die gesinterten und gepressten Proben zeigen eine leicht niedrigere Viskosität bei $T = 140 \text{ °C}$ und $T = 160 \text{ °C}$ im Vergleich zur extrudierten Probe. Dieser Effekt reduziert sich bzw. verschwindet mit steigender Temperatur. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich in Abbildung 4-9. Die in der Heizpresse hergestellten Proben mit einem Massenanteil von 1 wt.% und 3 wt.% PEG senken die komplexe Viskosität. Mit steigender Temperatur reduziert sich bzw. verschwindet die viskositätssenkende Wirkung ebenfalls. Je höher der Massenteil des PEGs, desto stärker wird die Viskosität bei niedrigen Temperaturen gesenkt.

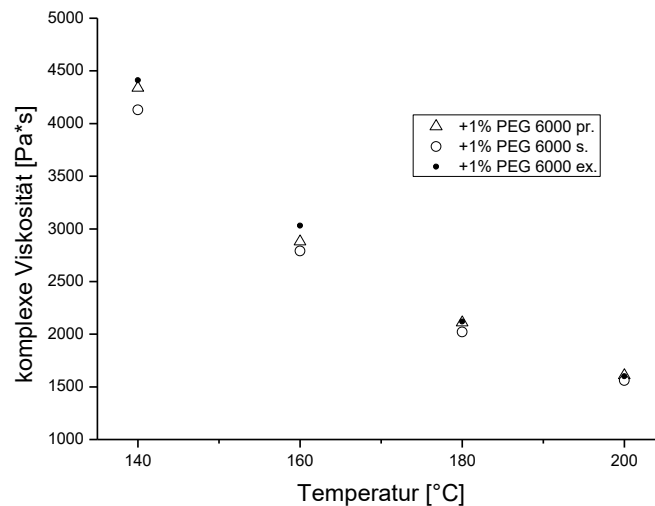


Abbildung 4-8: Komplexe Viskosität bei einer Kreisfrequenz von $0,05 \text{ s}^{-1}$ für PEG 6000 (ex. =extrudiert; pr.= gepresst; s.= gesintert)

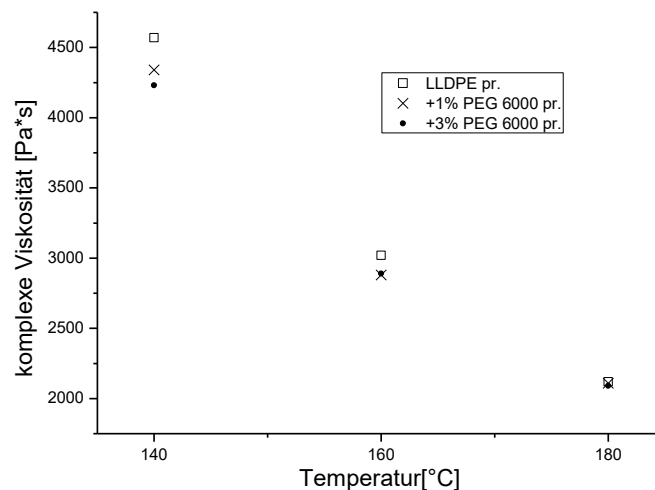


Abbildung 4-9: Komplexe Viskosität bei einer Kreisfrequenz von $0,05 \text{ s}^{-1}$ für LLDPE pr. mit 0 wt.%, 1 wt.% und 3 wt.% PEG 6000

4.3 Zusammenfassung und Diskussion der rheologischen Messungen

Im Platte-Platte Rheometer wurden unterschiedliche Viskositätsverläufe bestimmt und mit diesen die Nullviskositäten und die charakteristischen Relaxationszeiten für 140 °C, 160 °C, 180 °C und 200 °C berechnet, die für eine spätere modellhafte Betrachtung verwendet werden. Gezeigt wird, dass die Zugabe von PEG die Viskosität bei niedrigen Temperaturen nur minimal senkt, jedoch nicht in dem Maße, wie für die von Chaudhary beschriebenen Additive. Der Effekt ist demzufolge zu gering, als dass er einen Einfluss auf die Sintergeschwindigkeit haben könnte (siehe dazu Kapitel 5.3). Bei höheren Temperaturen (ab $T = 180 \text{ °C}$) verschwindet der Effekt der Viskositätserniedrigung, was mit den Untersuchungen von Chaudhary übereinstimmt (Chaudhary et al., 2001). Es macht nahezu keinen Unterschied, wie das PEG dem LLDPE beigemischt wurde. Es zeigte sich lediglich eine minimal geringere Viskosität für die durch Sintern hergestellten Proben.

Es wurde außerdem gezeigt, dass PEG 3000, 6000 und 20.000 nahezu den gleichen Effekt auf die komplexe Viskosität haben, und der Polymerisationsgrad des PEGs in diesem Bereich

nicht entscheidend ist. Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden Arbeit alle Untersuchungen ausschließlich mit PEG 6000 durchgeführt, das im Folgenden nur noch mit PEG bezeichnet wird. Die Annahme, dass die positive Wirkung von PEG beim Rotationsformen in einer Viskositätssenkung begründet ist, kann verneint werden.

5 Das 2 – Partikel-Sintern

In Kapitel 2.3 wurde bereits erwähnt, dass die Vorgänge beim Sintern von Modellen beschrieben werden, die von zwei Körnern gleicher Geometrie und gleicher Zusammensetzung ausgehen, die sich bei konstanter Temperatur befinden. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel ein Versuchstand beschrieben, mit dem der Einfluss von PEG auf das Sinterverhalten von LLDPE in 2-Partikel-Sinterversuchen analysiert wurde. Im Speziellen wurde untersucht, inwieweit PEG das Koaleszenzverhalten beeinflusst und wie dessen Wirkmechanismus zu erklären ist. Die Messergebnisse wurden anschließend mit dem 2-Partikel-Sintermodell von Bellehumeur verglichen, welches den neuesten Stand der mathematischen Beschreibung zum Verschmelzen von 2 Polymerpartikeln darstellt.

5.1 Das 2 – Partikel-Sintermodell

Die Grundlagen, um das Zusammenfließen und die Koaleszenzgeschwindigkeit von Polymerpartikeln zu beschreiben, gehen auf Frenkel (1945) zurück. Frenkel stellte einen mathematischen Zusammenhang für die Verschmelzung zweier sich berührender Kugelflächen aufgrund der Wirkung der Oberflächenspannung her. Die thermodynamische Grundlage des Modells beruht auf der Abnahme der freien Enthalpie infolge der Verringerung der Oberfläche.

Wie bereits in Kapitel 2.3 erwähnt, korrigierte Eshelby 1949 das Modell von Frenkel, damit es die Kontinuitätsgleichung (zum Erhalt der Masse) erfüllt. Seitdem ist dieses approximierte Modell als Frenkel-Eshelby-Modell bekannt (Eshelby, 1949). Abbildung 2-4 zeigt den schematischen Sinterprozess zwei miteinander verschmelzender Partikel. Das Frenkel-Eshelby-Modell stellt eine Beziehung zwischen dem Radius des Sinterhalses x zwischen einem Partikelpaar, dem Partikelradius a , dem Ausgangspartikelradius a_0 , der Oberflächenspannung σ , der Viskosität η und der Sinterzeit t (Abbildung 2-4) her:

$$\frac{x}{a} = \left(\frac{\sigma t}{\eta a_0} \right)^{1/2}. \quad (5.1)$$

Dieses Sintermodell ist jedoch nur gültig für ein rein viskoses Zusammenfließen zweier Kugelflächen im Anfangsstadium und geht zudem davon aus, dass der Partikelradius sich während des Sintervorgangs nicht verändert. Entsprechend Gl. (5.1) führt eine geringere Viskosität zu einer schnelleren Zunahme des Sinterhalses und folglich zu einem schnelleren Zusammenfließen. Pokluda et al. (1997) entwickelten ein Sintermodell ähnlich dem Frenkel-Eshelby-Modell, welches die Veränderung des Partikelradius $a(t)$ über die Zeit berücksichtigt. Aus der Massenerhaltung und der Annahme konstanter Dichte ergibt sich für den Partikelradius nach Pokluda:

$$a(t) = a_0 \left(\frac{4}{(1 + \cos[\theta(t)])^2 (2 - \cos[\theta(t)])} \right)^{1/3}. \quad (5.2)$$

Um die Gleichungen übersichtlicher zu gestalten, werden im Folgenden die Funktionen $\theta(t)$, $a(t)$ und $x(t)$ vereinfacht mit θ , a und x geschrieben. Die gesamte Oberfläche S ändert sich mit dem Sinterwinkel θ

$$\theta = \sin^{-1} \left(\frac{x}{a} \right) , \quad (5.3)$$

wie folgt:

$$S = 4\pi a^2 [1 + \cos(\theta)] = \frac{8\pi a_0^2 2^{1/3}}{(1 + \cos(\theta))^{1/3} (2 - \cos(\theta))^{2/3}} . \quad (5.4)$$

Für die Arbeit der Oberflächenspannung W_s ergibt sich

$$W_s = -\sigma \frac{\partial S}{\partial t} \quad (5.5)$$

und durch Ableitung von Gl. (5.4) erhält man:

$$W_s = \sigma \frac{8\pi a_0^2 2^{1/3} \cos(\theta) \sin(\theta)}{[1 + \cos(\theta)]^{4/3} [2 - \cos(\theta)]^{5/3}} \theta' \quad (5.6)$$

mit $\theta' = \frac{\partial \theta}{\partial t}$. Der Oberflächenspannung wirkt der Fließwiderstand W_v entgegen. Unter der Berücksichtigung des Volumens des gesamten Sintersystems V und dem Deformationsgeschwindigkeitstensor $\underline{\underline{D}}$

$$\underline{\underline{D}} = \frac{1}{2} (\nabla \underline{u} + (\nabla \underline{u})^T) , \quad (5.7)$$

ergibt sich für den Fließwiderstand W_v mit $\underline{\underline{\tau}}$ als Spannungstensor folgende Beziehung:

$$W_v = \iiint_V (\underline{\underline{\tau}} : \underline{\underline{D}}) dV . \quad (5.8)$$

Der Annahme von Eshelby folgend handelt es sich bei dem Strömungsfeld um eine Dehnströmung mit

$$\nabla \underline{u} = \begin{pmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -2\dot{\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\epsilon} \end{pmatrix} , \quad (5.9)$$

und für eine Newtonsche Flüssigkeit ergibt sich:

$$W_v = 32\pi a^3 \eta \dot{\epsilon}^2 . \quad (5.10)$$

Nach Frenkel ist die Dehnrates $\dot{\epsilon}$ für den ganzen Fließvorgang nahezu konstant und wird approximiert zu:

$$-2\dot{\epsilon} \approx \frac{\frac{\partial(a \cos(\theta))}{\partial t}}{a} . \quad (5.11)$$

Mit Gl. (5.11) und der Gl. (5.6) für die Arbeit der Oberflächenspannung, welche in die Gl. (5.10) für den Fließwiderstand überführt wird, kann der Koaleszenzvorgang nach Pokluda et al. (1997) wie folgt berechnet werden:

$$\dot{\theta} = \frac{\sigma}{\eta a_0} \frac{2^{\left(\frac{5}{-3}\right)} \cos(\theta) \sin(\theta) (2 - \cos(\theta))^{\frac{1}{3}}}{(1 - \cos(\theta))(1 + \cos(\theta))^{\frac{1}{3}}} . \quad (5.12)$$

Gl. (5.12) beschreibt den kompletten Verschmelzungsprozess zweier newtonscher Kugelflächen. Um auch das viskoelastische Verhalten des Sinterprozesses zu beschreiben, passte Bellehumeur, ausgehend von den Korrekturen von Eshelby und den Anpassungen von Pokluda et al., das Sintermodell an. Dafür verwendet er das „upper convected Maxwell-Modell“, um das Verhalten von Polymeren zu beschreiben:

$$\lambda \frac{\underline{\underline{\tau}}}{\underline{\underline{t}}} + \underline{\underline{\tau}} = 2\eta \underline{\underline{D}} . \quad (5.13)$$

Dabei beschreibt λ die Relaxationszeit, $\underline{\underline{\tau}}$ den Spannungstensor und $\frac{\underline{\underline{\tau}}}{\underline{\underline{t}}}$ die konvektive zeitliche Ableitung des Spannungstensors:

$$\frac{\underline{\underline{\tau}}}{\underline{\underline{t}}} = \frac{D}{Dt} \underline{\underline{\tau}} - \underline{\underline{\omega}} \cdot \underline{\underline{\tau}} + \underline{\underline{\tau}} \cdot \underline{\underline{\omega}} - \underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{\tau}} + \underline{\underline{\tau}} \cdot \underline{\underline{D}} . \quad (5.14)$$

$\frac{D}{Dt} \underline{\underline{\tau}}$ in Gl. (5.14) ist die substantielle Ableitung des Spannungstensors und $\underline{\underline{\omega}}$ der Rotationstensor. Der Sintervorgang entspricht einer Dehnströmung und somit ist der Rotationstensor Null. Unter Annahme eines stationären Flusses ergibt sich:

$$\underline{\underline{\tau}} + \lambda (\underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{\tau}} + \underline{\underline{\tau}} \cdot \underline{\underline{D}}) = 2\eta \underline{\underline{D}} . \quad (5.15)$$

Die Komponenten des Spannungstensors sind:

$$\tau_{yy} = \frac{-4\eta \dot{\epsilon}}{1 - 4\lambda \dot{\epsilon}} , \quad (5.16)$$

$$\tau_{xx} = \tau_{zz} = \frac{2\eta \dot{\epsilon}}{1 + 2\lambda \dot{\epsilon}} . \quad (5.17)$$

Der Fließwiderstand W_v unter Berücksichtigung viskoelastischer Materialeigenschaften ergibt sich zu:

$$W_v = \iiint_V (\underline{\underline{\tau}} : \underline{\underline{D}}) dV = \frac{32\pi a_0^3 \eta \dot{\epsilon}^2}{(1 - 4\lambda \dot{\epsilon})(1 + 2\lambda \dot{\epsilon})} . \quad (5.18)$$

Durch Gleichsetzen von W_s (Gl.(5.6)) und W_v (Gl.(5.18)) ergibt sich eine nichtlineare Differentialgleichung für den viskoelastischen Sintervorgang zweier Kugelflächen:

$$8(\lambda k_1 \theta')^2 + \left(2\lambda k_1 + \frac{\eta a_0}{\sigma} \frac{k_1^2}{k_2} \right) \theta' - 1 = 0 , \quad (5.19)$$

mit

$$k_1 = \frac{\sin(\theta)}{(1 + \cos(\theta))(2 - \cos(\theta))} , \quad (5.20)$$

$$k_2 = \frac{2^{-5/3} \cos(\theta) \sin(\theta)}{(1 + \cos(\theta))^{4/3} (2 - \cos(\theta))^{5/3}} . \quad (5.21)$$

Mit dieser Differentialgleichung kann der Sinterfortschritt als Funktion der Zeit in Abhängigkeit der Nullviskosität, der Oberflächenspannung und der charakteristischen Relaxationszeit berechnet werden. Das Modell wird im Folgenden als das Modell von Bellehumeur bezeichnet.

5.2 Koaleszenzversuche

In diesem Abschnitt werden Koaleszenzversuche an 2 Polymerpartikeln durchgeführt. Zunächst werden der Versuchsaufbau, die Durchführung und die Probenherstellung erläutert. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse zusammengefasst und mit dem Modell von Bellehumeur verglichen. Die abschließende Diskussion der Koaleszenzversuche erfolgt in Abschnitt 5.3. Die Messungen wurden mit PEG 6000 (siehe Kapitel 4) durchgeführt, das im Folgenden als PEG bezeichnet wird.

5.2.1 Versuchsaufbau, Durchführung und Probenherstellung

Für die Koaleszenzversuche wurde ein Versuchsstand aufgebaut, der aus Heiztisch, Stativ und Kamera mit Makroobjektiv sowie Ringlicht bestand. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 5-1 skizziert. Bei der Kamera handelte es sich um eine Nikon D80 mit einem Nikon Makroobjektiv (55 mm; $f = 2,8$). Mittels der Nikon Camera Control Pro Software wurde alle 5 Sekunden ein Bild aufgenommen und mit den Softwareprogrammen Image J und Irfanview ausgewertet. Die Bilder besitzen eine Auflösung von 108 Pixeln pro Millimeter, was einer Genauigkeit von ca. 9 μm entspricht.

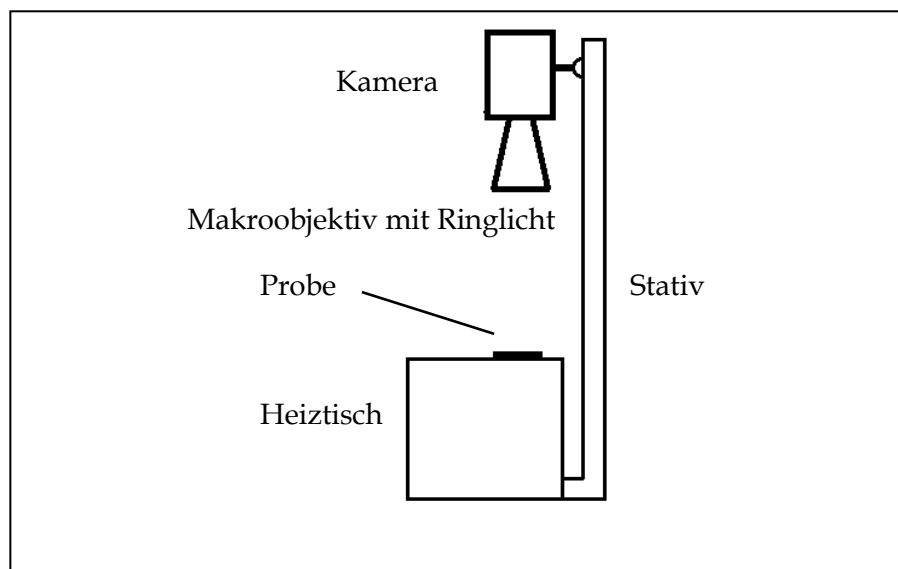


Abbildung 5-1: Schematischer Versuchsaufbau der Koaleszenzversuche.

Für die Messungen wurden zylinderförmige Proben in mehreren Arbeitsschritten hergestellt. Das verwendete LLDPE-Pulver wurde dafür bei 160 °C mit einem Göttfert Plastifizierextruder extrudiert und anschließend zwischen zwei vorgewärmten und mit Teflon beschichteten Aluminiumplatten in einer Heizpresse bei 170 °C für 5 min auf eine Höhe von 2 mm gepresst. Die Probenzylinder wurden aus der Platte mit einem Stanzeisen ($\varnothing 3 \text{ mm}$) heraus gestanzt und mit einem Mikrotom auf 1,5 mm gekürzt. Da das Material beim Stanzen seitlich plastisch verformt wurde, betrug der Durchmesser der Probenzylinder 3,15 mm.

Die Koaleszenzmessungen begannen sofort nach dem Platzieren zweier Probenzylinder ($t = 0$) und wurden beendet, wenn keine Zunahme des Sinterhalses bzw. des Partikeldurchmessers mehr sichtbar war. Die Versuchskörper bestanden aus reinem LLDPE und wurden bei Umgebungsbedingungen bei einer Temperatur von ca. 23 °C getestet. Für die Auswertung der Koaleszenzversuche wurden der Sinterhals und der Partikeldurchmesser gemessen. Die Bilderserie in Abbildung 5-2 zeigt einen Koaleszenzversuch vom Start bis zum Ende der Messung.

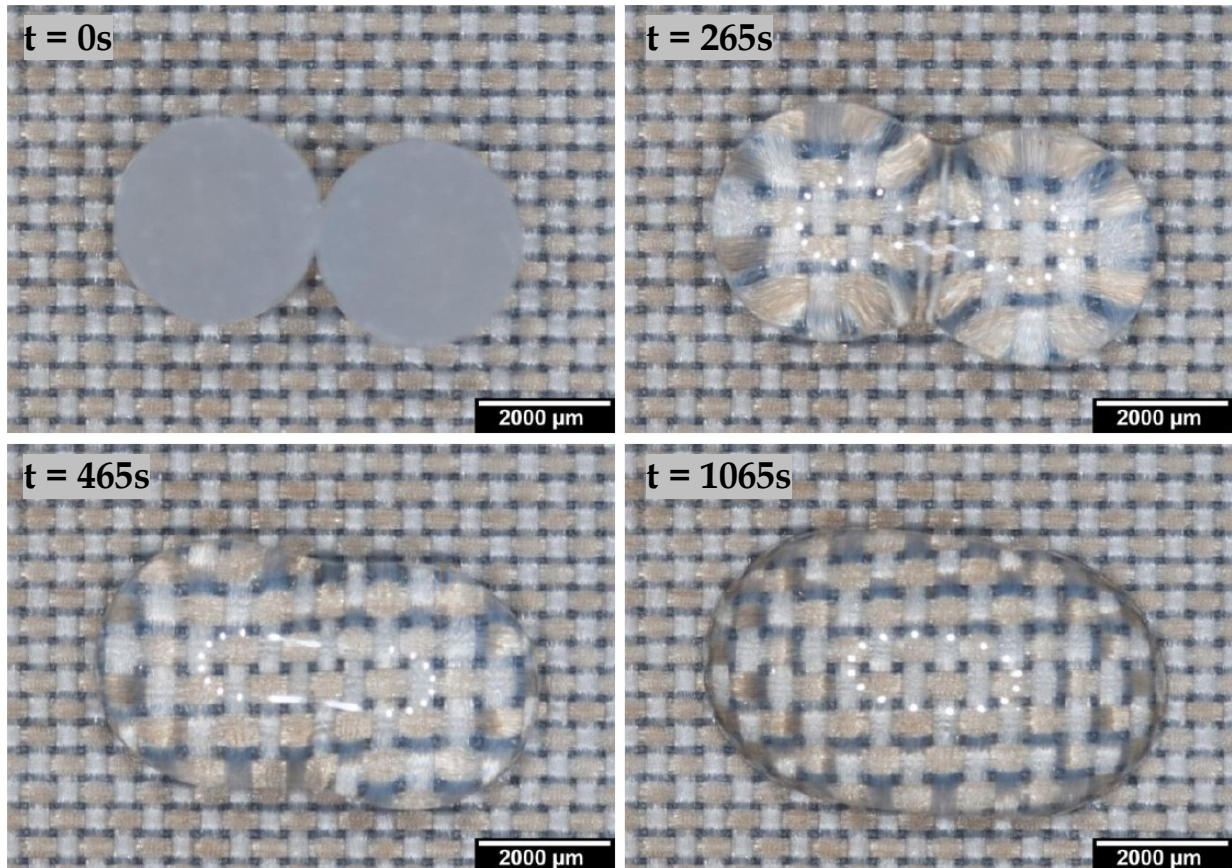


Abbildung 5-2: Koaleszenzversuch von LLDPE

Alle Messungen wurden bei 180 °C auf einer Teflonfolie durchgeführt, die auf der Heizplatte platziert wurde, um auftretende Haftungserscheinungen zu minimieren. Die Temperatur wurde mit einem NiCr-Ni-Thermoelement auf der Oberfläche der Teflonfolie gemessen. Um den Einfluss von PEG auf die LLDPE-Probenzylinder zu bestimmen, wurden 3 verschiedene Versuchsanordnungen untersucht (Abbildung 5-3):

- Koaleszenz in vollständigem Bad aus PEG
- Koaleszenz auf dünnem Film aus PEG
- Koaleszenz ohne PEG

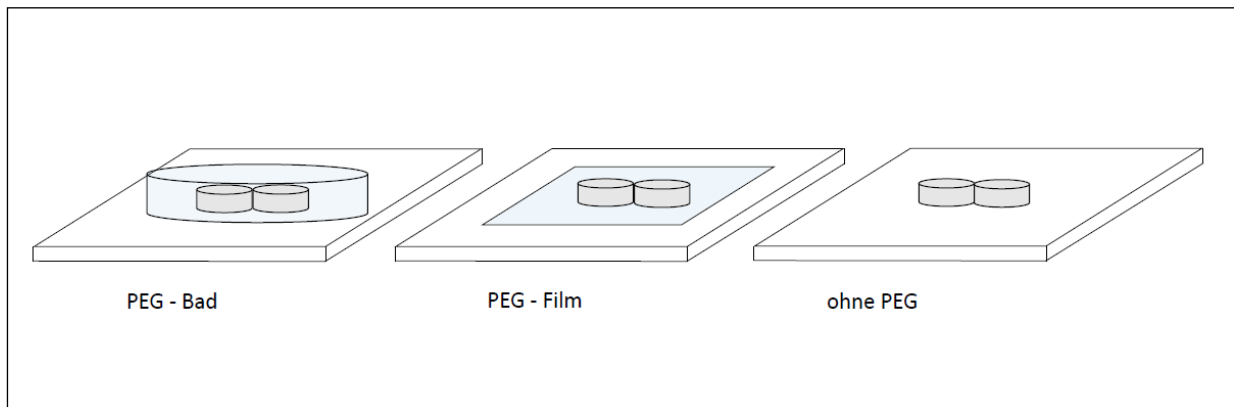


Abbildung 5-3: Schematische Darstellung der 3 verschiedenen Versuchsanordnungen

Um einen dünnen Film aus PEG zu erzeugen, wurde zuerst PEG auf die Teflonfolie gegeben und aufgeschmolzen. Anschließend wurden die beiden Probenzylinder auf der PEG-Oberfläche auf Kontakt platziert und die Messung gestartet. Für die Versuche im PEG-Bad wurde ein Metallring mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Höhe 10 mm auf der Teflonfolie mittig positioniert und im Anschluss vollständig mit PEG gefüllt. Nachdem das PEG komplett aufgeschmolzen war und eine Temperatur von 180 °C erreicht hatte, konnten die beiden Probenzylinder in das PEG-Bad getaucht, auf Kontakt platziert und die Messung gestartet werden. Die Bildauswertung der LLDPE Proben wurde nicht gestört, da PEG im aufgeschmolzenen Zustand transparent ist. Eine Unterscheidung zwischen aufgeschmolzenem LLDPE und PEG konnte anhand einer deutlichen Phasengrenze optisch in den Bildern erkannt werden.

In Vorversuchen wurden die Probenzylinder nicht mit dem Extruder, sondern aus gesinterten Platten aus reinem LLDPE und LLDPE + 1 wt.% PEG hergestellt. Für diese Plattenherstellung wurde das Ausgangsmaterial mit einer Schütthöhe von 5 bis 8 mm gleichmäßig verteilt und bei 145 °C für 30 Minuten in einem Vakuumofen bei $p = 300$ mbar gesintert (siehe Kapitel 7.1.1). Die Proben wurden ebenfalls nach dem Ausstanzen mit einem Mikrotom auf eine Höhe von 1,5 mm gekürzt. In den Vorversuchen wurden die Probezylinder ausschließlich ohne PEG geprüft und nicht auf einen PEG-Film platziert bzw. in ein PEG-Bad getaucht.

5.2.2 Ergebnisse der Koaleszenzversuche

Die Koaleszenzergebnisse der Vorversuche sind in Abbildung 5-4 als Zeitentwicklung des normierten Sinterhalsradius dargestellt x/a (siehe Abbildung 2-4) dargestellt. Aufgrund der sehr hohen Streuung der Messwerte kann kein allgemeingültiges Ergebnis formulieren werden. Jedoch lässt sich eine deutliche Tendenz erkennen. Die Sintergeschwindigkeit für die Proben mit 1 wt.% PEG ist im Anfangsstadium deutlich schneller und eilt der des reinen LLDPEs um bis zu 200 Sekunden voraus.

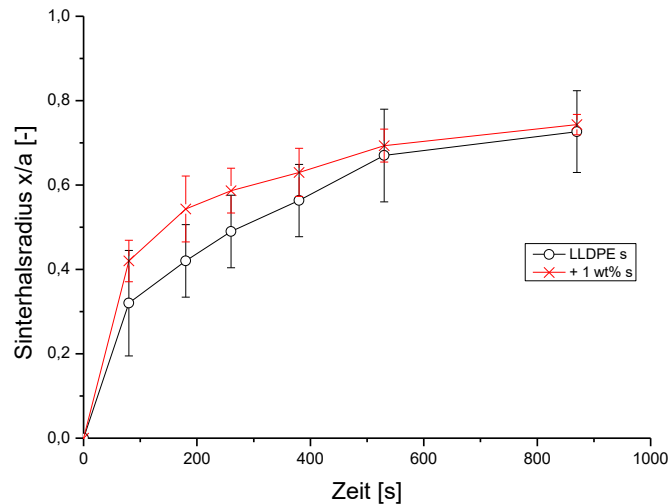


Abbildung 5-4: Koaleszenzmessung der Vorversuche (sinternd hergestellte Probenzylinder)

Abbildung 5-5 zeigt den normierten Sinterhalsradius als Funktion der Zeit für alle drei Versuchsanordnungen. Die Kurven des LLDPEs ohne PEG und des LLDPEs auf dem PEG-Film verlaufen über den gesamten Sintervorgang nahezu parallel. Auffällig ist, dass die Kurve der Koaleszenzmessung von LLDPE im PEG-Bad einen unterschiedlichen Verlauf zeigt und zusätzlich die beiden anderen Kurvenverläufe schneidet.

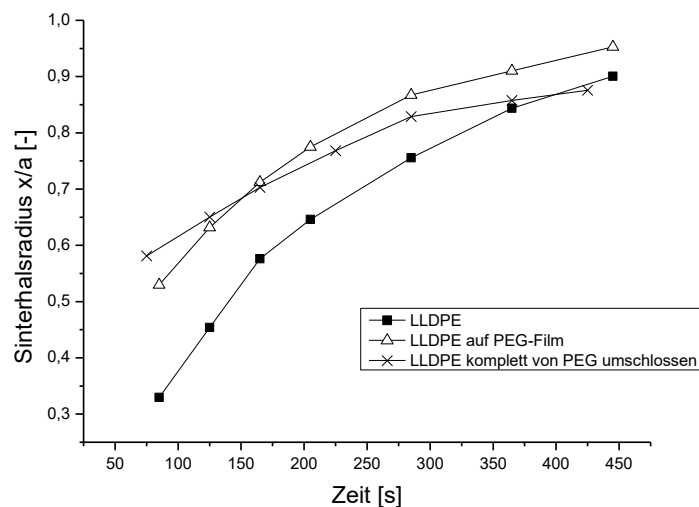


Abbildung 5-5: Sinterhalsradius in Abhängigkeit der Sinterzeit

Somit ergibt sich für den Sinterhalsradius x/a für den Beginn des Sintervorgangs von 0 bis 150 s: PEG-Bad > PEG-Film > reines LLDPE. Ab einer Sinterzeit von 150 s fällt der Sinterhalsradius für die Messung im PEG-Bad erstaunlicherweise unter den Kurvenverlauf des PEG-Films und ab ca. 400 s sogar unten den des reinen LLDPEs. Die Koaleszenzmessungen enden mit einem Sinterhalsradius für LLDPE mit 0,90, PEG-Film mit 0,95 und PEG-Bad mit 0,88 (siehe Tabelle 5-1)

Tabelle 5-1: Normierter Sinterhalsradius zum Ende der Messung

Versuchsanordnung	Sinterhalsradius χ/a [-]
LLDPE	0,90
PEG-Film	0,95
PEG-Bad	0,88

Das Ergebnis ist auf den ersten Blick unerwartet. Um jedoch die Ergebnisse besser deuten zu können, ist in Abbildung 5-6 ausschließlich der Partikeldurchmesser $2a$ über den kompletten Sintervorgang abgebildet. Der Ausgangsdurchmesser bei allen 3 Kurvenverläufen beträgt $2a = 3,15 \text{ mm}$, und der Durchmesser steigt bis zum Ende der Messungen für LLDPE auf $3,73 \text{ mm}$, für den PEG-Film auf $3,93 \text{ mm}$ und für das PEG-Bad auf $5,44 \text{ mm}$ an.

Damit ist der Partikeldurchmesser bei den Versuchen im PEG-Bad zum Ende der Messung ca. 45 % größer als der des reinen LLDPEs. Vorwegnehmend sei erwähnt, dass dies die Ursache für den abfallenden Sinterhalsradius in Abbildung 5-5 ist, da die Zylinderproben konzentrisch „zerfließen“ und das den eigentlichen Koaleszenzvorgang in der Darstellung für den normierten Sinterhalsradius bremst. Dies wird in Abschnitt 5.3 ausführlicher diskutiert.

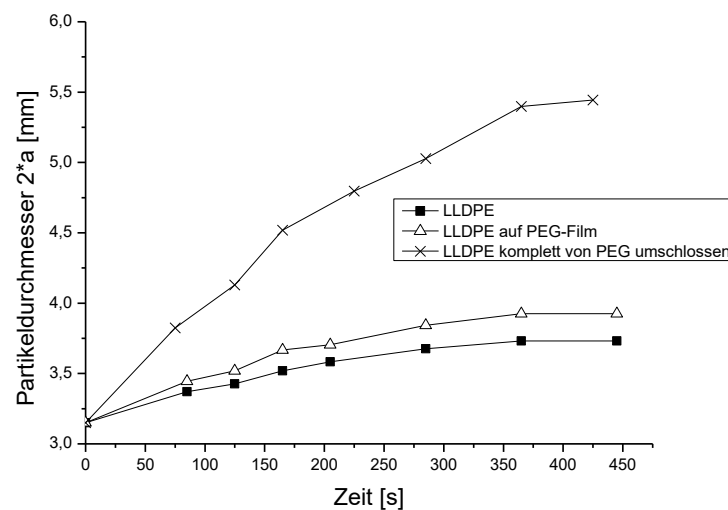


Abbildung 5-6: Partikeldurchmesser in Abhängigkeit der Sinterzeit

5.2.3 Modell von Bellehumeur

Bei dem Modell von Bellehumeur handelt es sich um eine nicht lineare Differentialgleichung (siehe Gleichung (5.19)), die numerisch gelöst werden muss. Dafür wurde das klassische Runge-Kutta-Verfahren in Java 1.7 implementiert, und in einer grafischen Oberfläche die Parameter Anfangsradius, charakteristische Relaxationszeit, Nullviskosität und Oberflächenspannung eingegeben. Außerdem sind die Schrittweite für das Runge-Kutta-Verfahren und der Anfangswert frei wählbar. Für alle Berechnungen wurde eine Schrittweite von 0,1 Sekunden gewählt. Um die Differentialgleichung numerisch zu lösen, wird ein Startwert mit der Zeit $t = 0,0001 \text{ s}$ und dem Sinterwinkel $\theta = 0,01$ verwendet.

In Abbildung 5-7 ist der Sinterhalsradius nach Bellehumeur über der Zeit für die Temperaturen 155 °C, 160 °C und 180 °C dargestellt. Außerdem sind die Messerwerte der Koaleszenzversuche für das reine LLDPE bei 180 °C enthalten, um die Ergebnisse vergleichen zu können. Alle in Abbildung 5-7 verwendeten Modellparameter sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst. Die charakteristische Relaxationszeit sowie die Nullviskosität wurde aus Tabelle 4-3 in Kapitel 4.2.1 übernommen werden. Die Oberflächenspannung wurde über die Beziehung nach Guggenheim bestimmt, auf die in einem späteren Kapitel (6.3.1) genauer eingegangen wird.

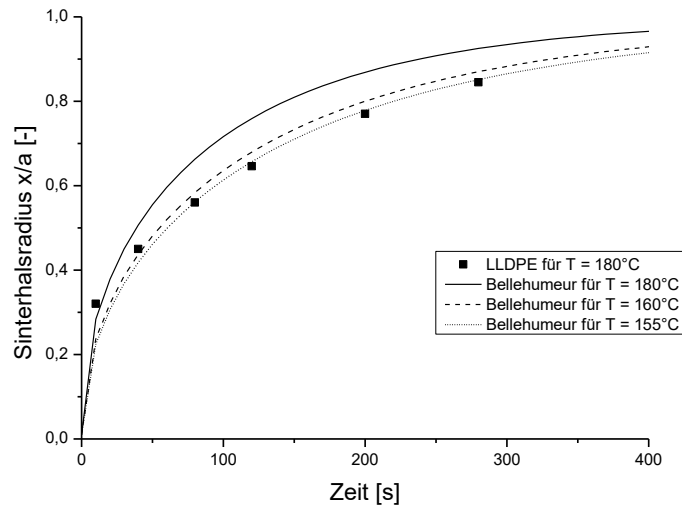


Abbildung 5-7: Sinterhalswachstum mit Bellehumeur-Modell und LLDPE-Messungen

Das Ergebnis der Koaleszenzmessung für LLDPE (180 °C) wird um 85 Sekunden verzögert dargestellt, da erst zu diesem Zeitpunkt das Material komplett aufgeschmolzen war und ein erster Sinterfortschritt gemessen wurde. Dies ist sinnvoll, da das Modell von einem stationären Zustand ausgeht.

Tabelle 5-2: Modellparameter

Temperatur [°C]	Nullviskosität [Pa*s]	char. Relaxationszeit [s]	Oberflächenspannung [N/m]
180°C	2185	0,44	0,0265
160°C	3150	0,54	0,0276
155°C	3254	0,61	0,0279

Aus Abbildung 5-7 ist ersichtlich, dass der Sinterhalsradius für die modellierte Temperatur von 180 °C schneller als bei den durchgeführten Koaleszenzversuchen bei 180 °C zunimmt. Selbst ein berechnetes Sinterhalswachstum bei einer Temperatur von 160 °C zeigt ein schnelleres Sinterhalswachstum als die experimentellen Ergebnisse für 180 °C. Der generelle Kurvenverlauf zeigt jedoch, dass das Bellehumeur-Modell mit den Experimenten übereinstimmt. Das Bellehumeur-Modell beruht auf der Annahme konstanter Temperatur. Die Koaleszenzmessungen in der vorliegenden Arbeit basieren jedoch auf einer praxisnäheren Versuchsanordnung. Wie bereits in Abschnitt 5.2.1 beschrieben, wurden die Experimente auf einer Heizplatte, die mit einer Teflonfolie beschichtet wurde, durchgeführt. Die Sintertemperatur von 180 °C wurde direkt auf der Teflonfolienoberfläche gemessen. Aus diesem Grund muss davon ausgegangen werden, dass die reale Sintertemperatur bei den Koaleszenzversuchen

geringer ist. Deshalb wurde die Sintertemperatur des Modells in einem iterativen Prozess dem Messergebnis angepasst. Bei einer modellierten Temperatur von 155 °C weist das Modell eine sehr gute Übereinstimmung mit der Koaleszenzmessung bei 180 °C auf.

Die Nullviskosität und charakteristischen Relaxationszeit für die Sintertemperatur von 155 °C wurden mit der Masterkurve ($T_{\text{Ref}} = 180 \text{ °C}$) und dem Verschiebungsfaktor $a_T = -0,19$ berechnet (siehe Kapitel 4.2.1). Die Oberflächenspannung wurde ebenfalls mit der Guggenheim-Beziehung für 155 °C bestimmt (siehe Tabelle 5-2). Das lässt darauf schließen, dass die durchschnittliche Temperatur beim Aufschmelzen im Gefüge bei ca. 155 °C liegt und es eine sehr gute Korrelation zwischen Modell und Messungen gibt. Es sei explizit darauf hingewiesen, dass in den Proben ein Temperaturgradient existiert und es sich nur um eine mittlere Temperatur handelt. Die minimalen Abweichungen zu Beginn der Kurvenverläufe zwischen den Messergebnissen und der Modellierung sind in der Literatur bekannt (Bellehumeur, 1997).

Um wirklich vollständig ausschließen zu können, dass der Wirkmechanismus von PEG in einer Viskositätsenkung begründet ist, sind in Abbildung 5-8 die modellierten Sinterhalsradien für die LLDPE Proben mit 1 % wt. PEG 6000 s. und mit 3 % wt. PEG 6000 pr. (aus Kapitel 4) vergleichend zum reinen LLDPE für eine Sintertemperatur von 140 °C abgebildet. Die Proben wurden ausgewählt, da diese die größten Viskositätsunterschiede zum reinen LLDPE zeigten (siehe Kapitel 4.2.3). Die Modellparameter für 140 °C wurden ebenfalls aufbauend auf den rheologischen Messungen ermittelt (siehe Abbildung 5-8). Der Abbildung ist sehr deutlich zu entnehmen, dass das Wachstum des Sinterhalses nur minimal beschleunigt wird und die Viskositätsabnahme nahezu keinen Einfluss auf das Verschmelzungsverhalten hat.

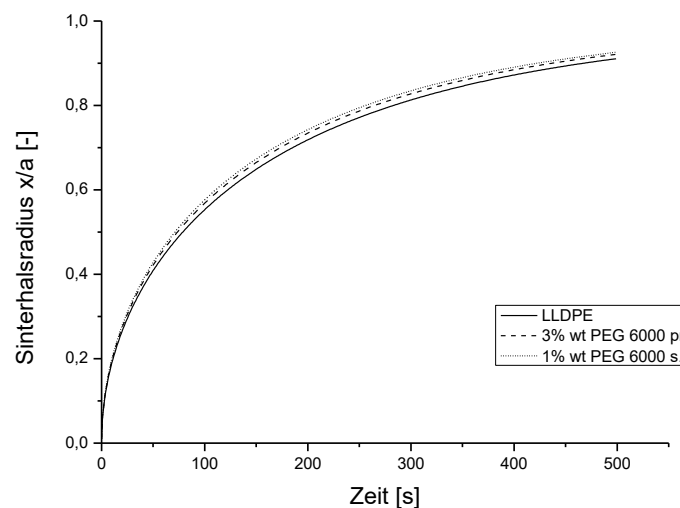


Abbildung 5-8: Sinterhalsradius nach Bellehumeur für $T = 140 \text{ °C}$

5.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der 2-Partikel-Messungen

Die Ergebnisse der 2-Partikel-Sinterversuche weisen eindeutig den sinterbeschleunigenden Wirkmechanismus von PEG nach. Verglichen mit den Messungen ohne PEG zeigen die Messungen mit einem dünnen PEG-Film einen starken Anstieg der Koaleszenzgeschwindigkeit. So zeigt sich beispielsweise, dass bei den Messungen auf dem PEG-Film der Sinterhalsra-

dius anfänglich (bei $t = 85$ s) rund 66 % Prozent größer ist als bei den Messungen ohne PEG. Am Messende bei $t = 445$ s beträgt der Unterschied 6 % (Abbildung 5-5).

Für dieses Verhalten sind zwei Ursachen verantwortlich. Zum einen ist die Wärmeleitfähigkeit von schmelzflüssigen PEG ($0,26 \text{ W/mK}$) um das 10-fache höher als die von Luft ($0,026 \text{ W/mK}$) (DiGuillio, 1990). Somit gelangt die Wärmemenge, die zum Aufschmelzen des LLDPEs benötigt wird, schneller in das Polymer. Zum anderen weist das PEG ein sehr gutes Benetzungsvermögen auf und beschleunigt somit den Sintervorgang. Dieses Phänomen wurde bereits von Muller et al. (2011) in Koaleszenzversuchen untersucht und beschrieben. Aus den Messergebnissen der vorliegenden Arbeit kann entnommen werden, dass das PEG den Verschmelzungsvorgang beschleunigt, da die Haftung zwischen LLDPE und der Teflonfolie herabgesetzt wird. Jedoch sei darauf hingewiesen, dass der wesentliche Effekt des beschleunigten Verschmelzungsvorgangs auf den gesteigerten Energietransport zurück zu führen ist.

Die Ergebnisse der Messungen im PEG-Bad zeigen einen anderen Kurvenverlauf für das Sinterhalswachstum. Zu Beginn der Messung wächst der Sinterhals rasant an. Gegen Versuchsende ist der Wert aber geringer als der des reinen LLDPEs. Der sehr schnelle Anstieg ist ebenfalls mit dem gesteigerten Wärmetransport in die Probenzylinder zu erklären. Die Kurve fällt zum Ende der Messung ab, da nicht nur ein Verschmelzen stattfindet, sondern die zylinderförmigen Proben als Auswirkung der Gewichtskraft in alle Richtungen konzentrisch „zerfließen“. Dies wird deutlich aus Abbildung 5-6, da der Partikeldurchmesser wesentlich schneller zunimmt und einen größeren Absolutwert erreicht als bei den beiden anderen Versuchsdurchführungen. Da in der Literatur die Verschmelzungsgeschwindigkeit bei Koaleszenzversuchen immer über den normierten Sinterhalsradius (Verhältnis (x/a)) beschrieben wird, ist die beschleunigte Verschmelzung (zum Ende bei den Messungen im PEG-Bad) innerhalb dieser Kennzahl nicht zu erkennen. Die Proben im PEG-Bad zeigen eine wesentlich schnellere Verschmelzung als Folge des gesteigerten Wärmeeintrags. Die Messergebnisse ohne PEG und mit PEG-Film zeigen eine geringere Koaleszenzgeschwindigkeit, da die Probenzylinder über Konvektion bei Umgebungsbedingungen indirekt gekühlt werden. Aus diesem Grund können die Kurvenverläufe für den Sinterhalsradius nur im Anfangsstadium miteinander verglichen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass ein differierender Wärmeeintrag zu unterschiedlichen Temperaturen in den verschmelzenden Partikeln der jeweiligen Versuchsdurchführung führt. Daraus resultiert eine andere Viskosität und somit eine unterschiedliche Verschmelzungsgeschwindigkeit.

Derselbe Effekt tritt bei den gesinterten Proben der Vorversuche auf. Der geringe PEG-Anteil in den Probenzylindern schmilzt zuerst auf und bildet einen dünnen Film auf dem Sinteruntergrund. Dieser PEG-Film beschleunigt ähnlich wie bei den Messungen mit PEG-Film und im PEG-Bad aus den extrudierten Platten den Sinterfortschritt aufgrund des gesteigerten Wärmeeintrags und der guten Benetzungsfähigkeit.

Bei den Vorversuchen kann ein weiterer Effekt beobachtet werden. Durch den scherarmen Herstellungsprozess entsteht beim Sintern ein inhomogenes Materialgefüge, da dieses nicht wie beim Extrudieren durch die Scherung homogenisiert wird. Aufgrund dieses inhomogenen Materialgefüges streut der Sinterhalsradius bei den Koaleszenzversuchen.

In der Abbildung 5-9 ist das Materialgefüge für eine extrudierte und im Anschluss gepresste Probenplatte (links) und eine gesinterte Probenplatte (rechts) dargestellt. In der rechten Abbildung sind deutlich die Korngrenzen der ursprünglichen Polymerpartikel zu erkennen.

Trotz des inhomogenen Materialgefüges der Proben mit PEG zeigt sich ein Trend zu einer höheren Koaleszenzgeschwindigkeit.

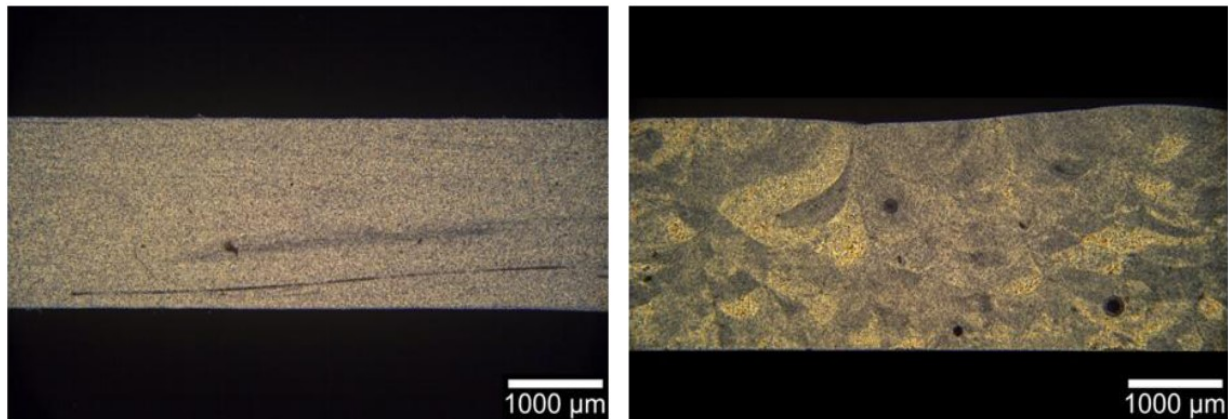


Abbildung 5-9: extrudiert und gepresste Probenplatte (links); gesinterte Probenplatte (rechts)

Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Koaleszenzmessungen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Modell von Bellhumeur haben. Die Temperatur wurde für die Berechnungen korrigiert, da die Koaleszenzversuche nicht unter homogenem Wärmeeintrag durchgeführt wurden und die Sintertemperatur somit geringer war. Diese Anpassung ist jedoch schlüssig nachvollziehbar. Mit dem Modell konnte dargelegt werden, dass der minimale viskositätssenkender Effekt von PEG keine Auswirkung auf das direkte Verschmelzungsverhalten von LLDPE hat (Abbildung 5-8.).

6 Gefüge Verdichten

Es gibt zwei verschiedene physikalische Wege auf denen die eingeschlossenen Luftblasen die Polymerschmelze während des Rotationsformverfahrens verlassen können und damit die Porosität des Rotationsformbauteils senken. Die erste Variante besteht darin, dass sich die Luftblasen aufgrund der Auftriebskraft zur Oberfläche hin bewegen. In diesem Kapitel wird nachgewiesen, dass diese Möglichkeit bei dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten LLDPE nur für Luftblasen zutrifft, die sich sehr nahe an der Oberfläche befinden. Die zweite Variante beruht auf der Gasdiffusion aus den Luftblasen in die Polymerschmelze hinein. Es wird ein Versuchsstand beschrieben, mit dem die Blasenschrumpfung im Sintervorgang direkt gemessen werden kann, und die Ergebnisse wurden anschließend mit dem Modell von Gogos zur Berechnung der Diffusionszeit einer Blase verglichen. Außerdem wird die Dichte und somit die Porosität in Abhängigkeit der Sinterzeit, des PEG-Gehaltes und des Sinterluftdrucks untersucht. Mit Hilfe dieser Ergebnisse lässt sich erklären, weshalb PEG die Porosität der LLDPE-Schmelze beim Sintervorgang reduziert.

6.1 Blasenauftrieb in der Polymerschmelze

Die Geschwindigkeit, mit der sich eine Gasblase in einer Polymerschmelze bewegt, kann mit einer Kräftebilanz aus der Gewichtskraft F_G , der Auftriebskraft F_A und der Widerstandskraft F_W berechnet werden:

$$F_W = F_A - F_G . \quad (6.1)$$

Die Widerstandskraft auf ein Fluidvolumen von konstanter, kugelförmiger Gestalt, welches sich in einem viskosen Medium bewegt, ergibt sich aus der Hadamard-Rybczynski Gleichung (Clift, 1978):

$$F_W = 6\pi\eta r v \frac{2\eta + 3\eta'}{3\eta + 3\eta'} , \quad (6.2)$$

in der η die Null-Viskosität der Schmelze, η' die Viskosität der Blase, r der Blasenradius und v die relative Geschwindigkeit der Blase zur Schmelze darstellt. Die Auftriebskraft und die Gewichtskraft ergeben sich wie folgt mit der Dichte der Schmelze ρ_m , der Dichte der Blase ρ_{Bl} , der Erdbeschleunigung g und dem Blasenvolumen V zu:

$$F_A = V * \rho_m * g , \quad (6.3)$$

$$F_G = V * \rho_{Bl} * g . \quad (6.4)$$

Unter der Annahme, dass $\frac{\eta'}{\eta} \sim 0(10^{-8})$ und $\frac{\rho_{Bl}}{\rho_m} \sim 0(10^{-3})$ gilt und nach Einsetzen von Gl. (6.2), Gl. (6.3) und Gl. (6.4) in Gl. (6.1) ergibt sich für die Geschwindigkeit, mit der sich eine Gasblase in einer Polymerschmelze bewegt, folgende Beziehung:

$$v = \frac{g \rho_m}{3 \eta} r^2 \quad (6.5)$$

Mit Gl. (6.5) kann beispielsweise eine Geschwindigkeit von $3,7 \mu\text{m}/\text{min}$ für eine Luftblase mit einem Radius von $200 \mu\text{m}$ berechnet werden. Diese Berechnung bezieht sich auf die Viskosität

und die Dichte des LLDPEs (Tabelle 6-1) bei einer Temperatur von 200 °C. Dies entspricht ungefähr der maximalen Temperatur beim Rotationsformen für das verwendete LLDPE.

Tabelle 6-1: Physikalische Eigenschaften bei 200 °C für LLDPE 6301 RQ (Exxon Mobile)

Viskosität der Schmelze	1600 Pa*s
Dichte der Schmelze	745,1 kg/m ³

Kelly berichtete ebenfalls über Blasengeschwindigkeiten von 0,8 µm/min für eine durchschnittliche Luftblase in einem standardmäßig verwendetem Polyethylen (Kelly, 1981). Auf Grund der geringen Geschwindigkeit kann die Bewegung einer Luftblase aus der Schmelze beim Rotationsformen für das verwendete LLDPE ausgeschlossen werden.

6.2 Blasendiffusion

Die mathematische Bestimmung der relativen Geschwindigkeit einer Luftblase in der LLDPE-Schmelze zeigt, dass die Blasenauflösung auf einer Gasdiffusion in die Schmelze beruht. Es gibt eine Vielzahl von Literaturstellen, die sich mit der Diffusion und der Löslichkeit von Gasen in einem Fluid befassen. Das erste Fick'sche Gesetz beschreibt für einen eindimensionalen Fall in kartesischen Koordinaten (Gl. (6.6)) die Moleküldiffusion eines Stoffes in einen anderen. Die Teilchenstromdichte J eines Stoffes A ist proportional zum Konzentrationsgradienten $\partial c_A / \partial x$ entgegen der Diffusionsrichtung. Die Proportionalitätskonstante ist der Diffusionskoeffizient D_{AB} . Das negative Vorzeichen signalisiert, dass eine Teilchendiffusion immer in Richtung der niedrigeren Konzentration stattfindet.

$$J_{Ax} = -D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (6.6)$$

Die Diffusion von Molekülen in ein Fluid oder einen Festkörper ist begrenzt durch die Sättigungskonzentration. Die Sättigungskonzentration wird durch das Lösungsgesetz beschrieben, welches 1803 von Henry aufgestellt wurde. Das Lösungsgesetz beschreibt die Verteilung von Gasen in Flüssigkeiten. Michaelis (Michaelis, 1961) und Griskey (Griskey, 1977) erkannten, dass es auch für amorphe Festkörper sowie Polymerschmelzen gültig ist. Das Henry'sche-Gesetz beschreibt das Löslichkeitsverhalten von Gasen in Flüssigkeiten und besagt, dass der Partialdruck p_i eines Gases in einer Flüssigkeit direkt proportional zur Konzentration c_i des Gases in der Flüssigkeit ist. Die Proportionalität ist über die Henry-Konstante definiert:

$$H \cdot p_i = c_i \quad (6.7)$$

Die Menge an Molekülen, die durch ein Fluid oder einen Körper (einheitlicher Dicke pro Sekunde pro Einheitsfläche und Druckdifferenz) diffundiert, wird über die Permeabilität P beschrieben:

$$P = D \cdot H \quad (6.8)$$

Beim Rotationsformen ist die Schmelze gesättigt, weshalb die Diffusion sehr langsam voranschreitet. Mit den Überlegungen von Gogos kann das Auflösen einer Blase in einer Polymerschmelze berechnet werden. Ausgangspunkt hierfür ist eine stationäre Gasblase mit einem Radius $R(t)$, die vollständig von einer infiniten Polymerschmelze umgeben ist (siehe Abbil-

dung 6-1). Die Gaskonzentration in der Schmelze fernab der Gasblase ist konstant und wird mit der Konzentration c_∞ bezeichnet.

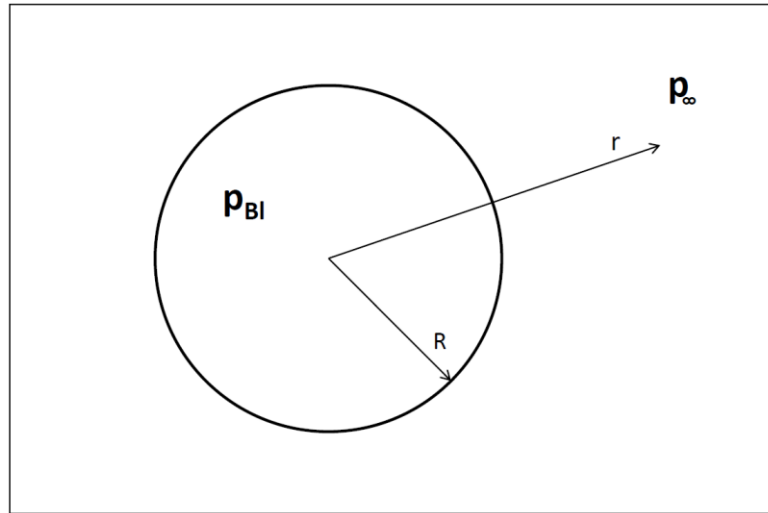


Abbildung 6-1: Skizze einer einzelnen Gasblase (Bl) umgeben von infiniter Polymerschmelze

Die Polymerschmelze und das darin gelöste Gas befinden sich bei konstanter Umgebungstemperatur T_∞ und konstantem Atmosphärenluftdruck p_∞ . Der Index ∞ wird im Folgenden immer für die Umgebungsbedingungen, in der sich die infinite Polymerschmelze befindet, und der Index Bl wird für die Blase verwendet. Um die Gasdiffusion zu berechnen, ist es notwendig, die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial R}{\partial t} \frac{R^2}{r^2} \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (6.9)$$

für eine Gasblase, die von einer isothermen Polymerschmelze umgeben ist, zu lösen. D ist der Diffusionskoeffizient, c die lokale Gaskonzentration, t die Zeit, r der Abstand in Kugelkoordinaten und $\partial R / \partial t$ die zeitliche Änderung des Blasenradius R . Epstein und Plesset folgend können beide Terme für den konvektiven Transport auf der linken Seite der Gl. (6.9) vernachlässigt werden (Plesset, 1950). Die Lösung der Gleichung unter Verwendung der folgenden Randbedingungen

$$c(t, \infty) = c_\infty \quad \text{für } t \geq 0, \quad (6.10)$$

$$c(t, R(t)) = c_{s, P_{Bl}} \quad \text{für } t \geq 0 \quad (6.11)$$

und

$$c(0, r) = c_\infty \quad \text{für } r > R(t) \quad (6.12)$$

ergibt sich nach Gogos zu:

$$c = (c_{s, P_{Bl}} - c_\infty) \frac{R}{r} + c_\infty \quad (6.13)$$

$c_{s, P_{Bl}}$ ist die Gassättigungskonzentration der Schmelze bei Blasendruck. Die Differenz der Gassättigung in Gl. (6.13) ergibt sich aus dem Druckunterschied zwischen der Polymerschmelze im Unendlichen und der Luftblase, welche die Ursache des Diffusionsvorgangs ist. Der Druck in einer Gasblase kann mit einer Kräftebilanz an der Grenzfläche zwischen der Polymerschmelze und der Luftblase wie folgt berechnet werden:

$$\rho_{Bl} = \tau_{rr}(R) + p_{\infty}(R) + \frac{2\sigma}{R} . \quad (6.14)$$

Beim Schrumpfen einer Luftblase entsteht eine Normalspannung τ_{rr} in der Schmelze, welche der Bewegung der Grenzfläche entgegen wirkt. Diese ist für Newtonsche Fluide abhängig von der Viskosität. Kontopoulou und Vlachopoulos zeigten, dass diese für einen Viskositätsbereich von 500 bis 10.000 $Pa \cdot s$ im Vergleich zur Oberflächenspannung σ vernachlässigt werden kann (Kontopoulou, 1999). Die für das Rotationsformen geeigneten Polymere befinden sich in diesem Viskositätsbereich und die Gleichung vereinfacht sich wie folgt:

$$p_{Bl} = p_{\infty} + \frac{2\sigma}{R} . \quad (6.15)$$

Unter der Annahme eines idealen Gases, der Verwendung der allgemeinen Gasgleichung und $\alpha = \frac{2\sigma}{RT_{\infty}}$ ergibt sich für die Dichte des Gases in der Blase:

$$\rho_{Bl} = \rho_{\infty} + \frac{\alpha}{R} , \quad (6.16)$$

wobei ρ_{∞} die Dichte des Gases in der Blase ohne den Einfluss der Oberflächenspannung darstellt. Auf der Grundlage der Massenerhaltung kann eine Beziehung zwischen dem Schrumpfen der Blase und der Gasdiffusion an der Blasen/Schmelze Grenzfläche aufgestellt werden. Mit der Masse einer Blase

$$m = \frac{4}{3}\pi\rho_{Bl}R^3 \quad (6.17)$$

und Gleichung (6.16) ergibt sich für die Massenänderung $\partial m/\partial t$ als Funktion einer Radiusänderung $\partial R/\partial t$ folgende Beziehung:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = 4\pi R^2 \rho_{\infty} \frac{\partial R}{\partial t} + \frac{8}{3}\pi R \alpha \frac{\partial R}{\partial t} . \quad (6.18)$$

Alternativ kann die Massenänderung über den Konzentrationsgradienten an der Grenzfläche von Schmelze und Blase entsprechend Gleichung (6.6) berechnet werden:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = 4\pi R^2 D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} . \quad (6.19)$$

Durch Gleichsetzen der Gleichungen (6.18) und (6.19) erhält man:

$$\frac{\partial R}{\partial t} = \frac{D}{\rho_{\infty} + \frac{2\alpha}{3R}} \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} . \quad (6.20)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (6.13) folgt für die Änderung des Blasenradius:

$$\frac{\partial R}{\partial t} = -D \frac{(c_{s,Bl} - c_{\infty})}{\rho_{\infty} + \frac{2\alpha}{3R}} \frac{1}{R} . \quad (6.21)$$

Mit der Verwendung des Gesetzes von Henry (Gl. 6.7) und der Gleichung (6.15) erhält man für die gesättigte Gaskonzentration bei Blasendruck ($c_{s,Bl}$) folgende Beziehung:

$$c_{s,P_{Bl}} = c_{s,P_{\infty}} + \frac{\alpha c_{s,P_{\infty}}}{\rho_{\infty}} \frac{1}{R}, \quad (6.22)$$

wobei $c_{s,P_{\infty}}$ die gesättigte Gaskonzentration bei Umgebungsdruck bezeichnet. Die Gleichungen (6.21) und (6.22) ergeben schließlich:

$$\frac{\partial R}{\partial t} = -D \frac{\left(c_{s,P_{\infty}} + \frac{\alpha c_{s,P_{\infty}}}{\rho_{\infty}} \frac{1}{R} - c_{\infty} \right)}{\rho_{\infty} + \frac{2\alpha}{3R}} \frac{1}{R}. \quad (6.23)$$

Diese Gleichung beschreibt die Abnahme des Blasenradius in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung, der Gaskonzentration und des Diffusionskoeffizienten. Mit der Anfangsbedingung $R = R_0$ für $t = 0$ kann Gl. (6.23) gelöst werden und ergibt sich zu:

$$R_0^2 - R^2 + 2(\beta_2 - \beta_3)(R_0 - R) + 2\beta_3(\beta_2 - \beta_3) \ln \left[\frac{R + \beta_3}{R_0 + \beta_3} \right] = 2\beta_1 t, \quad (6.24)$$

mit

$$\beta_1 = \frac{D(c_{s,P_{\infty}} - c_{\infty})}{\rho_{\infty}}, \quad (6.25)$$

$$\beta_2 = \frac{2\alpha}{3\rho_{\infty}} \quad (6.26)$$

und

$$\beta_3 = \frac{\alpha c_{s,P_{\infty}}}{\rho_{\infty}(c_{s,P_{\infty}} - c_{\infty})}. \quad (6.27)$$

Für $R = 0$ erhält man aus Gleichung (6.24) die Lebensdauer $t = t_{Bl}$ einer Luftblase in einer Polymerschmelze zu:

$$t_{Bl} = \frac{\rho_{\infty}}{8D(c_{s,P_{\infty}} - c_{\infty})} (2R_0)^2 + \frac{2\alpha R_0}{3D(c_{s,P_{\infty}} - c_{\infty})} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{c_{s,P_{\infty}}}{(c_{s,P_{\infty}} - c_{\infty})} \right) - \frac{2\tau^2 c_{s,P_{\infty}}}{3D\rho_{\infty}(c_{s,P_{\infty}} - c_{\infty})^2} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{c_{s,P_{\infty}}}{(c_{s,P_{\infty}} - c_{\infty})} \right) \ln \left[1 + \frac{2\rho_{\infty}(c_{s,P_{\infty}} - c_{\infty})R_0}{2\tau c_{s,P_{\infty}}} \right]. \quad (6.28)$$

Der Ausgangsdurchmesser der Luftblase ($2R_0$) beeinflusst die Lebensdauer sehr stark. Es existiert ein kritischer maximaler Durchmesser, ab dem eine Luftblase in einem durchschnittlichen Rotationsformprozess, welcher 20 bis 30 Minuten dauert, nicht mehr vollständig durch Diffusion in die Schmelze verschwindet. Dieser lässt sich mit Gl. (6.28) berechnen. Außerdem diffundiert eine Blase wesentlich langsamer, wenn sich eine Vielzahl anderer Blasen in ihrer unmittelbaren Umgebung befindet, da die Schmelze dann eine höhere Gaskonzentration c_{∞} besitzt.

6.2.1 Blasendiffusion in eine gesättigte Polymerschmelze

In einer gesättigten Schmelze reduziert sich die Gasdiffusion ausschließlich auf die Oberflächenspannung als treibende Kraft. Für eine gesättigte Polymerschmelze kann $c_{s,P_{\infty}} = c_{\infty}$ angenommen werden und die Gleichung (6.23) vereinfacht sich zu:

$$\frac{\partial R}{\partial t} = -D \frac{\frac{\alpha c_{s,P_{\infty}}}{\rho_{\infty}} \frac{1}{R}}{\rho_{\infty} + \frac{2\alpha}{3R}} \frac{1}{R}. \quad (6.29)$$

Mit denselben Randbedingungen ($R = R_0$ bei $t = 0$) ergibt sich:

$$R_0^3 - R^3 + \frac{\alpha}{\rho_\infty} (R_0^2 - R^2) = \frac{3\alpha D c_{s,P_\infty}}{\rho_\infty^2} t \quad (6.30)$$

und die Blasenlebenszeit lässt sich mit $R = 0$ und $t = t_{Bl}$ wie folgt berechnen:

$$t_{Bl} = \frac{\rho_\infty (2R_0)^3}{48DH\sigma} \left(1 + \frac{4\sigma}{2p_\infty R_0} \right). \quad (6.31)$$

6.2.2 Blasendiffusion in eine untersättigte Polymerschmelze

Der andere Grenzfall ist die Blasendiffusion in eine untersättigte Polymerschmelze ($c_{s,P_\infty} \gg c_\infty$). In diesem Fall kann die Oberflächenspannung vernachlässigt werden, da bei vielen Polymer/Luft-Grenzflächen eine Oberflächenspannung von $\sigma = 0,025 \text{ N/m}$ angenommen werden kann (Wood et al., 1995). Dies bedeutet, dass der Druck in einer Gasblase mit zum Beispiel $R = 200 \text{ }\mu\text{m}$ nur um 250 N/m^2 höher ist als der Atmosphärendruck ($p = 10^5 \text{ N/m}^2$) und somit erst bei sehr kleinen Blasen ($< 1 \text{ }\mu\text{m}$) relevant ist (siehe Gl. (6.15)). Bei Vernachlässigung der Oberflächenspannung wird $\alpha \cong 0$ und Gl. (6.23) vereinfacht sich zu:

$$\frac{\partial R}{\partial t} = -D \frac{(c_{s,P_\infty} - c_\infty)}{\rho_\infty} \frac{1}{R}. \quad (6.32)$$

Mit denselben Randbedingungen ($R = R_0$ bei $t = 0$) ergibt sich:

$$R_0^2 - R^2 = \frac{2D}{\rho_\infty} (c_{s,P_\infty} - c_\infty) t \quad (6.33)$$

und die Blasenlebenszeit errechnet sich mit $R = 0$ und $t = t_{Bl}$ zu

$$t_{Bl} = \frac{\rho_\infty}{8D(c_{s,P_\infty} - c_\infty)} (2R_0)^2. \quad (6.34)$$

6.3 Bestimmung der physikalischen Größen für das Modell von Gogos

Um das vorgestellte Modell von Gogos (siehe Kap. 6.2) mit den Messergebnissen aus Kap. 6.4.2 zu vergleichen, müssen die physikalischen Größen, die in dem Modell enthalten sind, wie die Oberflächenspannung, der Diffusionskoeffizient und die Henry'sche Löslichkeitskonstante, bestimmt werden.

6.3.1 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung für niedermolekulare Flüssigkeiten ist nach Guggenheim von der Temperatur abhängig und mit folgendem Ausdruck angegeben (Guggenheim, 1945):

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_k} \right)^{\frac{11}{9}}. \quad (6.35)$$

Nach Wu kann die Gleichung (6.35) auch für Polymere angewendet werden, da deren Oberflächenspannungsabnahme über die Temperatur ebenfalls linear abnehmend ist (Wu,

1982). Mit $T_k = 1032 \text{ K}$ und $\sigma_0 = 0,05371 \text{ N/m}$ (Wu, 1982) kann z. B. für ein LLDPE bei 180°C eine Oberflächenspannung von $0,02656 \text{ N/m}$ abgeschätzt werden.

6.3.2 Diffusionskoeffizient

In diesem Abschnitt wird der Diffusionskoeffizient für Luft in Polyethylen bestimmt. Die Diffusion ist von der Temperatur, dem Druck, dem Gas und der Struktur des Polymers abhängig und findet nur in den amorphen Bereiche des Polymers statt. Es ist bekannt, dass die Diffusion über eine Exponentialfunktion mit der Temperatur verknüpft ist, die einer Arrhenius-Beziehung ähnelt (Durrill, 1969):

$$D = D_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_D}{RT}\right)} . \quad (6.36)$$

E_D kennzeichnet die Aktivierungsenergie für die Diffusion und D_0 ist ein Polymer/Gas abhängiger Wert. Der Einfluss des Drucks auf den Diffusionskoeffizienten kann bis 100 atm (eventuell bis 300 atm) vernachlässigt werden. In der Literatur finden sich für einige Polymer/Gas-Übergänge die entsprechenden Parameter, jedoch nicht für den Übergang von Luft in Polyethylen. Mit den von Griskey veröffentlichten Diagrammen lässt sich in Abhängigkeit der Lennard-Jones-Parameter für Luft (Kollisionsdurchmesser $\text{\AA} = 3,617$ und $\varepsilon/k = 97,0 \text{ K}$ (Bird et al., 1960)) die Diffusion bestimmen (Griskey, 1995). Die Diffusion sinkt mit steigendem Kollisionsdurchmesser des Gases. Unter der Annahme einer Glasübergangstemperatur von -25°C (für LLDPE) kann mit Grafik 5-5 nach Griskey die Aktivierungsenergie für die Diffusion ($E_D \approx 2,5$) bestimmt werden. Mit Hilfe dieser und der allgemeinen Gaskonstante kann in Grafik 5-4 nach Griskey $D_0 \approx 130 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ abgelesen werden. Unter Verwendung der abgelesenen Kennwerte kann mit Gleichung (6.36) der Diffusionskoeffizient für Luft/Polyethylen zum Beispiel bei $T = 190^\circ\text{C}$ errechnet werden:

$$D_{190^\circ\text{C}} = 130 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot e^{\left(\frac{-2500 \frac{\text{cal}}{\text{mole}}}{1,9872 \frac{\text{cal}}{\text{mole K}} \cdot 463,15 \text{ K}}\right)} = 8,598 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} . \quad (6.37)$$

Dieser Wert stimmt gut mit den Berechnungen von Kontopoulou ($D_{190^\circ\text{C}} = 8,57 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$) überein (Kontopoulou, 1999). Außerdem veröffentlichte Griskey, in Abhängigkeit des Kollisionsdurchmessers des Gases, Diagramme für die Diffusion in Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen und Polystyrol für 188°C . Aus dem Diagramm für Polyethylen kann ein nahezu identischer Wert (ca. $8,6 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$) für Luft abgelesen werden.

6.3.3 Henry'sche Löslichkeitskonstante

Die Diffusion eines Gases in eine Polymerschmelze wird ebenfalls durch die Löslichkeit beeinflusst. Wie bei der Diffusionskonstante wird die Henry'sche Löslichkeitskonstante H von der Temperatur, dem Druck, dem Gas und dem Polymer beeinflusst. Es gilt ebenfalls eine Exponentialfunktion, die dem Typ einer Arrhenius-Beziehung ähnelt, da der Druck bis 100 atm (evtl. bis 300 atm) vernachlässigt werden kann (Griskey, 1995):

$$H = H_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_S}{RT}\right)} . \quad (6.38)$$

Die Lösungswärme E_S sowie die Henry'sche Löslichkeitskonstante H für $T = 188^\circ\text{C}$ kann mittels dem Kollisionsdurchmessers für Luft aus den von Durrill veröffentlichten Diagrammen bestimmt werden ((Durrill et al., 1969)). Die Henry'sche Löslichkeitskonstante H kann unter Verwendung von $E_S = 950 \text{ cal/mole}$ und $H_{188^\circ\text{C}} = 0,11 \text{ kg/(m}^3 * \text{atm)}$ für jede beliebige Temperatur wie folgt berechnet werden:

$$H_T = H_{188^\circ\text{C}} \frac{e^{\left(\frac{E_S}{R(461,15K)}\right)}}{e^{\left(\frac{E_S}{RT}\right)}}. \quad (6.39)$$

6.4 Experimentelle Untersuchungen zum Sintern und Verdichten

In diesem Abschnitt wird die Abnahme des Blasendurchmessers im Sinterprozess gemessen und mit dem Modell von Gogos verglichen, um zu zeigen, dass die Luftblasen in die LLDPE-Schmelze diffundieren. Außerdem wird die Dichte des LLDPEs in Abhängigkeit der Sinterzeit, des Sinterluftdrucks und des PEG-Gehaltes bestimmt. Mit dem Modell von Gogos wird gezeigt, dass eine minimal untersättigte Schmelze die Gasdiffusion deutlich beschleunigt. Aus diesem Grund wurde der Sinterluftdruck beim Aufschmelzen herabgesetzt, und der Einfluss auf die Dichte betrachtet.

6.4.1 Versuchsdurchführung

Blasendiffusionsmessung

Um die Blasendiffusion zu messen, wurde ein Versuchsstand aufgebaut, der aus einem Heiztisch, einem Stativ und einer Kamera mit Makroobjektiv und Ringlicht besteht. Der Aufbau ähnelt dem in Kapitel 5.2 beschriebenen Versuchsstand. Bei der verwendeten Kamera handelt es sich um eine Nikon D80 mit einem Nikon Makroobjektiv (55 mm; f 2,8). Mittels der Nikon Camera Control Pro Software wird alle 5 Sekunden ein Bild aufgenommen und mit der Software Image j und Irfanview ausgewertet. Die Bilder besitzen eine Auflösung, bei der $1 \text{ m} = 103 \text{ Pixeln}$ entspricht und so eine Messgenauigkeit von $\approx 10 \mu\text{m}$ gewährleistet wird.

Der Sintervorgang wurde in Probenschalen aus Aluminium mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Höhe von 7 mm aufgezeichnet. Vor der Messung werden jeweils 15 g in die Probenschalen gefüllt und flächig gerüttelt. Im Anschluss wurden die Probenschalen auf eine 188°C heiße Heizplatte gestellt und die Messung gestartet. Das Aufschmelzen des LLDPE-Pulvers bei dieser Versuchsanordnung dauert 750 s, sodass die Blasenschwindungsmessungen ab diesem Zeitpunkt gestartet wurden. Die Gasdiffusion beginnt erst dann, wenn die Luftblase vollständig von Schmelze umgeben ist.

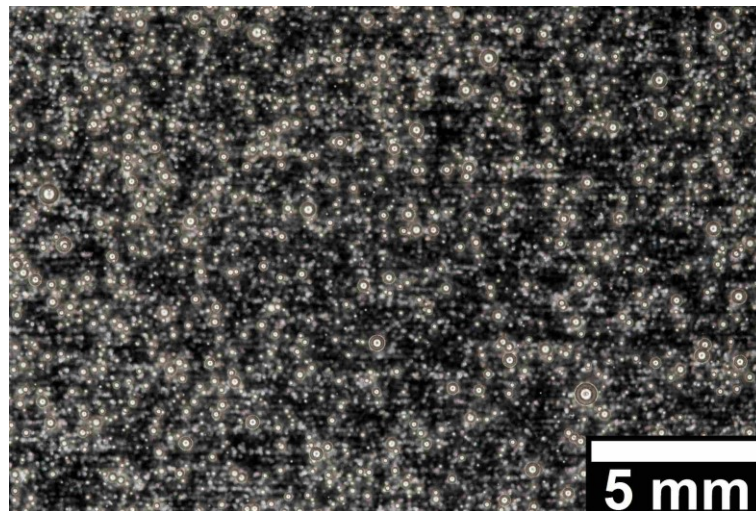


Abbildung 6-2: reines LLDPE in Aluminiumschale bei 188°C gesintert (0 s)

Abbildung 6-2 zeigt beispielhaft den Zustand einer komplett aufgeschmolzenen LLDPE-Schmelze, ab der die Messung gestartet wird. Deutlich ist der hohe Luftblasengehalt des reinen LLDPEs zu erkennen. Bei der Auswahl einzelner Luftblasen wurde darauf Wert gelegt, möglichst eine alleinstehende Blase zu verwenden. Außerdem wurden keine Blasen in der Nähe des Randes ausgewählt. Die eigentliche Vermessung wurde in einem kleineren Bildausschnitt mit 150 x 150 Pixeln durchgeführt. In der Bilderreihe (siehe Abbildung 6-3) ist der Vorgang beispielhaft für eine Luftblase mit einem Ausgangsdurchmesser von 0,3 mm dargestellt. Für die Auswertung wird ein Messkreis um die Blase gelegt, welcher in Abbildung 6-3 mit einer größeren Linienstärke, als in der Auswertung verwendet, dargestellt ist. Im Anschluss wird der Durchmesser des Messkreises bestimmt. Es wurden nur Bilder ausgewertet, bei denen sich die Blase durch einen deutlichen Kontrast von der Schmelze unterscheidet. Alle anderen Bilder wurden nicht in der Auswertung berücksichtigt.

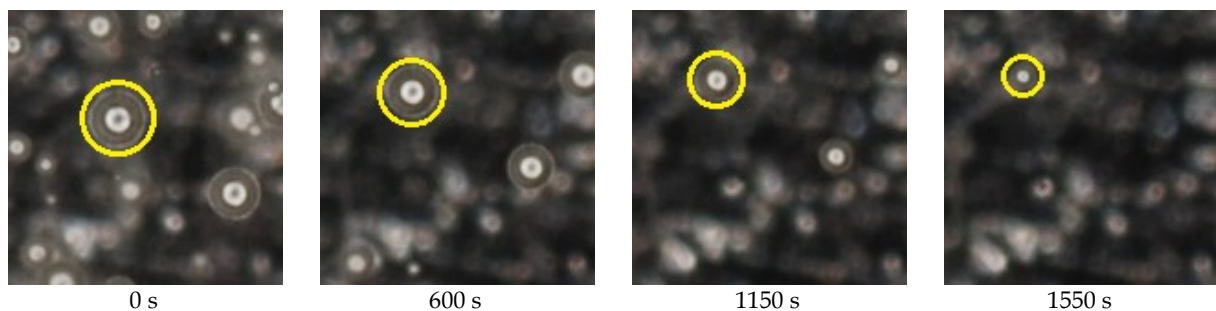


Abbildung 6-3: Messzyklus für eine Luftblase mit 0,30 mm Durchmesser

Um die Geschwindigkeit der Blasendiffusion zu messen und zu vergleichen, wurden Messungen an reinem LLDPE und LLDPE + 1 wt. % PEG-Anteil durchgeführt.

Dichtemessungen

Unabhängig von den Blasendiffusionsmessungen wurden ebenfalls Sinterversuche in einem Vakuumofen VT 5042 EKP von HERAEUS (heute THERMO FISHER SCIENTIFIC) bei 188 °C durchgeführt, um die Dichte in Abhängigkeit von der Sinterzeit und des Sinterluftdrucks zu messen. Dafür wurde der Sintervorgang nach Ablauf einer vorgegebenen Sinterzeit beendet, die Proben aus dem Vakuumofen entnommen und ohne eine Kühlvorrichtung bei Umge-

bungsbedingungen auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Im Anschluss daran wurde die Dichte der jeweiligen Probe, wie im Kapitel 3.4 beschrieben, gemessen. Die Sinterversuche wurden in denselben Aluminiumschalen durchgeführt und ebenfalls mit 15 g befüllt und flächig gerüttelt. Das LLDPE-Pulver benötigte 13 Minuten im Vakuumofen um vollständig aufzuschmelzen.

Das Ziel der Messreihen mit reduziertem Luftdruck ist es, eine untersättigte Polymerschmelze zu erzeugen, um die Gasdiffusion in die LLDPE-Schmelze zu beschleunigen. Der abgesenkte Sinterluftdruck wurde mit der an den Vakuumtrockenofen angeschlossene Drehschiebervakuumpumpe Trivac E/D 2,5 der Firma OERLICON LEYBOLD VACUUM GmbH erzeugt. Der Sinterluftdruck sinkt innerhalb von 20 s vom Atmosphärenluftdruck (1013 mbar) auf 700 mbar bzw. nach < 60 s auf 300 mbar ab. Somit wurde der gewählte Sinterluftdruck (900 mbar, 800 mbar, 700 mbar, 600 mbar, 500 mbar, 400 mbar und 300 mbar) immer vor dem Aufschmelzen des Pulvers erreicht. Während des Sintervorgangs wird der Sinterluftdruck dauerhaft kontrolliert und gegebenenfalls nachgeregelt. In Abbildung 6-4 sind der Sinterluftdruck und die Probertemperatur schematisch für den Herstellungsprozess abgebildet. Der Sinterluftdruck wurde 30 Sekunden vor dem Herausnehmen der Probenschalen wieder auf Atmosphärenluftdruck angehoben. Das entsprach bei allen Messungen mit reduziertem Sinterluftdruck einer Sinterzeit von 12,5 Minuten, da für diese Versuche eine komplett aufgeschmolzene Schmelze ausreichend war. Weiterführende Messungen bei längeren Sinterzeiten waren nicht notwendig. Die Vorversuche zeigten, dass der Effekt auf die eingeschlossenen Luftblasen beim „Fluten“ sofort stattfindet und nach wenigen Sekunden (ca. 1 bis 4) abgeschlossen ist. Dies konnte durch die Glasscheibe des Vakuumtrockenofens beobachtet werden.

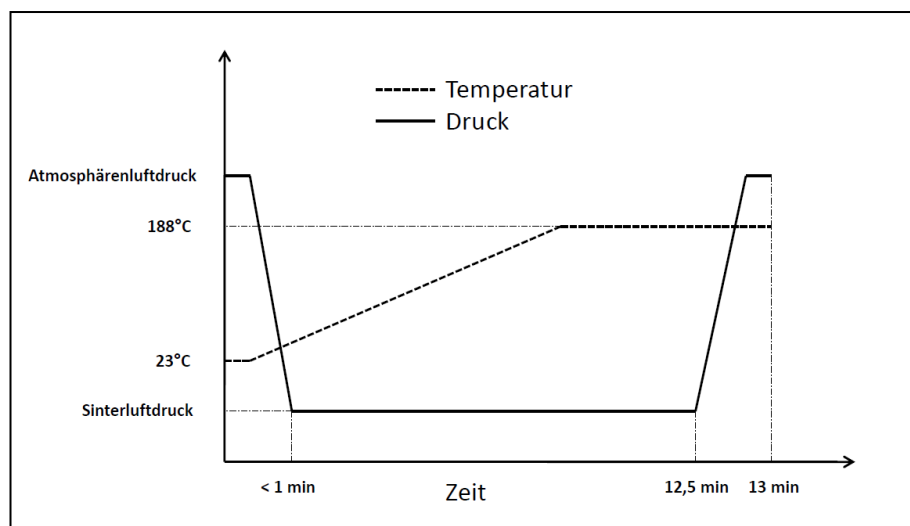


Abbildung 6-4: Schematischer Verlauf der Sintertemperatur und des Sinterluftdrucks

Außerdem wurden unterschiedliche PEG-Konzentrationen im LLDPE hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Dichte untersucht und für folgende PEG-Konzentrationen Sinterversuche durchgeführt: 0 wt.%; 0,057 wt.%; 0,1 wt.%; 0,2 wt.%; 0,4 wt.%; 0,5 wt.%; 0,7 wt.%; 1,0 wt.%; 1,5 wt.%. Um die Proben mit PEG zu durchmischen, wurde PEG manuell gemörstert und anschließend mit einem Sieb der Maschenweite 0,1 mm einheitlich gesiebt. Anschließend wurde die jeweilige Materialzusammensetzung für 1 kg in einen 2,5 l fassendes PP-Gefäße gegeben und das PEG untergerührt. Um eine möglichst gleichmäßige Durchmischung zu erhalten, wurde das Gefäß geschlossen und 5 min geschüttelt und gewendet. Es handelt sich demnach um eine ohne großen Aufwand herstellbare Trockenmischung.

6.4.2 Ergebnisse der Blasendiffusionsmessungen

Bei den Blasendiffusionsexperimenten zeigte sich mit bloßem Auge bereits nach dem Aufschmelzen ein deutlicher Unterschied zwischen Proben aus reinen LLDPE und Proben mit einem PEG-Gehalt von 1 wt.%. Die PEG-Proben waren nach dem Aufschmelzen bereits nahezu vollständig blasenfrei.

Um die Ergebnisse übersichtlich zu gestalten, sind in Tabelle 6-2 die Auswertungen für drei ausgewählte Blasen mit einem Ausgangsdurchmesser von 0,2100 mm, 0,2417 mm und 0,2775 mm im Detail gezeigt. Die drei Blasen wurden zufällig ausgewählt, zeigen aber das typische Diffusionsverhalten über die Zeit aller vermessenen Luftblasen in der reinen LLDPE-Schmelze. Es werden bewusst Blasen dieser Größenordnung ausgewählt, da diese in einem durchschnittlichen Rotationsformzyklus (20 bis 30 min) gerade ausreichend Zeit haben, um komplett in die Polymerschmelze zu diffundieren. Luftblasen mit einem größeren Ausgangsdurchmesser benötigen mehr Zeit um komplett zu diffundieren. Bilder in denen der Messkreis nicht eindeutig platziert werden konnte, wurden verworfen.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich der letzte Messwert immer im Bereich von 0,10 bis 0,16 mm befindet. Dieser Effekt kann z. B. auch bei den Messungen von Kontopoulou et al. (1999) beobachtet werden. Es handelt sich dabei um den kritischen Blasendurchmesser, bei der die Luftblase innerhalb kürzester Zeit (ca. 100 s) kollabiert und deshalb kein oder nur sehr schwer Messwerte für die Diffusion ermittelt werden konnten.

Tabelle 6-2: Durchmesser für 3 zufällig ausgewählte Luftblasen in reinem LLDPE

Zeit [s]	Ø [mm]	Ø [mm]	Ø [mm]
0	0,2100	0,2417	0,2775
250	0,1970	0,2328	0,2731
300	0,1880	0,2238	0,2686
450	0,1522	0,2059	0,2596
600	0,1074	0,1880	0,2507
710	0	-	-
750		0,1611	-
800		-	0,2328
900		0,1164	0,2238
1015		0	-
1050			0,1970
1200			0,1610
1450			0

- Konnte keine Wert gemessen werden; 0 letzter gemessen Wert

Der Blasendurchmesser nimmt zu Beginn nur sehr langsam ab. Als Beispiel soll die Luftblase mit einem Anfangsdurchmesser von 0,2417 mm herangezogen werden. Diese hat eine Lebenszeit von ca. 1000 Sekunden. In Tabelle 6-2 ist zu erkennen, dass nach ca. 60 % der Lebenszeit der Durchmesser sich nur um ca. 20 % reduziert hat, wohingegen er kurz vor dem Auflösen der Blase innerhalb von 250 Sekunden (was 25 % der gesamten Lebenszeit entspricht) von 0,1611 mm auf 0 mm (entspricht 66 % des Anfangsdurchmessers) abnimmt. Die Ergebnisse der Blasendiffusionsmessungen für die Probe mit einer PEG-Konzentration von 1 wt.% zeigen ein anderes Verhalten. Auffällig ist ein viel geringerer Blasenanteil in der aufgeschmolzenen Probe. In Tabelle 6-3 sind die Ergebnisse der Messungen für die nur

vereinzelt vorhandenen Blasen für drei zufällig ausgewählte Blasen dargestellt. Die Blasendiffusion geht deutlich schneller vonstatten als bei der reinen LLDPE Probe.

Tabelle 6-3: Blasendurchmesser in LLDPE mit 1 wt.% PEG

Zeit [Sek]	Ø [mm]	Ø [mm]	Ø [mm]
0	0,3312	0,2954	0,2770
90	-	-	0,2328
100	0,2864	0,2686	-
135	-	-	0,1970
165	-	0,2507	-
180	-	-	0,1700
200	0,2417	-	-
225	-	-	0,1250
250	-	0,2238	0,0895
285	-	-	0
300	0,1700	-	-
325	-	0,1970	-
350	0,1343	-	-
375	0,0895	-	-
400	0	0,1600	-
475	-	0,1253	-
560	-	0	-

- Konnte keine Wert gemessen werden; 0 letzter gemessen Wert

Für einen direkten Vergleich werden die Blasen mit einem Anfangsdurchmesser von 0,2775 mm (reines LLDPE aus Tabelle 6-2) und die Blase mit 0,2770 mm (LLDPE + 1 wt.% PEG aus Tabelle 6-3) herangezogen, da diese nahezu die gleiche Größe besitzen. Die Luftblase in der reinen LLDPE-Schmelze benötigte für eine vollständige Diffusion 1450 s, wohingegen die Blase in dem LLDPE + 1 wt.% PEG bereits nach 285 s vollständig diffundierte. Die LLDPE-Schmelze zeigt eine 4- bis 5-fach langsamere Diffusionszeit für die Luftblase als in der LLDPE-Schmelze mit 1 wt.% PEG. Selbst die Luftblasen mit einem größeren Durchmesser von 0,33 mm oder 0,29 mm sind bereits nach 400 s oder 560 s komplett verschwunden (siehe Tabelle 6-3).

Jedoch fällt auf, dass die Blasendiffusion in der LLDPE-Schmelze mit 1 wt.% PEG nicht mit gleicher Geschwindigkeit stattfindet, da die Luftblase mit einem Durchmesser von 0,3312 mm bereits 160 Sekunden früher verschwindet als die Blase mit einem Anfangsdurchmesser von 0,2954 mm (siehe Abbildung 6-5). Die sechs Luftblasen aus Tabelle 6-2 und Tabelle 6-3 sind mit ihrem Durchmesser in Abhängigkeit der Zeit in Abbildung 6-5 dargestellt und bestätigen das Beschriebene. Ganz deutlich ist die langsamere Durchmesserabnahme für die Blasen in der reinen LLDPE-Schmelze zu erkennen. Dennoch zeigen sie alle einen einheitlichen Kurvenverlauf. Die untersuchten Luftblasen in der LLDPE(+1 wt.% PEG)-Schmelze zeigen einen unterschiedlichen Kurvenverlauf für die Abnahme des Blasendurchmessers bei der Diffusion und kreuzen sich sogar zum Teil.

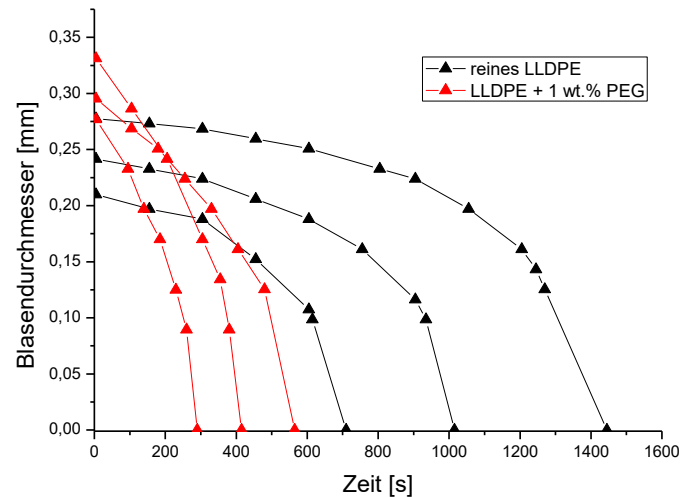


Abbildung 6-5: Blasendurchmesser in Abhängigkeit der Zeit bei 188°C für eine reine LLDPE und LLDPE(+ 1 wt.% PEG)-Schmelze

6.4.3 Vergleich mit dem Modell von Gogos

In diesem Abschnitt sollen die gemessenen Blasendiffusionswerte mit dem Modell von Gogos (Kapitel 6.2) verglichen werden. Dafür kann mit Gleichung (6.36) aus Kapitel 6.3.2 der Diffusionskoeffizient für den Übergang von Luft in eine LLDPE-Schmelze bei $T = 188\text{ °C}$ zu $D_{188\text{ °C}} = 8,95 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ berechnet werden. Außerdem wurde in Kapitel 6.3.3 beschrieben, wie die Henry'sche Löslichkeitskonstante für Luft in einer LLDPE-Schmelze bestimmt werden kann. Für 188 °C wird ein Wert von $H_{188\text{ °C}} = 0,11 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{atm}$ für die Modellierung verwendet. Unter Verwendung des idealen Gasgesetzes kann die Sättigungskonzentration bei Umgebungsdruck berechnet werden und diese ergibt sich zu:

$$c_{s,p_\infty} = 0,11 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} . \quad (6.40)$$

Bezugnehmend auf Kapitel 6.3.1 wird die Oberflächenspannung mit $\sigma = 0,026 \text{ N/m}$ verwendet. Mit den gewählten Parametern und der Annahme, dass die LLDPE-Schmelze vollständig gesättigt ist, zeigt sich eine sehr gute Konformität zwischen dem Modell von Gogos (Gl. (6.30)) und den Blasendiffusionsexperimenten für das reine LLDPE (siehe Abbildung 6-6).

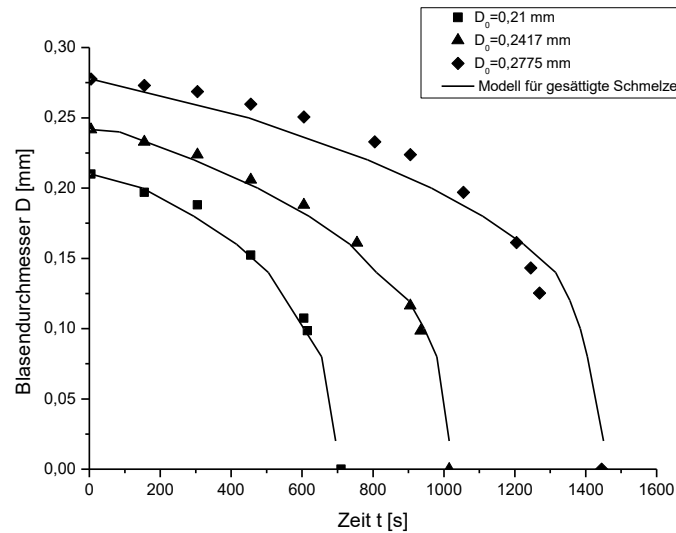


Abbildung 6-6: Vergleich der Messergebnisse mit dem Modell von Gogos für die drei ausgewählten Blasen in reinem LLDPE bei 188°C

Die Durchmesserabnahme für die Luftblasen in der LLDPE-Schmelze mit 1 wt.% PEG konnte nicht mit dem Modell von Gogos unter der Annahme einer gesättigten Schmelze, berechnet werden und führte zu deutlichen Abweichungen. Jedoch verglich Gogos u. a. die Blasendiffusionsexperimente von Spence mit seinem Modell und zeigte, dass der Sättigungsgrad in Polymerschmelzen variieren kann, aber diese immer annähernd gesättigt sind. Unter Verwendung seines Modells berechnete Gogos den Sättigungsgrad für verschiedene Polyethylene, die Spence in seinen Diffusionsexperimenten verwendete. Die Ergebnisse von Gogos sind dafür auszugsweise in Tabelle 6-4 dargestellt.

Tabelle 6-4: Grad der Gassättigung in einer Polymerschmelze (NCPE 8107 DuPont) für Stickstoffblasen (Gogos, 2004)

Blasenausgangsdurchmesser R_0 [μm]	Lebenszeit einer Blase t_b in [s]	Gassättigung $c_\infty/c_{s,P_\infty}$ [-]
265	5298	0,996
290	5891	0,995
318	808	0,925
456	1580	0,919

In der Realität ist es schwierig den Sättigungsgrad einer Polymerschmelze zu kennen bzw. genau vorherzusagen. Nach Gogos ist ein unbekannter Wert der Gassättigung die häufigste Ursache für die Diskrepanz von Modell und Messung von Blasendiffusionszeiten. Diesen Überlegungen folgend wurde für die Blasendiffusionsberechnung der LLDPE-Schmelze mit 1wt.% PEG keine vollständige Gassättigung angenommen. Die Messergebnisse zeigen mit einer Gassättigung $c_\infty/c_{s,P_\infty}$ von 0,977 und 0,988 eine sehr gute Übereinstimmung zu dem Modell von Gogos (Gl. (6.28)), für die in Tabelle 6-3 ausgewählten Luftblasen (siehe Abbildung 6-7). Die Gassättigung $c_\infty/c_{s,P_\infty}$ von 0,977 und 0,988 wurde in einem iterativen Prozess für die jeweilige Luftblase angepasst. Die beiden Kurvenverläufe, die einen nahezu identischen Verlauf haben, besitzen demzufolge dieselbe Gassättigung, was die Exaktheit der Annahme der ungesättigten Schmelze bekräftigt.

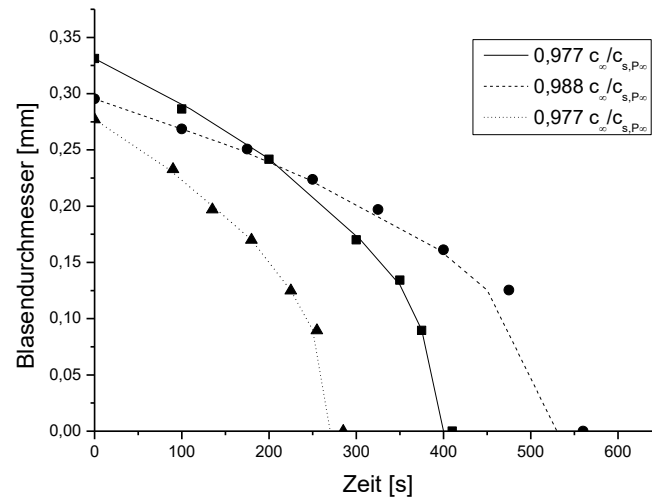


Abbildung 6-7: Vergleich der Messergebnisse mit dem Modell von Gogos für LLDPE + 1wt% PEG bei 188 °C

Außerdem wurde bereits in der vorliegenden Arbeit beschrieben, dass bei den mit LLDPE mit 1 wt.% PEG durchgeführten Versuchen nur vereinzelte Luftblasen zum Auswerten vorhanden waren. Spence zeigte in Experimenten, dass die Blasendiffusion deutlich langsamer voranschreitet, wenn sich eine Vielzahl von Luftblasen in unmittelbarer Umgebung (der einzelnen Luftblase) befinden. Die Ursache ist eine höhere Gassättigung der Schmelze (Spence, 1994). Im Umkehrschluss bedeutet das, dass vereinzelte Blasen schneller in die Polymerschmelze diffundieren, da die Sättigung in der Blasenumgebung niedriger ist.

6.4.4 Ergebnisse der Dichtemessungen

Die Dichtemessungen erfolgten zu unterschiedlichen Sinterzeiten und für verschiedene PEG-Konzentrationen bzw. Sinterluftdrücken. Die Ergebnisse der Dichtemessungen für das reine LLDPE und für das LLDPE + 0,2 wt.% PEG sind in Abbildung 6-8 als Funktion der Sinterzeit dargestellt. Es ist ein stetiger Anstieg der Dichte des LLDPEs ohne PEG von 0,913 g/cm³ für 13 min auf 0,938 g/cm³ bei 144 min zu erkennen. Die Dichte für das LLDPE + 0,2 wt.% PEG ist über den gesamten Sintervorgang konstant. Nach einer Sinterzeit von 144 min ist die Dichte des reinen LLDPEs auf demselben Niveau des LLDPEs + 0,2 wt.% PEG. Wie bereits erwähnt, benötigt das LLDPE 13 Minuten bei diesem Versuchsaufbau zum Aufschmelzen, weshalb die Messwerte erst ab dieser Zeit dargestellt sind.

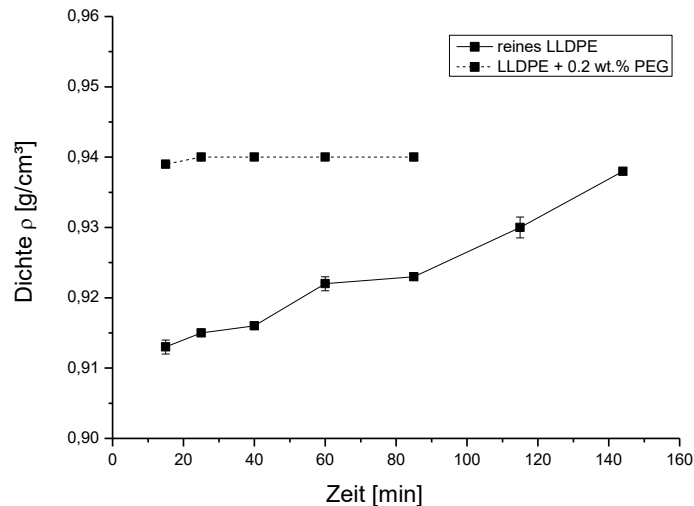


Abbildung 6-8: Dichte in Abhängigkeit der Zeit (188°C)

Abbildung 6-9 zeigt die Dichte in Abhängigkeit des PEG-Gehaltes bei einer Sinterzeit von 13 min. Der Effekt von PEG auf die Dichte ist sehr deutlich messbar. Sie steigt bereits bei geringem Massenanteil von 0,057 wt.% PEG auf 0,926 g/cm³ bzw. bei 0,1 wt.% PEG auf 0,927 g/cm³ an. Ab einem PEG-Gehalt von 0,2 wt.% hat die Dichte annähernd den maximalen Wert von 0,941 g/cm³ erreicht. Eine weitere Zugabe von PEG hat keine zusätzliche Auswirkung auf die Dichte. Es konnte keine zeitliche Veränderung der Dichte bei Proben mit einem Massenanteil von > 0,2 wt.% gemessen werden, weshalb nur die Dichte nach dem vollständigen Aufschmelzen (13 min) gezeigt wird. Der verdichtende Effekt des PEGs zeigt sich bereits direkt nach dem Aufschmelzen.

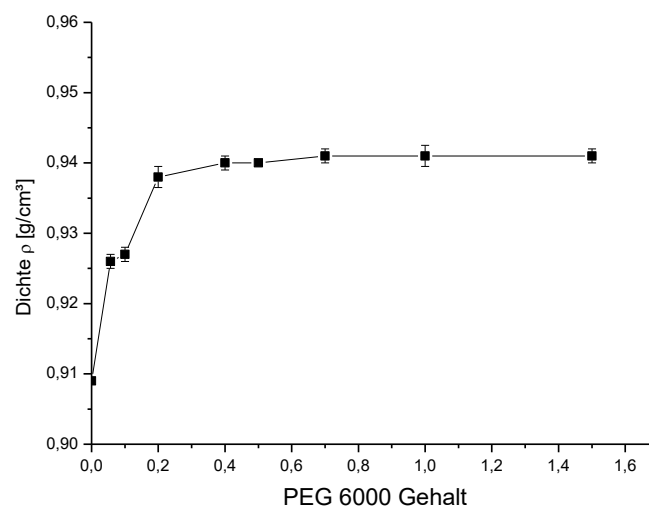


Abbildung 6-9: Dichte in Abhängigkeit des PEG Gehaltes (188 °C, 13 min)

Von den Probenschalen wurde direkt nach der Entnahme aus dem Ofen (13 min) mit dem wie in Kap. 6.4.1 beschriebenen Versuchsaufbau von oben ein Bild aufgenommen. In Abbildung 6-10 sind die Ergebnisse dargestellt. Die optische Betrachtung zeigt ebenfalls die Blasenabnahme mit zunehmendem PEG-Gehalt und bestätigt die Ergebnisse der Dichtemessungen.

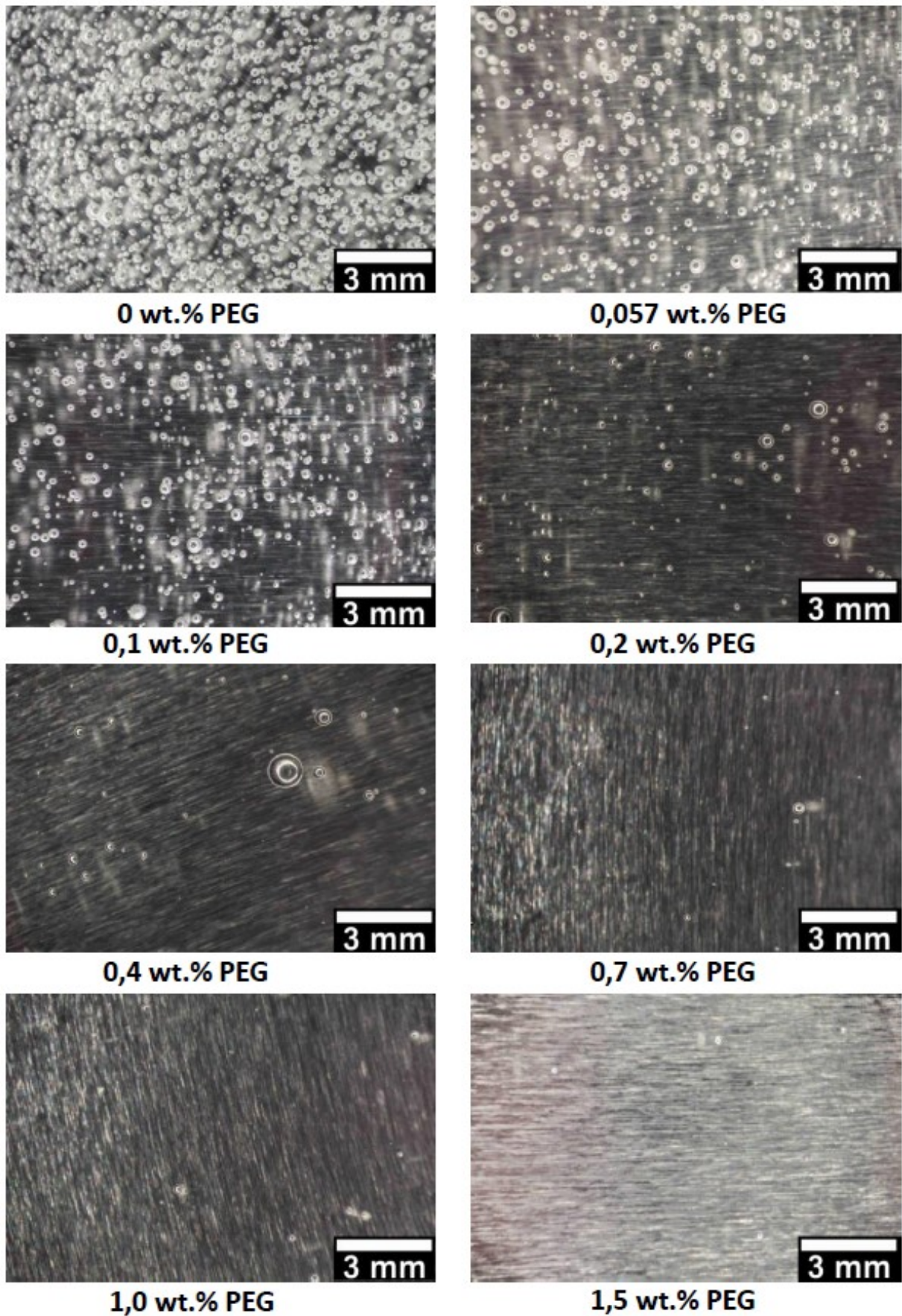


Abbildung 6-10: Gefüge der LLDPE Schmelze in Abhängigkeit des PEG-Gehalts nach 13 min

In Abbildung 6-11 ist die Dichte in Abhängigkeit des Sinterluftdrucks dargestellt. Das Absenken des Sinterluftdrucks unter den normalen Atmosphärenluftdruck lässt die Dichte sukzessive von $0,909 \text{ g/cm}^3$ auf Werte um $0,942 \text{ g/cm}^3$ steigen. Ab einem Sinterluftdruck von 700 mbar stellt sich ein Plateau für die Dichte ein, welches sich sogar um ca. $0,005 \text{ g/cm}^3$ über der Dichte des Datenblattes befindet. Dies ist jedoch auf den Herstellungsprozess zurückzuführen.

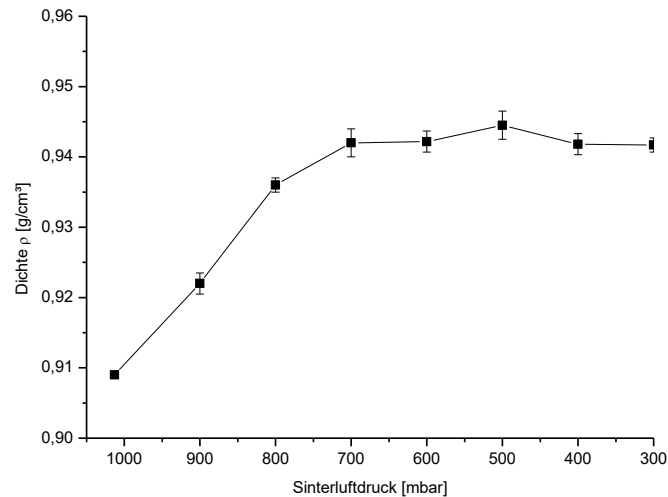


Abbildung 6-11: Dichte in Abhängigkeit des Sinterluftdrucks (188 °C, 13 min)

In Abbildung 6-12 sind die Gefügequerschnitte der Sinterproben in Abhängigkeit des Sinterluftdrucks dargestellt und zeigen die gleichen Ergebnisse wie die Dichtemessungen. Mit Abnahme des Sinterluftdrucks sinkt die Blasenanzahl und ab 700 mbar ist das Gefüge vollständig blasenfrei.

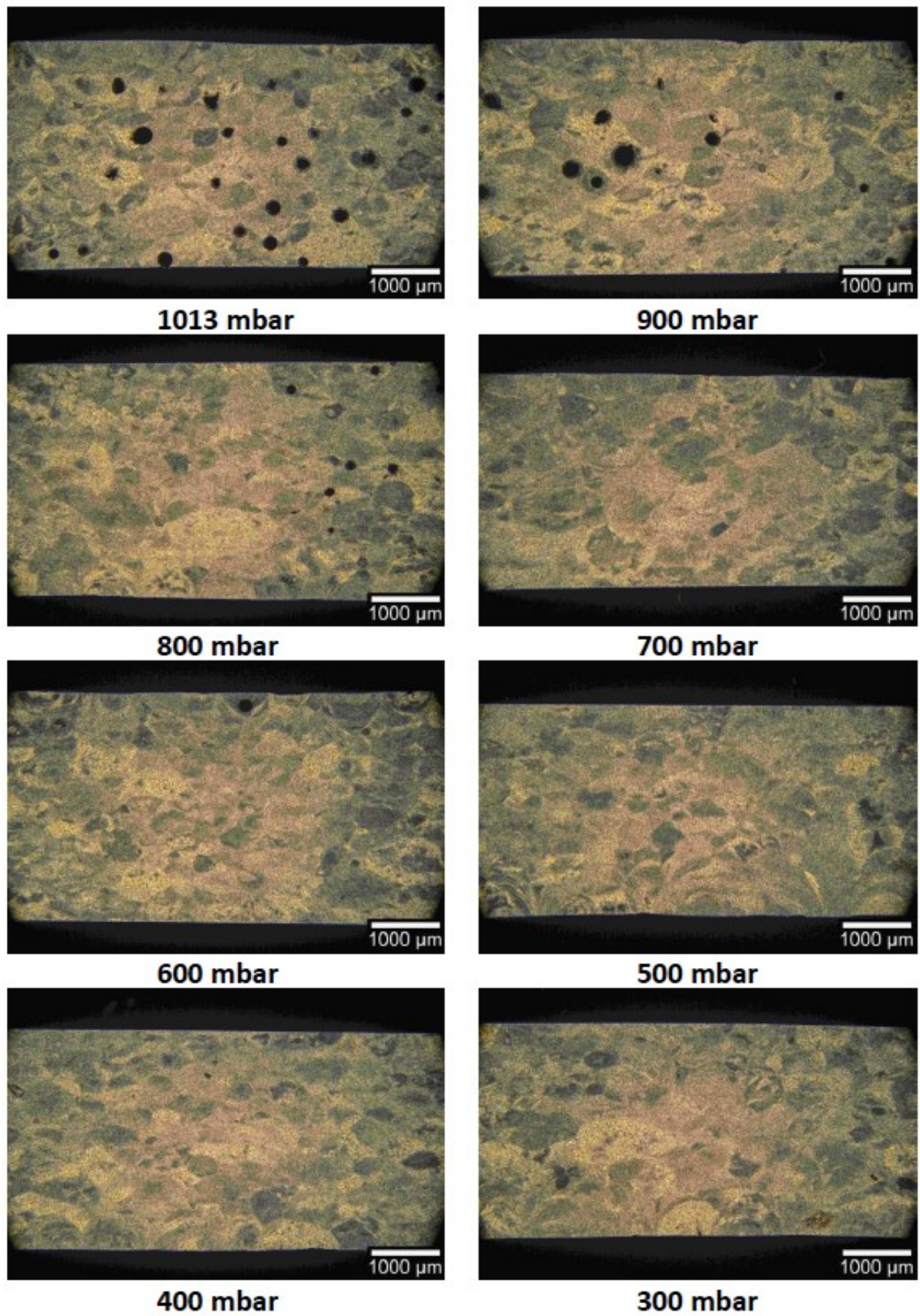


Abbildung 6-12: Probenquerschnitt in Abhängigkeit des Sinterdruck (13 min)

6.5 Zusammenfassung und Diskussion des Verdichtungsverhalten

Es konnte gezeigt werden, dass der Auftrieb nur zu einer sehr langsamen Bewegung der Gasblasen in der LLDPE-Schmelze ($0,8 \mu\text{m}/\text{min}$) führt. Der Rückgang der Porosität während des Rotationsformprozesses basiert daher nahezu ausschließlich auf der Diffusion der eingeschlossenen Luftblasen in die Polymerschmelze. Je größer die Blasenausgangsgröße ist, desto länger dauert dieser Vorgang. Es konnte in Blasendiffusionsversuchen gezeigt werden, dass zum Beispiel Luftblasen mit einem Blasendurchmesser von $0,210 \text{ mm}$ ca. 12 min und Luftblasen mit einem Blasendurchmesser von $0,277 \text{ mm}$ ca. 25 min benötigen, um komplett in das verwendete LLDPE zu diffundieren. Größere Luftblasen als diese haben daher nicht ausreichend Zeit, um in einem durchschnittlichen Rotationformzyklus, welcher maximal 20 bis 30 min andauert, vollständig aus dem Bauteil zu entweichen und werden daher als kritisch bezeichnet. Selbst Luftblasen mit einem Durchmesser von $0,277 \text{ mm}$ sind bereits kritisch, da in der Zykluszeit des Rotationsformprozesses die Zeit des Aufschmelzens bereits enthalten ist. Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Diffusionszeiten wurden ab dem Aufschmelzen gemessen, so dass für das verwendete LLDPE bei einer Sintertemperatur von 188°C der kritische Durchmesser etwa $0,2$ bis $0,25 \text{ mm}$ beträgt. Die Ergebnisse der Luftblasendiffusionsversuche für das reine LLDPE zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren für LLDPE (Kontopoulou, 1999; Spence, 1994) und nach Gogos (2004) beträgt der kritische Luftblasendurchmesser für ein standardmäßiges verwendetes LLDPE beim Rotationsformen ebenfalls etwa $0,2$ bis $0,25 \text{ mm}$. Die Experimente zeigten eine sehr hohe Übereinstimmung mit dem Modell von Gogos (siehe Gleichung (6.30)). Mit den berechneten Parametern für die Oberflächenspannung, dem Diffusionskoeffizienten und der Henry'schen Löslichkeitskonstante lassen sich Luftblasendiffusionszeiten für das verwendete LLDPE sehr genau berechnen.

Mit dem Modell von Gogos ließen sich auch die Ergebnisse der Luftblasendiffusion für die LLDPE-Schmelze mit 1 wt.% PEG berechnen. Jedoch musste dafür eine Anpassung der Gassättigung der Schmelze in der Blasenumgebung vorgenommen werden. Diese Erkenntnis deckt sich mit Experimenten von Spence (1994). Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die LLDPE-Schmelze mit 1 wt.% PEG in unmittelbarer Umgebung der Luftblase nicht vollständig gesättigt ist. Das Phänomen ist ebenfalls in der Literatur beschrieben (Gogos, 2004). Je mehr Luftblasen sich in unmittelbarer Umgebung befinden, desto gesättigter ist die Polymerschmelze und die Diffusionszeit steigt deutlich an. In den Experimenten der vorliegenden Arbeit war die Gassättigung der LLDPE-PEG-Schmelze nicht einheitlich. Das wurde in der Auswertung sichtbar, indem für jede einzelne Luftblase eine eigene Gassättigung anzunehmen und das Modell von Gogos (Gleichung (6.24)) anzupassen war (siehe Abbildung 6-7). Die Ursache dafür ist auf das PEG zurückzuführen. Die LLDPE-PEG-Schmelze ist bereits kurz nach dem Aufschmelzen (13 min), je nach PEG-Gehalt, nahezu blasenfrei. Das bedeutet, dass die Wirkung des PEGs bereits während des Aufschmelzvorgang stattfindet und somit den Anteil an eingeschlossenen Blasen bestimmt. Da das PEG in einer Trockenmischung dem LLDPE beigemischt wurde, variierte der PEG-Gehalt lokal und daraus resultierte ein unterschiedlicher lokaler Blasengehalt in der Schmelze. Die Diffusionszeit der vereinzelt verbliebenen Luftblasen wird von der Blasenanzahl und somit der Gassättigung der Schmelze in unmittelbarer Umgebung einer Blase bestimmt.

Die Untersuchungen hinsichtlich der Dichte zeigten ebenfalls interessante Ergebnisse. Wie zu erwarten steigt die Dichte bei reinem LLDPE mit fortschreitender Sinterzeit kontinuierlich an. Die Dichte erreicht nach 144 min mit $0,938 \text{ g/cm}^3$ ihr Maximum. Nach einer Sinterzeit von 20 bis 30 min (standardmäßiger Rotationsformzyklus) erreicht die Dichte einen Wert von $0,915 \text{ g/cm}^3$, und die Schmelze ist nach einer optischen Analyse nicht blasenfrei. Die Zugabe von PEG hat eine deutliche Wirkung auf die Dichte, denn mit steigender PEG-Konzentration steigt die Dichte und der Blasenanteil nimmt ab. Bereits die Zugabe von 0,2 wt.% lässt die Dichte auf den maximalen Wert von $\approx 0,94 \text{ g/cm}^3$ ansteigen. Überraschenderweise beeinflusst PEG bereits das Aufschmelzverhalten des LLDPEs, sodass keine Dichtezunahme mehr nach dem Aufschmelzen gemessen werden konnte. Dieser Effekt konnte bereits nach dem Aufschmelzen bei 13 Minuten gemessen werden, und es wurde ein höherer Wert der Dichte erreicht als bei reinen LLDPE nach 144 Minuten. Das bedeutet, dass die dichteerhöhende Wirkung bereits beim Aufschmelzvorgang einsetzt.

Das PEG schmilzt bei niedrigeren Temperaturen auf als das LLDPE und benetzt beim Aufschmelzen die LLDPE-Partikel. Dadurch wird die Luft aus den vorhandenen Poren herausgedrückt und der Luftanteil, der von der Schmelze eingeschlossen wird, ist geringer. Bei einer weiteren Zunahme der Temperatur im Aufschmelzvorgang steigt die Gaslöslichkeit bzw. die Sättigungskonzentration der Schmelze, was sich in dem Anstieg der Henry'schen Löslichkeitskonstante widerspiegelt (Gl. (6.38)). Als Folge des niedrigeren Luftanteils ist die Schmelze weniger gesättigt und die verbliebenen Blasen diffundieren schneller in die Schmelze. Diese Aussage wird durch die Ergebnisse der Untersuchungen mit reduziertem Sinterluftdruck und durch die Blasendiffusionsmessungen bestätigt.

Außerdem kann angenommen werden, dass die verbliebene Luft ebenfalls durch das aufgeschmolzene PEG diffundiert. Dies ist möglich, da das sehr niedrig viskose PEG eine Art Netzwerk zwischen den LLDPE-Partikeln bildet, durch welches die Luft entweichen kann. Leider wurde die Gaspermeation von aufgeschmolzenem PEG noch nicht untersucht. Jedoch gibt es Literaturstellen, die diese Annahme bekräftigen (Metz, 2003; Massey, 2003). PEG wird z. B. aufgrund seiner guten Gasdurchlässigkeit als Weichsegment in Blockcopolymer-Membranen verwendet und dient als kontinuierlicher „Kanal“ für den Gasdurchgang. Durch die Veränderung der PEG-Morphologie mittels des Hartsegments im Blockcopolymer kann die Gasdurchlässigkeit verändert bzw. eingestellt werden (Lin et al., 2004; Yoshino et al., 2000). In der vorliegenden Arbeit entfaltet PEG seine Wirkung im aufgeschmolzenen Zustand, was in der Membrananwendung nicht der Fall ist. Die Gasdurchlässigkeit ist im aufgeschmolzenen PEG noch um ein vielfaches größer, da die Viskosität deutlich niedriger und die innere Struktur ausschließlich amorph ist. Ein Gastransport findet immer nur durch die amorphen Bereiche statt (Lin et al., 2004).

Das Absenken des Sinterluftdrucks bewirkte ebenfalls einen Anstieg der Dichte und somit eine Abnahme des Blasengehalts. Bereits das Absenken auf 700 mbar lässt die Dichte von 0,91 (bei 1013 mbar) auf $\approx 0,94 \text{ g/cm}^3$ ansteigen und zeigte in der optischen Betrachtung blasenfreies Gefüge. Zeitgleich zu den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Sinterversuchen veröffentlichte Löhner et al. (2015) ähnliche Ergebnisse. Wie in der vorliegenden Arbeit wurden von Löhner et al. Sinterexperimente in Aluminiumprobeschalen durchgeführt, um die Auswirkung eines abgesenkten Sinterluftdrucks auf den Blasengehalt zu untersuchen. Die Ergebnisse zeigten ebenfalls blasenfreies Gefüge ab einem Sinterluftdruck von 800 bis 700 mbar. Die Arbeitsgruppe verwendete für die Experimente ein MDPE (Lupolen 4021 RM Powder) und eine ähnliche experimentelle Verfahrensweise (siehe Abbildung 6-4). Die

Ergebnisse stimmen mit denen in der vorliegenden Arbeit überein. In der Veröffentlichung von Löhner et al. (2015) wird die Reduktion des Blasenanteils mit dem Boyle-Mariotteschem Gasgesetz begründet, welches wie folgt lautet:

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 \quad (6.41)$$

Dies kann jedoch nicht die alleinige Ursache sein, denn die hauptsächliche Wirkung wird durch die untersättigte Polymerschmelze hervorgerufen und der Boyle-Mariotte-Zusammenhang trägt nur unterstützend dazu bei. Betrachtet man ausschließlich den Boyle-Mariotte-Zusammenhang und erhöht am Ende des Versuchs den Sinterluftdruck von 700–800 mbar wieder auf den Atmosphärenluftdruck, sinkt das Blasenvolumen lediglich um 20 % bzw. 30 %. Das würde bedeuten, dass die eingeschlossenen Luftblasen in den Probenquerschnitten immer noch sichtbar sein müssten und die Dichte bei einem weiteren Absenken des Sinterluftdruckes kontinuierlich zunehmen müsste. Jedoch konnte in der vorliegenden Arbeit optisch gezeigt werden, dass die Probenquerschnitte spätestens ab einem Sinterluftdruck von 700 mbar blasenfrei sind. Unterstützt wird diese Aussage durch die gemessene Dichte, welche ab einem Absenken des Sinterluftdrucks auf 700 mbar ihren endgültigen Plateauwert erreicht hat. Deshalb zeigen die berechnete Porosität und die gemessene Porosität für Sinterluftdrücke von 900 mbar und 700 mbar in der Publikation von Löhner et. al. durchaus deutliche Unterschiede.

Die Löslichkeit eines Gases in den amorphen Bereichen eines Polymers ist vom Umgebungsdruck, der Temperatur, der Struktur des Gases und des Polymers abhängig und wird durch die Sättigungskonzentration begrenzt. Mit steigender Temperatur und steigendem Druck erhöht sich die Sättigungskonzentration. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit der Sinterluftdruck vor dem Aufschmelzen abgesenkt (siehe Kap. 6.4.1), um eine untersättigte LLDPE-Schmelze zu erzeugen, und somit die Gasdiffusion aus den Luftblasen in die Schmelze beim Anheben zurück auf den Umgebungsluftdruck zu beschleunigen.

Mit dem Henry'schen Lösungsgesetz (Gl. (6.38)) und Gl. (6.39) lässt sich für einen Sinterluftdruck von 700 mbar bei $T = 188^\circ\text{C}$ eine Sättigungskonzentrationen von $c_s = 0,076 \text{ kg/m}^3$ für das verwendete LLDPE und Luft berechnen. Somit ergibt sich für die LLDPE-Schmelze beim Anheben des Sinterluftdrucks von 700 mbar zurück auf Atmosphärenluftdruck (Sättigungskonzentration bei 1013 mbar $c_{s,p_\infty} = 0,11 \text{ kg/m}^3$) eine Sättigung von nur 69 %. Es sei an der Stelle jedoch explizit darauf hingewiesen, dass der Diffusionsprozess ein zeitabhängiger Prozess ist und die Sinterzeit nicht ausreicht um ein Gleichgewicht herzustellen, und die tatsächliche von der theoretischen Sättigung abweichen kann.

Nichtsdestotrotz befindet sich die Sättigung in dieser Größenordnung, da selbst die Sättigungskonzentration für 125°C (Schmelztemperatur) bei Atmosphärenluftdruck (1013 mbar) bei $0,072 \text{ kg/m}^3$ liegt und somit geringer als die Sättigungskonzentration für 700 mbar bei $T = 188^\circ\text{C}$ ist. Mit dem Modell von Gogos (Gl. 6.28) kann selbst für eine höhere Sättigung von 80 % eine Diffusionszeit von nur 4 s berechnet werden, die benötigt wird, damit sich eine Luftblase mit dem Durchmesser von 3 mm komplett auflöst. Die gewählte Luftblase in diesem Beispiel ist sogar um das ca. 10-fache größer, als die Blasen, die in den Untersuchungen beobachtet wurden, und soll den entscheidenden Einfluss des Sättigungsgrades hervorheben. Diese Zeitspanne entspricht auch den Beobachtungen durch die Glasscheibe des Vakuumofens, dass der Effekt „sofort“ einsetzt beim Anheben des Sinterluftdrucks zurück auf Atmosphärenluftdruck und bekräftigt die Aussage, dass der Blasengehalt bzw. die Gasdiffusion insbesondere durch den Gassättigungsgrad der Schmelze bestimmt wird.

7 Bestimmung der mechanischen Kennwerte

In einer gesättigten Schmelze wird die Gasdiffusion ausschließlich durch die Druckdifferenz zwischen der Blase und der umgebenen Schmelze vorangetrieben, welche durch die Oberflächenspannung erzeugt wird (Gl. 6.15). Der Vorgang ist verhältnismäßig langsam, weil die Druckerhöhung (ca. 250 N/m^2) innerhalb der Luftblase aufgrund der Oberflächenspannung nur minimal größer ist als der normale Atmosphärendruck (10^5 N/m^2). In Kap. 6 wurde gezeigt, dass eine nur minimal untersättigte Schmelze die Gasdiffusion bereits signifikant beschleunigt. Deshalb wurde in diesem Kapitel gezielt eine untersättigte Polymerschmelze erzeugt, um die Gasdiffusion zu beschleunigen und die daraus resultierende Veränderung des Blasengehalts und dessen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. Die untersättigte Polymerschmelze wurde durch Absenken des Umgebungsdrucks vor dem Aufschmelzvorgang erzeugt, womit die Sättigungskonzentration fällt (siehe Gl. 6.7). Außerdem wurde im vorherigen Kapitel der positive Effekt von PEG erläutert. Deshalb soll in diesem Kapitel untersucht werden, inwieweit sich die Additivierung mittels PEG auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt. Die Herstellungsparameter

- Zeit,
- Sinterluftdruck und
- Zugabe von Polyethylenglykol 6000

wurden hinsichtlich ihrer Auswirkung auf Zug-, Schlagzähigkeits-, Biegeeigenschaften und Dichte untersucht. Damit die mechanischen Kennwerte bestimmt werden können, müssen geeignete Prüfkörpergeometrien hergestellt werden. Aus diesem Grund wurde in diesem Kapitel u. a. ein Verfahren zur Herstellung von gesinterten LLDPE-Platten entwickelt. Außerdem wurden im Rotationsformverfahren Prüfkörper mit unterschiedlichem PEG-Gehalt hergestellt und ebenfalls hinsichtlich der Zug-, der Schlagzähigkeitseigenschaften und der Dichte untersucht. Abschließend werden die Ergebnisse zusammengefasst und ausführlich diskutiert. In Kapitel 2.5 wurde bereits der Ansatz von Kulikov erwähnt, der die Verwendung von pyrogener Kieselsäure („Silica“) mit dem Ziel einer Verstärkung der Korngrenzen beinhaltet. Im Zuge dessen wird ebenfalls eine Probenreihe untersucht, die Aerosil enthält.

7.1 Versuchsdurchführung

7.1.1 Probenherstellung

Das LLDPE wurde bei allen Sinter- und Rotationsformversuchen im Anlieferungszustand verwendet. Es wurde weder gemahlen noch getrocknet, da PE hinsichtlich der Aufnahme von Feuchtigkeit nicht problematisch ist. Außerdem konnten Crawford und Scott in ihren Heizplattenexperimenten zeigen, dass keine Veränderung bzgl. Porenbildung beim Vortrocknen im Vakuumofen stattfindet (Crawford et al., 1987).

Eine Reduzierung des Sinterluftdrucks ließ sich mit der in dieser Arbeit verwendeten Labor-Rotationsformapparaturnicht umsetzen. Aus diesem Grund wurden die Versuchskörper mittels eines Sinterverfahrens im Labormaßstab hergestellt, welches dem Rotationsformen möglichst ähnlich war. Aus dem Gesichtspunkt anschließender mechanischer Prüfungen

sollten diese möglichst planparallel sein. Chaudhary et al. zeigten, dass „hot plate“-Experimente als Simulation des Schmelzens und Verdichtens geeignet sind (Chaudhary et al., 2001).

7.1.1.1 Sintern

Alle Sinterversuche wurden im Vakuumofen VT 5042 EKP von HERAEUS (heute THERMO FISHER SCIENTIFIC) durchgeführt. Die Innenkammer hat die Abmaße 37 x 34,5 x 41,5 cm und verfügt über 2 beheizbare Einschubböden (mit einer Nenntemperatur von 400 °C), wodurch die Erwärmung des Pulvers hauptsächlich über Wärmeleitung und nur im geringen Maße durch Konvektion oder Wärmestrahlung erfolgte. Insofern ähnelt das Aufheizen des Pulvers in diesem plattenbeheizten Ofen dem Aufheizen in einem Rotationsformwerkzeug. Die Sinterversuche wurden ausschließlich auf dem unteren Einschubboden durchgeführt. Es wurden beide Einschubböden beheizt und die Temperaturabweichung betrug +/- 4 °C.

Für jeden Versuchsparameter wurden drei Platten wie folgt hergestellt:

1. Es werden zwei Aluminiumplatten mit einer PTFE-Glasgewebe-Folie belegt. Eine der beiden Platten wird in den bereits auf Sintertemperatur vorgeheizten Ofen platziert.
2. Auf die untere bedeckte Aluminiumplatte werden mit Hilfe eines Gefäßes volumetrisch ca. 159 g des LLDPE-Pulvers geschüttet und mittels eines Rakels und Abstandshalter (Dicke = 8,6 mm) durch eine schiebende und ziehende Bewegung auf eine möglichst eckige Fläche verteilt. Die Fläche ist ca. 190 x 235 mm groß und die Schütthöhe beträgt ca. 8,6 mm.
3. Die Längsseite wird durch einen mittigen Graben halbiert. Die infolgedessen lokal vergrößerte Schütthöhe wird nachkorrigiert.
4. Es werden zwei Aluminiumabstandshalter mit einer Höhe von 3,85 mm senkrecht zum Graben mit einem Innenabstand von 250 mm an den Stirnseiten der Aufschüttung platziert (Abbildung 7-1 links).
5. Der gesamte Verbund wird auf den unteren Einschubboden des Ofens gelegt. Die Ausrichtung der Abstandshalter erfolgt entweder parallel oder senkrecht.
6. Nach Ablauf der Sinterzeit wird der Verbund aus dem Ofen genommen und mittig auf einem Ofenrost platziert (Abbildung 7-1 rechts).
7. Sofort im Anschluss wird die Schmelze mit der zweiten PTFE-Folien beschichteten Aluminiumplatte bedeckt. Die Platte steht dabei ca. 1 mm über den Abstandshaltern, da die Schmelze eine leicht konvexe Form angenommen hat.
8. Der ganze Verbund kühlt ohne eine zusätzliche äußere Kühlung bis auf 40 °C ab und die gesinterte Platte wird entnommen.

Dieses Verfahren ergab sich aus einer Vielzahl von Vorversuchen, um planparallele gesinterte Polymerplatten mit einer endgültigen Höhe von 3,5 bis 4,0 mm herzustellen. Zudem galten die Anforderungen, dass die Platten möglichst scherfrei hergestellt werden und mindestens 162 mm lange Streifen entnommen werden können, ohne den Randbereich (15 mm) zu verwenden.



Abbildung 7-1: Sinterplattenherstellung

Der Ausgangspunkt für die Entwicklung dieses Herstellungsverfahrens entstammt der Verwendung eines fachgebietsinternen Verfahrens, welches die Verwendung von zwei vorgeheizten Messingplatten beinhaltete. Da die Messingplatten eindeutig viel zu schwer waren, um scherarme Probestplatten herzustellen, fiel die Wahl auf wesentlich leichtere Aluminiumplatten. Die Verwendung einer nicht vorgeheizten Platte ermöglichte die Reproduzierbarkeit des Verfahrens, da eine sorgfältige Erzeugung der Pulveraufschüttung möglich ist. Außerdem entspricht das dem Rotationsformen, bei dem die Formwerkzeuge zu Beginn des Prozesses ebenfalls kalt sind. Grundsätzlich kann auf die Deckplatte nicht verzichtet werden, da die Schmelze eine leicht konvexe Oberfläche ausbildete. Zudem bewirkte die ebenfalls erwärmte obere Platte wesentlich gleichmäßigere Abkühlbedingungen und verhinderte somit teilweise stark auftretende verzogene Sinterplatten, welche ungünstig für die Probekörper waren. Glatte und defektfreie Oberflächen beim Sintern unter Umgebungsdruck wurden erst durch das Einbringen eines Grabens in die Pulverschüttung und das Auflegen der oberen Aluminiumplatte nach dem Herausnehmen des Verbundes aus dem Ofen erzielt und deshalb für alle Versuchsreihen übernommen. Eine senkrechte bzw. parallele Anordnung sollte eventuelle Temperaturgradienten im Ofen sichtbar machen. Es kann vorweg genommen werden, dass dies nicht der Fall war.

Die Schmelze sollte mindesten 60 Sekunden vor dem Ende des Sintervorgangs eine komplett glatte Oberfläche besitzen. Als Folge der kalten Aluminiumplatte und der verwendeten Schütthöhe ergab sich eine minimale Sinterzeit von 17 Minuten. Der rein konvektive Abkühlvorgang verhindert den Verzug der LLDPE-Platten komplett. Ein Abkühlvorgang von zum Beispiel 180 °C auf 40 °C dauert in diesem Fall 80 Minuten. Durch das Aufzeichnen der Temperatur beim Abkühlen konnte ein reproduzierbarer Abkühlvorgang nachgewiesen werden. Die Verwendung von PTFE-Folie wurde aus einem fachgebietsinternen Verfahren übernommen, da es auf einfache Art und Weise das Anhaften der LLDPE-Schmelze verhinderte und ein simples Ablösen der Platten erlaubte. Nach Bellehumeur et al. ist PTFE als Sinteruntergrund für Sinterexperimente geeignet (Bellehumeur et al., 1998) und nach Crawford und Kearns (2012) kann PTFE technisch als dauerhafte Entformungsschicht in Rotationsformwerkzeugen verwendet werden.

Nach dem Herstellen der Platten mussten diese in geeignete Prüfkörpergeometrien gebracht werden. Dafür wurden die Platten durch Wasserstrahlschneiden in 10 mm breite Streifen geschnitten. Es wurde dabei darauf geachtet, dass kein Prüfkörper aus dem Randbereich entnommen wurde. Die herausgetrennten Streifen wurden anschließend auf 170 mm für die

Zugversuche und auf 80 mm Länge für die Dichtemessungen, Biege- und Kerbschlagbiegeversuche gekürzt.

Ziel der Experimente war es, den Einfluss der Sinterzeit, des Sinterluftdrucks und die Additivzugabe von PEG zu untersuchen. Der Einfluss von thermo-oxidativer Degradation sollte die Ergebnisse möglichst wenig beeinflussen. Nach (Kelly, 1981) kann selbst ein nur kurz (2 Minuten) stattfindender thermo-oxidativer Abbau die Schlagzähigkeit beim Rotationsformen rapide um bis zu 75 % senken. Trotzdem wurde eine möglichst hohe Sintertemperatur angestrebt, um die optimalen mechanischen Eigenschaften zu erhalten. Aus diesem Grund wurden Vorversuche bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Als Sintertemperatur wurde 180 °C gewählt, weil die Proben nach 60 min keine Anzeichen von messbarer thermo-oxidativer Degradation im IR-Spektrum zeigten (Abbildung 7-2). Zum Vergleich ist das IR-Spektrum einer Probe abgebildet, die 60 min bei 200 °C gesintert wurde. Es sind ganz deutlich die zusätzlichen Absorptionsbanden zu erkennen, insbesondere die Carbonylgruppen bei 1715–1720 cm^{-1} .

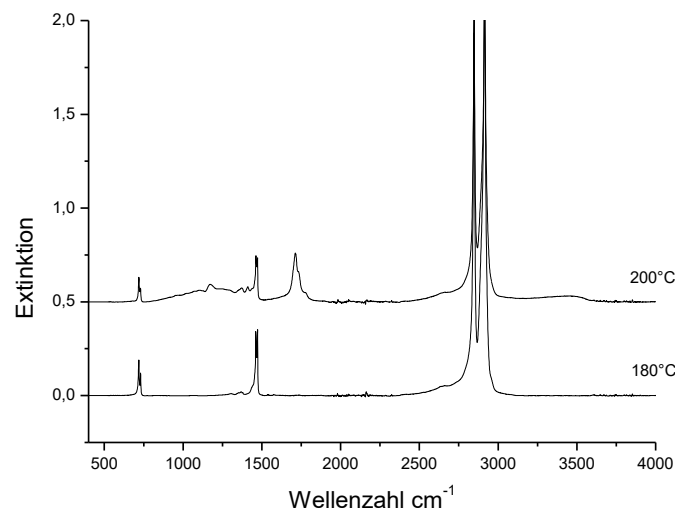


Abbildung 7-2: IR-Spektrum LLDPE nach 60 min bei 200 °C (oben) und 180 °C (unten)

Es wurden folgende Herstellungsparameter bei der Probenerzeugung bei einer Sintertemperatur von 180 °C variiert:

- Sinterluftdruck: 400, 500, 600, 700, 800, 900 und 1013 mbar,
- Sinterzeit: 17, 30, 45 und 60 min und
- Additivzugabe: 0.25, 0.5, 1 wt.% PEG und 1 wt.% (9 : 1) PEG 6000 + Aerosil

Versuche mit reduziertem Sinterluftdruck

Für die Messreihen mit reduziertem Sinterluftdruck wurde die an den Vakuumtrockenofen angeschlossene Drehschiebervakuumpumpe Trivac E/D 2,5 der Firma OERLICON LEYBOLD VACUUM GmbH verwendet. Der Sinterluftdruck sinkt innerhalb von 20 s vom Atmosphärendruck (1013 mbar) auf 700 mbar bzw. nach < 60 s auf 400 mbar ab. Somit wurde der gewählte Sinterluftdruck immer vor dem Aufschmelzen des Pulvers erreicht. Während des Sintervorgangs wird der Sinterluftdruck dauerhaft kontrolliert und gegebenenfalls nachgeregelt. Der Sinterluftdruck wurde 1 Minute vor dem Herausnehmen der Probenplatte wieder

auf Atmosphärenluftdruck angehoben. Das entsprach bei allen Messungen mit reduziertem Sinterluftdruck einer Sinterzeit von 16 Minuten, da für diese Versuche eine komplett aufgeschmolzene Schmelze ausreichend war. Die Verfahrensweise wurde in Abschnitt 6.4.1 genauer erläutert und unterscheidet sich bei der Plattenherstellung nur durch eine längere Sinterzeit (17 min) und einer niedrigeren Sintertemperatur (180 °C). Weiterführende Messungen bei längeren Sinterzeiten waren nicht notwendig. Die Vorversuche zeigten, dass der Effekt auf die eingeschlossenen Luftblasen beim „Fluten“ sofort stattfindet und nach ca. 2 bis 5 Sekunden abgeschlossen ist. Dies konnte durch die Glasscheibe des Vakuumtrockenofens beobachtet werden.

Additivzugabe

Für die Messereihen mit Additivzugabe wird das LLDPE-Pulver mit PEG bzw. PEG + Aerosil versetzt. Dafür wird das PEG manuell gemörst und anschließend mit einem Sieb der Maschenweite 0,1 mm einheitlich gesiebt. Anschließend wurde die jeweilige Materialzusammensetzung (1 wt.%, 0,5 wt.%, bzw. 0,25 wt.%) für 1 kg in einen 2,5 l fassendes PP-Gefäß gegeben und das PEG untergerührt. Um eine möglichst gleichmäßige Durchmischung zu erhalten, wurde das Gefäß geschlossen und 5 min geschüttelt und gewendet. Es handelt sich demnach um eine ohne großen Aufwand herstellbare Trockenmischung.

Für die Aerosil-Versuchsreihe muss das PEG zuerst aufgeschmolzen werden, da sich das Aerosil im Trockenmischprozess nicht gleichmäßig verteilen ließ. Aerosil wurde in der geforderten Menge in das aufgeschmolzene PEG eingerührt und wieder abgekühlt. Im Anschluss wurde die erstarrte Masse wieder gemörst und mit derselben Siebgröße (0,1 mm) gesiebt und ebenfalls in der Menge von 1 kg trocken gemischt. Es sei darauf hingewiesen, dass die ursprüngliche äußerst kleine Partikelgröße des Aerosils bei diesem Vorgang verloren geht.

Vorwegnehmend sei erwähnt, dass die rotationsgeformten, aber auch die gesinterten Proben, keinen messbaren Gradienten bezüglich des PEG-Gehalts mit der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Methode zeigten. Selbst die gesinterten Platten zeigten auf der Oberseite die charakteristischen IR-Banden für PEG. Das PEG verteilte sich komplett gleichmäßig in allen Proben und konnte auf der Ober- und Unterseite nachgewiesen werden, ohne dass jedoch ein genauer PEG-Gehalt bestimmt werden konnte (siehe Kapitel 3.2.2).

7.1.1.2 Rotationsformen

Alle Proben wurden in der eigens entwickelten uniaxialen Rotationsformanlage im Labormaßstab hergestellt. Das Werkzeug wurde mit jeweils 160 g LLDPE-Pulver bzw. der jeweiligen Trockenmischung aus LLDPE-Pulver (PEG, Aerosil) bei Raumtemperatur befüllt, verschlossen und in den Ofen eingesetzt. Die Rotationsgeschwindigkeit war bei allen Versuchen 12 Umdrehung pro Minute. Der Ofen wurde eingeschaltet und es wurde auf 210 °C geheizt. Mit Erreichen der Solltemperatur wird die Heizung ausgeschaltet und die Ofentür blieb für weitere 5 min geschlossen. Im Anschluss wurde die Ofentür geöffnet, sodass das Werkzeug bei fortgeführter Rotation ohne erzwungene Konvektion abkühlte.

Vorversuche zeigten, dass höhere Ofentemperaturen als 210 °C und längere anschließende Sinterzeiten als 10 min nicht geprüft werden konnten, da die Proben schon zu stark degradierten und stark an der Werkzeugwand hafteten. Jedoch wurde eine hohe Sintertemperatur angestrebt, um die bestmöglichen mechanischen Eigenschaften zu erzielen, ohne dass ein thermo-oxidativer Abbau einsetzt. Als Sinterzeit wurden 5 min gewählt, da kürzere Sinterzei-

ten zu unebenen Oberflächen an der Innenseite der Rotationsformkörper führten und diese zu ungenauen Messergebnissen führten. Bei den Rotationsformversuchen stand die Additivierung im Vordergrund. Aus diesem Grund wurde der PEG-Anteil bzw. PEG + Aerosil-Anteil variiert. Die Trockenmischungen (0 wt.%, 0,2 wt.%, 0,4 wt.%, 0,7 wt.% und 0,2 wt.%(9:1) PEG + Aerosil) wurden genau wie bei den Sinterplatten erzeugt. Die Probenstreifen wurden mit einer Bandsäge aus dem Rotationsformkörper geschnitten, da die Prüfkörper nicht in die Vorrichtung zum Wasserstrahlschneiden eingespannt werden konnten.

7.2 Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Dichte-, Zugversuchs-, Schlagzähigkeits- und Biegemessungen dargestellt. Außerdem werden mit mikroskopischen Aufnahmen der Probenquerschnitte die Ergebnisse der Dichtemessungen unterstützend veranschaulicht.

7.2.1 Dichtemessungen

Die Dichtemessungen erlauben es, Rückschlüsse auf den Luftblasengehalt und somit auf die Porosität der hergestellten Proben zu ziehen. Die Werte der Dichte der rotationsgeformten Proben können nicht mit den Werten der gesinterten Proben verglichen werden, da deren Kristallisationsgrade sich auf Grund der unterschiedlichen Temperaturprofile bei der Herstellung unterscheiden. Mit der DSC wurden minimal unterschiedliche Schmelzenthalpien ΔH gemessen. Mit Gleichung (7.1) kann für die rotationsgeformten Prüfkörper ein Kristallinitätsgrad x_c von 48,6 % und für die gesinterten Prüfkörper von 49,2 % berechnet werden.

$$x_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \times 100 \quad (7.1)$$

Die DSC-Messungen sind dem Anhang (Abbildung 10-1) beigelegt. Als approximierter Schmelzenthalpie ΔH_0 für hundertprozentig kristallines LLDPE wurde nach van Krevelen (1997) ein Wert von 293 J/g angenommen. Abbildung 7-3 zeigt den Verlauf der Probendichte in Abhängigkeit des Sinterluftdrucks. Das Absenken des Sinterluftdrucks unter den normalen Atmosphärenluftdruck lässt die Dichte sukzessive von $0,9141 \text{ g/cm}^3$ auf Werte um $0,9410 \text{ g/cm}^3$ steigen. Mathematisch sind das lediglich 3 Prozent, jedoch ist dies gleichbedeutend mit einer enormen Reduzierung der Porosität. Ab einem Sinterluftdruck von 700 mbar stellt sich ein Plateau für die Dichte ein, welches mit den Versuchen in Kapitel 6.4 übereinstimmt.

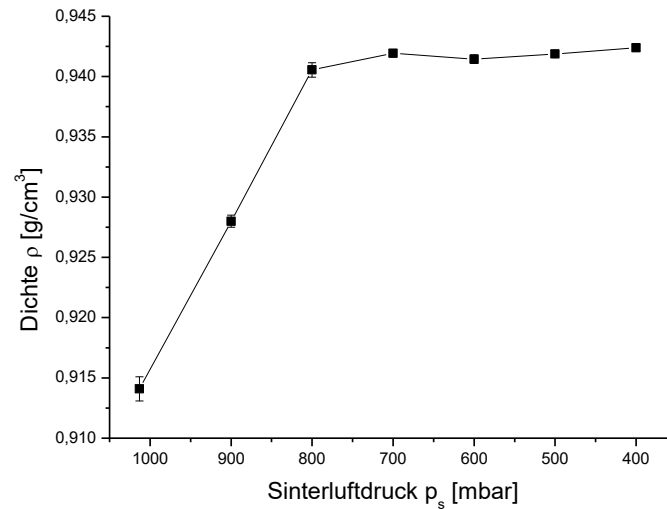


Abbildung 7-3: Mittlere Probendichte in Abhängigkeit vom Sinterluftdruck bei 180°C und einer Sinterzeit von 17 min (reines LLDPE)

In Abbildung 7-4 ist die Probendichte in Abhängigkeit der Sinterzeit bei 17, 30, 45 und 60 min abgebildet. Die Probendichte zeigt eine deutliche Korrelation mit der Sinterzeit und steigt von 0,9141 g/cm^3 auf 0,9344 g/cm^3 an. Auffällig ist, dass die Dichte selbst nach 60 minütiger Sinterzeit nicht den Plateauwert (0,9410 g/cm^3) aus Abbildung 7-3 erreicht. Es konnten immer noch Luftblasen bei einer optischen Analyse der Platten erkannt werden.

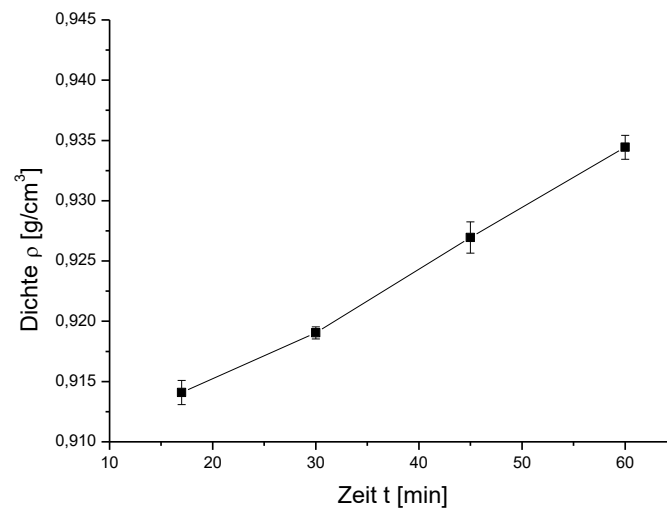


Abbildung 7-4: Mittlere Probendichte in Abhängigkeit der Sinterzeit bei 180°C (reines LLDPE, Normaldruck)

Wie in Kapitel 6 im Labormaßstab gezeigt, erhöht die Zugabe von PEG die Dichte. Derselbe Effekt tritt für die Sinterplatten (Abbildung 7-5) und die im Rotationsformverfahren hergestellten Probekörper (Abbildung 7-6) auf. Bereits ein PEG-Anteil 0,25 wt.% reicht aus, um die Dichte von 0,9141 g/cm^3 auf 0,9423 g/cm^3 anzuheben. Das entspricht derselben Größenordnung, welche für die Proben mit reduziertem Sinterluftdruck (≤ 800 mbar) gemessen wurde. Die Dichte nimmt ebenfalls um 3 % zu.

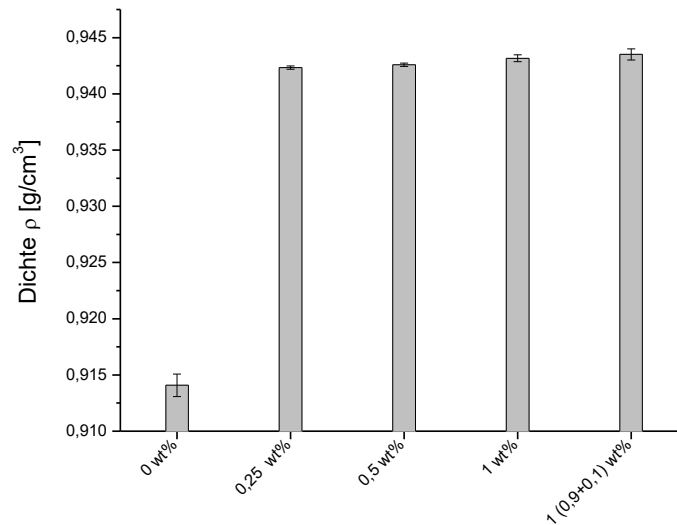


Abbildung 7-5: Mittlere Probendichte in Abhängigkeit des PEG 6000-Gehalt (letzte Säule PEG-Aerosil 9:1) bei 180°C und einer Sinterzeit von 17 min (gesintert)

Für die rotationsgeformten Prüfkörper lässt sich der gleiche Effekt messen. Bereits ab 0,2 wt.% PEG-Anteil steigt die Dichte von $0,914 \text{ g/cm}^3$ auf $0,933 \text{ g/cm}^3$ an, was eine Erhöhung von ungefähr 2 % darstellt (Abbildung 7-6). Die Dichte steigt nicht auf dasselbe Niveau der Sinterproben an, da diese einen höheren Kristallisationsgrad aufgrund der langsameren Abkühlgeschwindigkeit besitzen. Alle Proben, die PEG enthalten, sind nach einer optischen Analyse komplett blasenfrei (Abbildung 7-7).

In den Messergebnissen der Abbildung 7-5 und Abbildung 7-6 sind zusätzlich die Ergebnisse der Aerosil-Zugabe als letzte Säule dargestellt. Man erkennt, dass keine Unterschiede zwischen dem PEG und dem PEG-Aerosil-Gemisch für Proben mit gleichem Gewichtsanteil existierten.

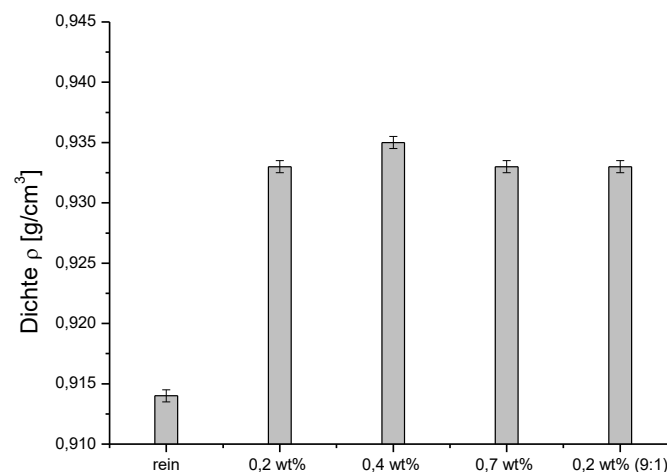


Abbildung 7-6: Mittlere Probendichte in Abhängigkeit des PEG 6000-Gehalt (letzte Säule PEG-Aerosil 9:1); (rotationsgeformt)

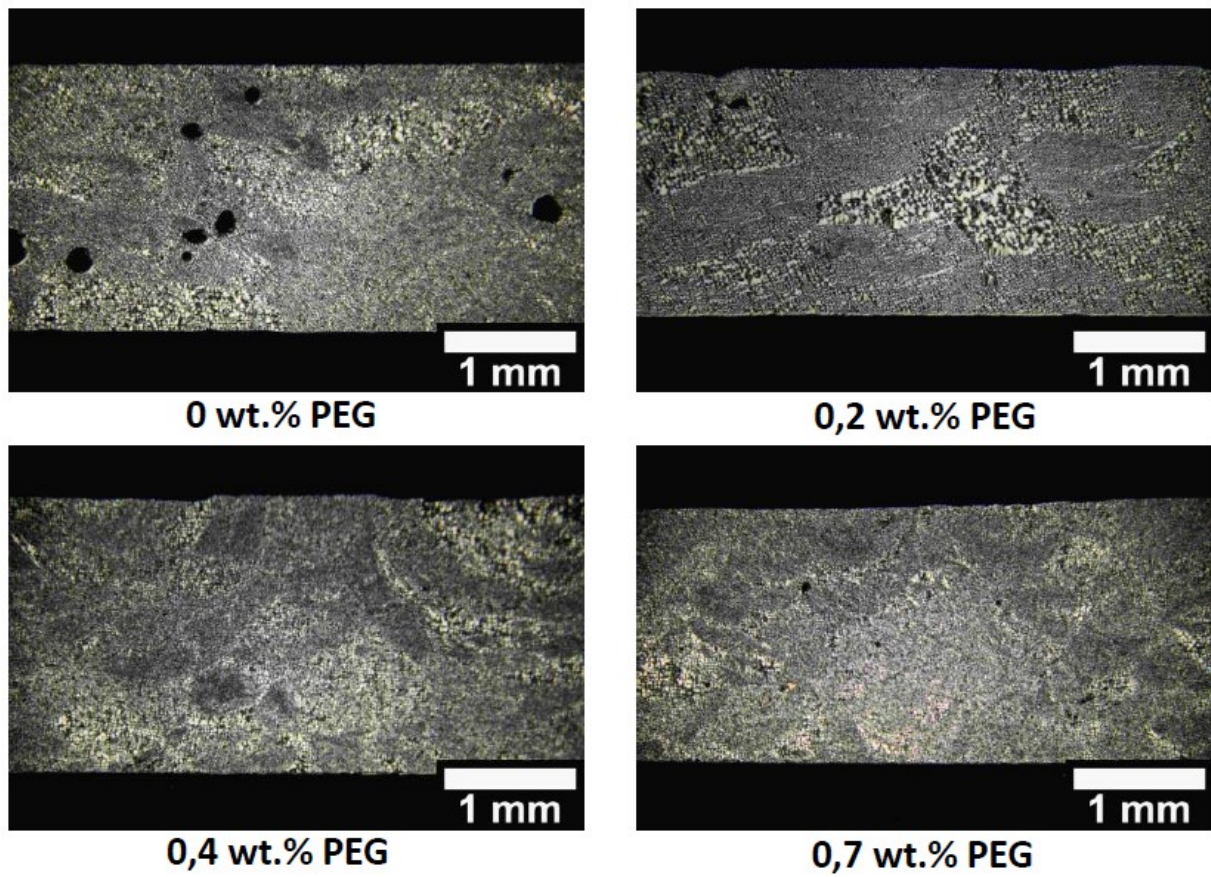


Abbildung 7-7: Gefügequerschnitt der rotationsgeformten Prüfkörper in Abhängigkeit des PEG-Gehalts

7.2.2 Zugversuche

In den folgenden Abbildungen werden die wichtigsten Ergebnisse der Zugversuche dargestellt, die mit den in Tabelle 7-1 aufgelisteten Prüfparametern durchgeführt wurden.

Tabelle 7-1: Prüfparameter des Zugversuchs

Parameter	Gewählte Einstellung
Anfangsabstand der Klemmen	Prüfkörpergeometrie Streifen: mit 170 mm Länge (Sinterplatten); mit 80 mm (Rotationsformkörper)
Anfangsmesslänge L_0	50 mm (Sinterplatten); 28 mm (Rotationsformkörper)
Vorkraft	6 N
Prüfgeschwindigkeit für Zugmodul E_t	1 mm/min
Prüfgeschwindigkeit	50 mm/min

Alle durchgeführten Messungen zeigten einen typischen Spannungs-Dehnungsverlauf für einen verformbaren Thermoplasten. Dies bedeutet, sie zeigen eine deutliche Streckgrenze mit entsprechender Streckspannung und Streckdehnung. Die Bruchdehnung wurde nominell über den Klemmenabstand ermittelt, da eine Dehnung außerhalb des Extensometerbereichs andernfalls nicht gemessen werden kann. In den folgenden Abbildungen ist zusätzlich immer die Dichte mit aufgeführt, um einen direkten Bezug zur Porosität zu haben.

Abbildung 7-8 zeigt den Zugmodul, die Streckgrenze und vergleichend die Dichte in Abhängigkeit des Sinterluftdrucks. Abbildung 7-9 stellt die Bruchdehnung und die Dichte über den Sinterluftdruck dar.

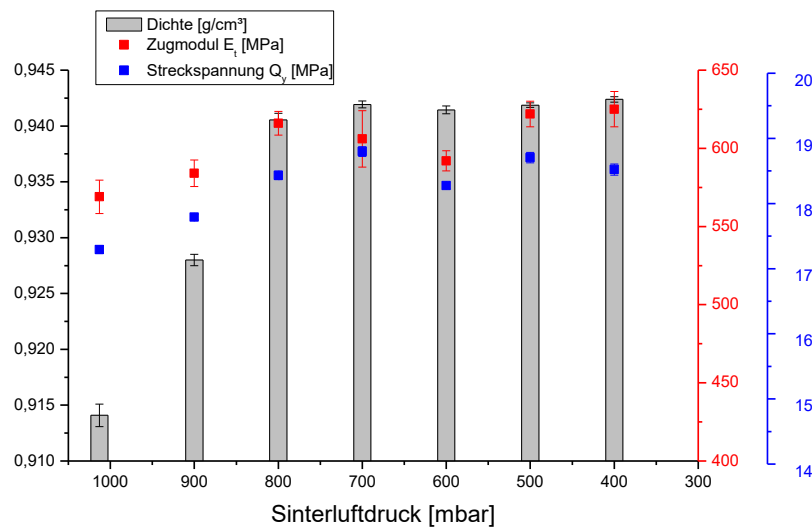


Abbildung 7-8: Zugmodul, Streckspannung und Dichte in Abhängigkeit vom Sinterluftdruck (180°C, 17 min)

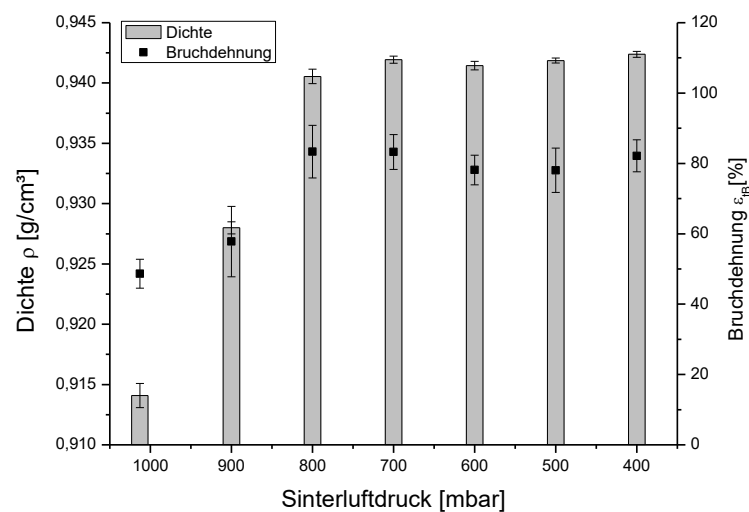


Abbildung 7-9: Bruchdehnung und Dichte in Abhängigkeit vom Sinterluftdruck (180°C, 17 min)

Der Zugmodul, die Streckspannung und auch die Bruchdehnung korrelieren sehr gut mit dem Sinterluftdruck. Das Absenken vom Atmosphärenluftdruck (1013 mbar) auf einen niedrigeren Sinterluftdruck erhöht die drei genannten Kennwerte ebenfalls auf ein erkennbares Plateau. Wie bereits für die Dichte festgestellt, wird das Plateau ab einem Sinterluftdruck von 800 bis 700 mbar erreicht und die Werte steigen für geringere Drücke nicht weiter an. Die drei Kennwerte zeigen eine direkte Abhängigkeit zur Porosität. Während die Dichte lediglich um ca. 3 % ansteigt, erhöht sich der Zugmodul um 8,3 % von 569 MPa (1013 mbar) auf 616 MPa (700 mbar) und die Streckspannung um 8,7 % von 17,3 MPa (1013 mbar) auf 18,8 MPa (700 mbar). Die Bruchdehnung vergrößert sich überproportional um fast 70 % von 49 % (1013 mbar) auf 83 % (800 mbar). Der Effekt ist immer der abnehmenden Porosität geschuldet, da mehr Polymerketten mit einander wechselwirken können (zwischenmolekulare Kräfte).

Der deutliche Anstieg der Bruchdehnung ergibt sich aus dem Verschwinden lokaler Spannungsspitzen. Poren stellen „Fehlstellen“ dar, an denen Spannungsspitzen entstehen und die Rissbildung startet.

Im Unterschied zum Sinterluftdruck korrelieren der Zugmodul, die Streckspannung (Abbildung 7-10, Abbildung 7-12) und die Bruchspannung (Abbildung 7-11, Abbildung 7-13) nur zum Teil mit dem PEG-Gehalt. Der Zugmodul steigt bei den gesinterten Proben wie die Dichte um ca. 3 % von 569 MPa (0,0 wt.%) auf 589 MPa (0,25 wt.%) bzw. 584 MPa (0,5 wt.%) an. Das Maximum wird bei 0,25 wt.% bzw. 0,5 wt.% erreicht. Ein höherer PEG-Gehalt lässt das Zugmodul wiederum sinken, obwohl die Dichte gleich bleibt. Bei 1 wt.% wird der Ausgangswert (0 wt.%) sogar minimal unterschritten. Der Effekt auf die Streckspannung ist sogar noch deutlicher ausgeprägt. Auch hier werden die höchsten Werte für 0,25 wt.% und 0,5 wt.% PEG-Gehalt gemessen. Die Steigerung bei einem PEG-Gehalt von 0,25 wt.% auf einen Wert von 17,3 MPa auf 18,3 MPa entspricht 5,7%. Ebenfalls lassen höhere PEG-Gehalte die Streckspannung wieder sinken. Dennoch liegt sie bei 1 wt.% noch über dem Ausgangswert bei 0 wt.%. Für die nominelle Bruchdehnung kann ebenfalls der Effekt wie beim reduzierten Sinterluftdruck festgestellt werden. Probenplatten mit geringem Luftblasenanteil besitzen eine höhere Bruchdehnung, da die strukturschwächenden Poren entfallen. Ein Abfall der nominellen Bruchdehnung, welcher für die Streckgrenze und den Zugmodul festgestellt wurde, tritt nicht auf. Das Aerosil zeigt gegenüber dem reinen PEG nahezu keine Wirkung.

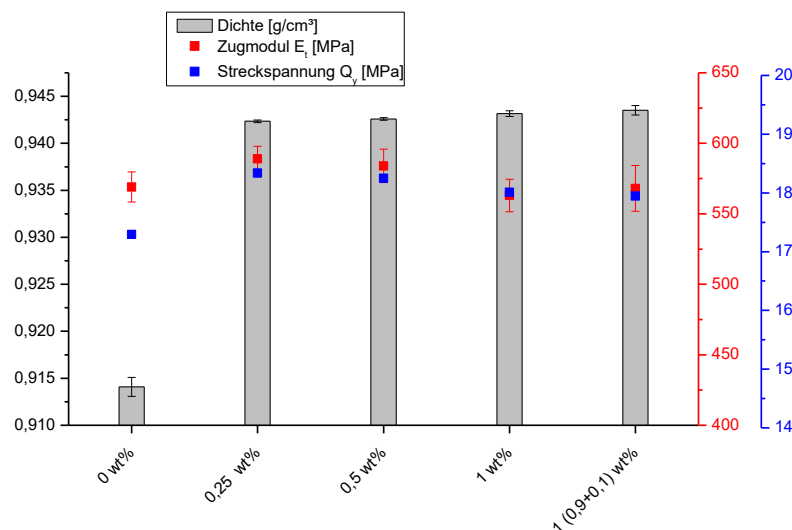


Abbildung 7-10: Zugmodul, Streckspannung und Dichte in Abhängigkeit des PEG-Gehalts (180°C, 17 min) (letzte Säule PEG-Aerosil 9:1) ; (gesintert)

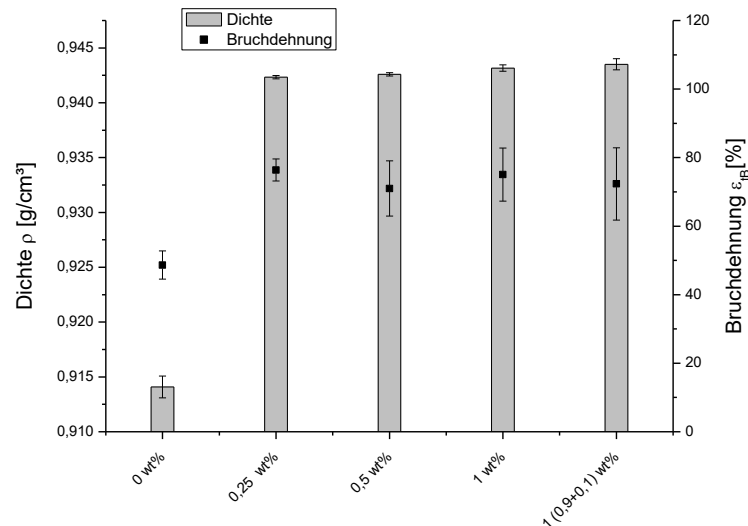


Abbildung 7-11: Bruchdehnung und Dichte in Abhängigkeit des PEG-Gehalts (180°C, 17 min) (letzte Säule PEG-Aerosil 9:1); (gesintert)

Die rotationsgeformten Prüfkörper zeigen ein ähnliches Verhalten bzgl. des PEG-Gehaltes. Die Kennwerte können nicht mit den Sinterplatten verglichen werden, weil der Kristallisationsgrad den Zugmodul, die Streckspannung und die nominelle Bruchdehnung beeinflusst. Der Anstieg des Zugmoduls von 379 MPa auf 467 MPa bei Zusatz von 0,2 wt.% PEG ist mit 23 % wesentlich deutlicher als bei den gesinterten Platten. Jedoch sinkt der Wert bei 0,4 wt.% Zusatz bereits auf 410 MPa ab und fällt bei 0,7 wt.% sogar unter den Wert der reinen LLDPE-Probe mit einer niedrigeren Dichte. Der Effekt auf den Zugmodul ist zu geringeren PEG-Gehalten hin verschoben, was auf die Rotation im Herstellungsprozess zurückzuführen ist. Die Streckspannung steigt bei einem PEG-Gehalt von 0,2 wt.% von 18,8 MPa auf 19,7 MPa (um ca. 5 %) an und fällt ebenfalls für höhere PEG-Gehalte stetig ab. Die Streckspannung der rotationsgeformten Probe mit dem Aerosil-Anteil ist der einzige gemessene Kennwert in der vorliegenden Arbeit, der über dem Kennwert der Probe mit vergleichbarem PEG-Anteil (0,2 wt.%) liegt.

Die Bruchdehnung wird durch PEG-Zusatz im gleichen Maße wie bei den gesinterten Platten erhöht. Der Abfall bei höheren PEG-Anteilen ist für die rotationsgeformten Prüfkörper ebenfalls nicht so ausgeprägt. Das Aerosil hat in diesem Fall einen deutlich negativen Effekt auf die Bruchdehnung. Die Aerosil-Partikel wirken als Fremdkörper, an denen Spannungsspitzen eine Rissbildung fördern. Es muss erwähnt werden, dass die Messwerte der rotationsgeformten Proben wesentlich größere Streuungen zeigen. Die Ursache hierfür kann auf die unterschiedlichen Herstellungsverfahren zurück geführt werden, speziell dem Zuschneiden der Prüfgeometrien.

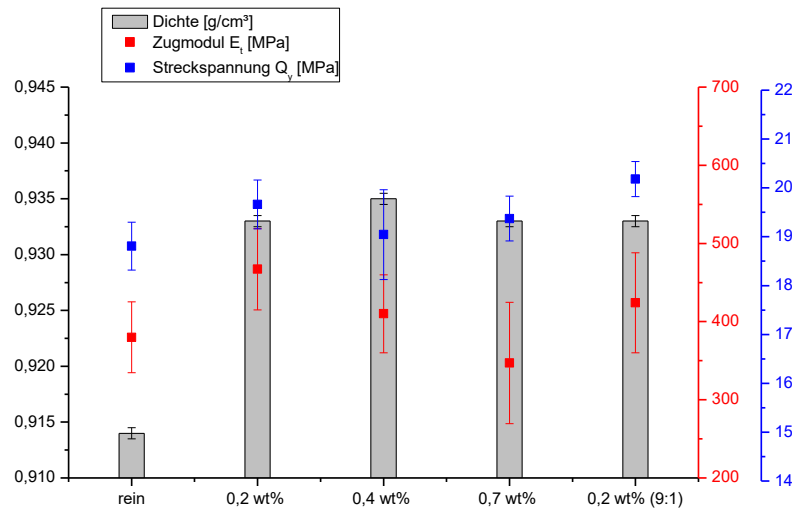


Abbildung 7-12: Zugmodul, Streckspannung und Dichte in Abhängigkeit des PEG-Gehalts (letzte Säule PEG-Aerosil 9:1); (rotationsgeformt)

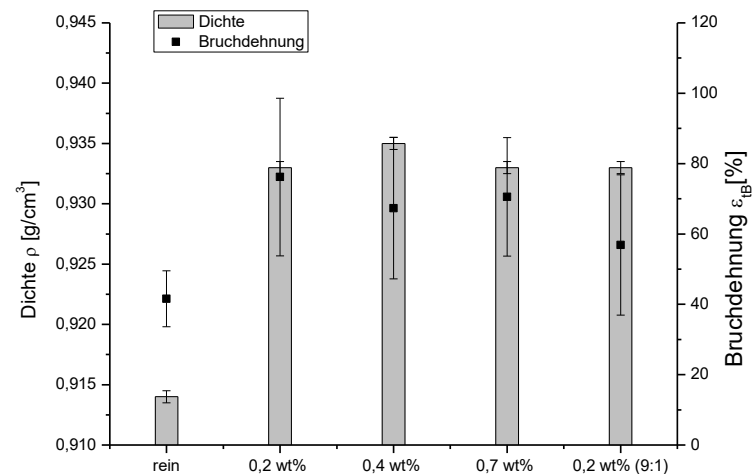


Abbildung 7-13: Bruchdehnung und Dichte in Abhängigkeit des PEG-Gehalts (letzte Säule PEG-Aerosil 9:1); (rotationsgeformt)

In Abbildung 7-14 und Abbildung 7-15 sind die Kennwerte der Zugversuche in Abhängigkeit der Sinterzeit dargestellt. Der Zugmodul bleibt hinsichtlich der kompletten Sinterzeit verhältnismäßig konstant auf einem Niveau um 560 MPa. Obwohl die Dichte um ca. 2 % (bei 60 min) steigt, scheint die Porosität keinen Einfluss auf den Zugmodul zu haben. Es ist zwar ein leichter Anstieg von ca. 2 % bei 45 min (578 MPa), aber auch ein Abfall von ca. 3 % bei 60 min (554 MPa) zu erkennen. Die Streckspannung (Abbildung 7-14) korreliert mit der Dichte. Es zeigt sich ein geringer, aber stetiger Anstieg um jeweils 0,2 MPa, was bei 60 min Sinterzeit eine Erhöhung der Streckspannung um ca. 3,4 % darstellt. Die nominelle Bruchdehnung (Abbildung 7-15) bleibt unverändert und korreliert nicht mit der Porosität. Das bedeutet, dass selbst die Anwesenheit von vereinzelten Poren ausreicht, eine Rissbildung zu starten.

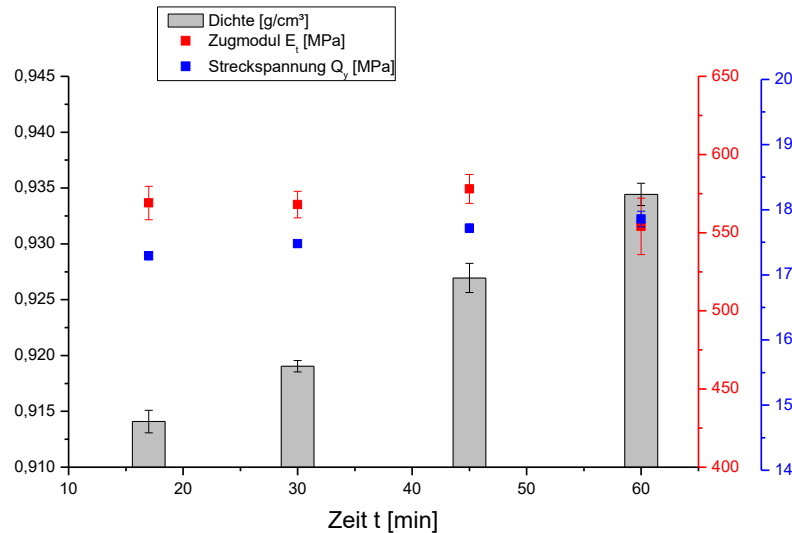


Abbildung 7-14: Zugmodul, Streckspannung und Dichte in Abhängigkeit der Sinterzeit bei 180°C (gesintert)

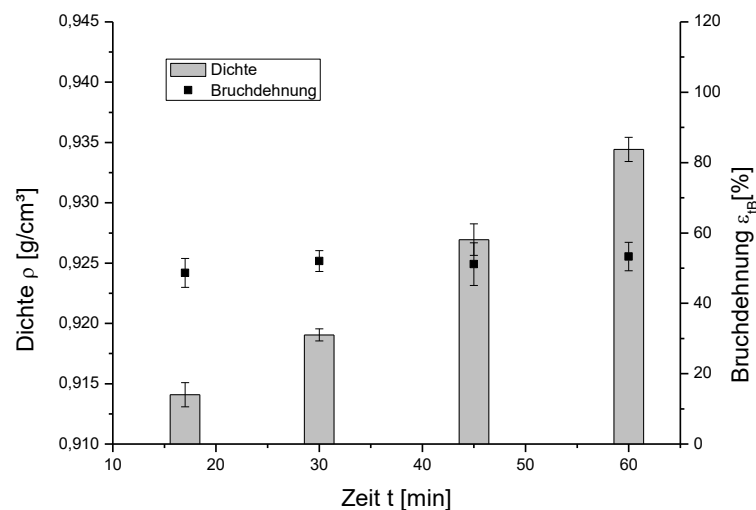


Abbildung 7-15: Nominelle Bruchdehnung und Dichte in Abhängigkeit der Sinterzeit bei 180°C (gesintert)

Um den Abschnitt der Auswertung der Zugversuche abzuschließen, ist in Abbildung 7-16 der vollständige Spannungs-Dehnungsverlauf für 3 ausgewählte Proben dargestellt und soll einen besseren Überblick geben. Dafür ist exemplarisch der Verlauf einer reinen LLDPE Probe bei 17 min und 1013 mbar, einer reinen LLDPE Probe bei 17 min und 700 mbar und einer LLDPE + 0,25 wt.% PEG bei 17 min und 1013 mbar ausgewählt worden. Es ist deutlich sichtbar, wie sich das Spannungs-Dehnungsverhalten einer porenfreien Probe gegenüber einer porösen Probe verändert. Der Anstieg der Streckspannung ist klar zu erkennen und im Ansatz lässt sich die Steigerung des Zugmoduls feststellen. Auffällig ist jedoch die Zunahme der Bruchdehnung. Das Entfallen der Luftblasen verhindert einen früheren Start der Rissbildung, da dieser immer an Fehlstellen im Material beginnt. Das PEG oder ein partielles Absenken des Atmosphärendruckes beim Sintern haben nahezu dieselbe Wirkung. Das minimal frühere Versagen der PEG-Proben ist auf das PEG zurückzuführen, da dieses ebenfalls andere Materialeigenschaften als das LLDPE besitzt. Jedoch ist die Auswirkung des PEGs auf das

LLDPE-Gefüge weniger störend als die der Luftblasen, die starke Spannungspitzen hervorru-
fen.

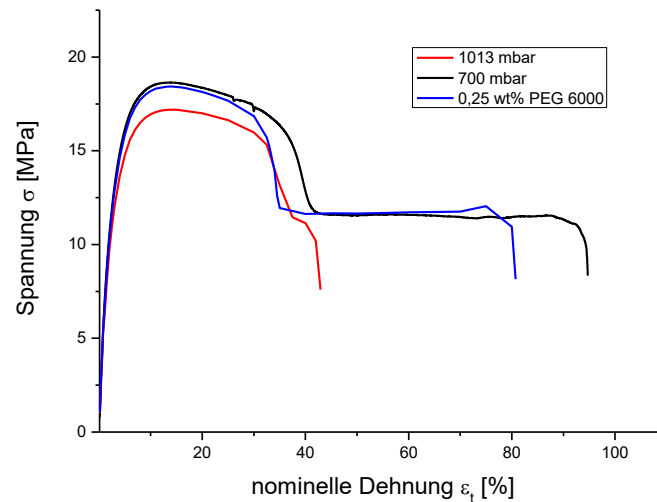


Abbildung 7-16: Spannungs-Dehnungs- Verlauf (180°C, 17min)(gesintert)

7.2.3 Schlagzähigkeitsprüfungen

Beim Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy sind drei verschiedene Versagensarten aufgetreten: der Komplettbruch, der Scharnierbruch und der teilweise Bruch. Die beiden erstgenannten unterscheiden sich dadurch, dass ein dünner scharnierartiger Streifen an der schmalen Seite die in zwei Teile geschlagene Probe noch zusammenhält. Nach der geltenden DIN EN ISO 10350-1 werden die ermittelten Kerbschlagzähigkeiten dieser beiden Versagensarten als vollständiger Bruch zusammengefasst. Die letztgenannte Versagensart liegt zwischen dem vollständigen Bruch und Nicht-Bruch.

Das Absenken vom Atmosphärenluftdruck (1013 mbar) auf einen partiell niedrigeren Sinterluftdruck erhöht die Kerbschlagzähigkeit (Abbildung 7-17) und korreliert wie die vorangegangenen Kennwerte mit diesem. Wie die Dichte erreicht die Kerbschlagzähigkeit bereits bei 800 bis 700 mbar den maximalen Wert und bleibt ebenfalls für geringere Sinterluftdrücke auf diesem Plateau bzw. fällt minimal ab. Dabei steigt sie um 14 % von 6,11 kJ/m² auf 6,96 kJ/m².

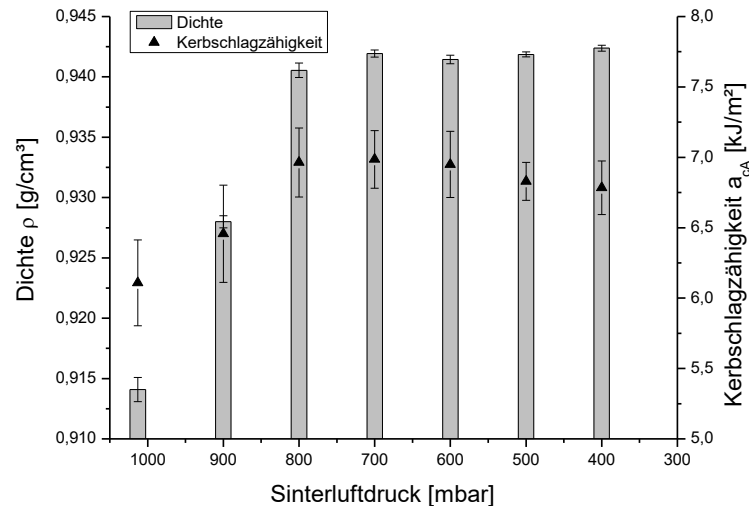


Abbildung 7-17: Charpy-Kerbschlagzähigkeit und Dichte in Abhängigkeit vom Sinterluftdruck (180°C, 17 min)

In Abbildung 7-18 und Abbildung 7-19 sind die Ergebnisse der Kerbschlagzähigkeitsmessungen für die unterschiedlichen PEG-Konzentrationen dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass die Kerbschlagzähigkeit für die rotationsgeformten Proben ungefähr doppelt so hoch als für die gesinterten Platten ist. Der Unterschied lässt sich mit dem unterschiedlichen Herstellungsverfahren erklären. Außerdem unterscheiden sich die Ergebnisse hinsichtlich des Einflusses vom PEG. Bei den gesinterten Platten zeigt das PEG nahezu keine Wirkung, wohingegen bei den rotationsgeformten Proben eine deutliche Verbesserung für geringe Massenanteile zu erkennen ist. Jedoch ist bei beiden Herstellungsverfahren ein Abfall bei höheren PEG-Gehalt zu sehen. Die Proben der gesinterten Platten sind blasenfrei, zeigen aber keine Verbesserung hinsichtlich der Kerbschlagzähigkeit. Für einen Massenanteil von 0,25 wt.% PEG liegt die Kerbschlagzähigkeit mit 6,16 kJ/m² nur minimal (0,8 %) über der reinen LLDPE-Probe und fällt bereits für einen Massenanteil von 0,5 wt.% auf 5,72 kJ/m², d.h. um 6,4 % ab. Das Aerosil erhöht die Kerbschlagzähigkeit geringfügig um 4 % im Vergleich zur Probe mit 1 wt.% PEG-Gehalt.

Bei den rotationsgeformten Proben sind alle Proben, die PEG enthalten, blasenfrei und es zeigt sich eine signifikante Verbesserung für einen Massenanteil von 0,2 wt.%. Die Kerbschlagzähigkeit steigt von 12,0 kJ/m² um 33 % auf 16 kJ/m² an. Für einen PEG-Anteil von 0,4 wt.% und 0,7 wt.% beträgt der Abfall 10 % bzw. 8 %. Betrachtet man für die rotationsgeformten Proben den Effekt des Aerosils, ist dieser bezogen auf die Proben mit dem Massenanteil von 0,2 wt.% senkend. Die Kerbschlagzähigkeit reduziert sich von 16 kJ/m² auf 12,8 kJ/m² um 7,5 %.

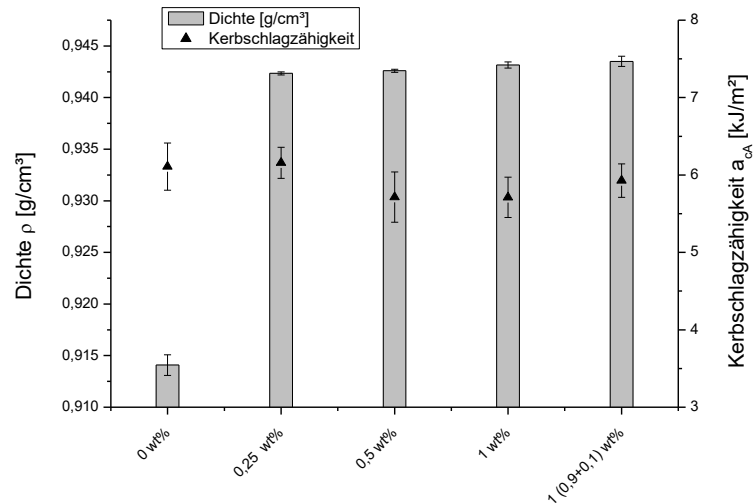


Abbildung 7-18: Charpy-Kerbschlagzähigkeit und Dichte in Abhängigkeit des PEG-Gehalts (letzste Säule PEG-Aerosil 9:1); (gesintert)

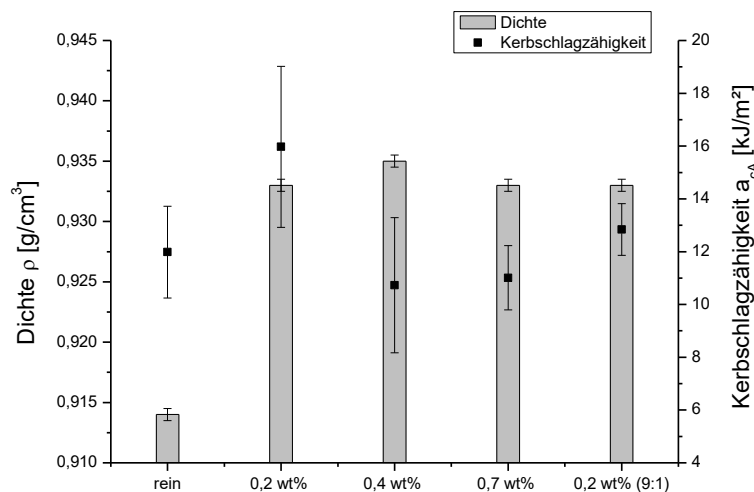


Abbildung 7-19: Charpy-Kerbschlagzähigkeit und Dichte in Abhängigkeit des PEG-Gehalts (letzste Säule PEG-Aerosil 9:1); (rotationsgeformt)

In Abbildung 7-19 ist die Kerbschlagzähigkeit nach Charpy in Abhängigkeit der Sinterzeit für eine Sintertemperatur von 180 °C dargestellt. Mit Zunahme der Sinterzeit steigt die Kerbschlagzähigkeit infolge der abnehmenden Porosität. Die Kerbschlagzähigkeit steigt von 6,11 kJ/mm^2 (17 min) auf 6,81 kJ/mm^2 (30 min) bzw. 6,88 kJ/mm^2 (45 min) an. Das entspricht einer Zunahme von 11,5 % bzw. 12,6 %. Der minimale Abfall der Kerbschlagzähigkeit nach 60 min (gegenüber 30 und 45 min) kann mit einem beginnenden thermo-oxidativen Abbau begründet werden, der jedoch in den FTIR-Messungen nicht zu erkennen war.

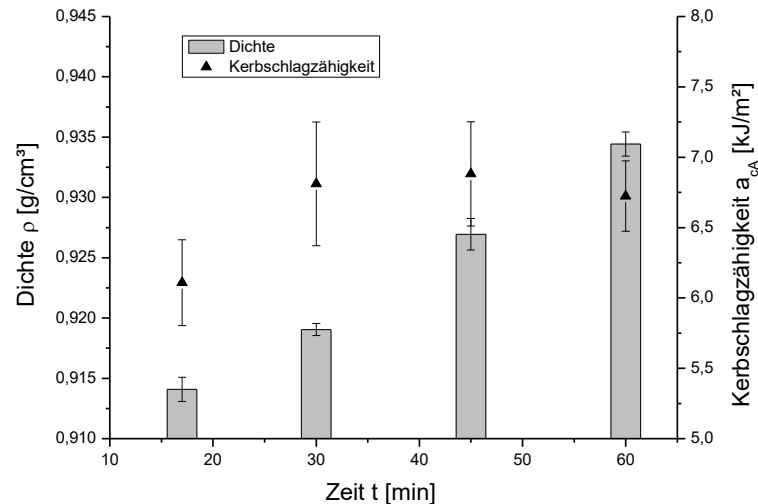


Abbildung 7-20: Charpy-Kerbschlagzähigkeit und Dichte in Abhängigkeit der Sinterzeit (180 °C)

7.2.4 Biegeversuche (Dreipunktbiegeprüfung)

Die Auflagedistanz bei den Biegeversuchen wurde für jeden Prüfkörper individuell eingestellt, so dass das Verhältnis $L/h = 18 \pm 0,3$ beträgt. Dies war notwendig, da das verwendete LLDPE ein weicher Thermoplast ist, und die Proben verhältnismäßig dünn waren. Dieser Tatsache geschuldet wurde die Prüfgeschwindigkeit auf 2 mm/min eingestellt. Da die Kraftmesswerte mitunter deutlich verrauscht waren und die Nullpunkte der Durchbiegung teilweise abwichen, wurden alle Messwerte geglättet und angepasst. Innerhalb der maximalen nach DIN vorgesehenen 5 % Biegedehnung kam es bei allen Proben nicht zum Bruch. Dem entsprechend wurden der Biegemodul und die Biegespannung bei konventioneller Durchbiegung bestimmt. Letztere ist die Biegespannung bei der die gemessene Durchbiegung das 1,5 fache der Probendicke entspricht und wird im weiteren Fließtext als Biegespannung σ_{fc} bezeichnet.

Der Einfluss des verminderten Sinterluftdrucks mit anschließendem Anheben auf Atmosphärenluftdruck ist für den Biegemodul (Abbildung 7-21) auf den ersten Blick nicht so deutlich wie für den Zugmodul. Der Modul steigt ebenfalls mit fallendem Sinterluftdruck und erreicht bei 800 mbar sein Maximum mit einer Steigerung von 707 MPa auf 765 MPa, was einem Anstieg von 8,2 % entspricht. Im Anschluss scheinen die Werte für den Biegemodul bei geringerem Sinterluftdruck im Mittel wieder auf 722 oder 712 MPa abzufallen. Der abfallende Kurvenverlauf ist wahrscheinlich der deutlich größeren Streuung der Messergebnisse geschuldet. Betrachtet man den Mittelwert plus die dazugehörige Standardabweichung am oberen Bereich zeigt sich das bekannte Plateau für diese Herstellungsparameter auch beim Biegemodul und korreliert damit gut mit der Dichte bzw. der Porosität. Der Kurvenverlauf der Biegespannung (Abbildung 7-21) zeigt ebenfalls das typische Plateau ab einem Sinterluftdruck von 800 mbar. Die Steigerung beträgt ungefähr 6 % für einen Anstieg von 11,7 MPa (1013 mbar) auf 12,4 MPa (800 mbar).

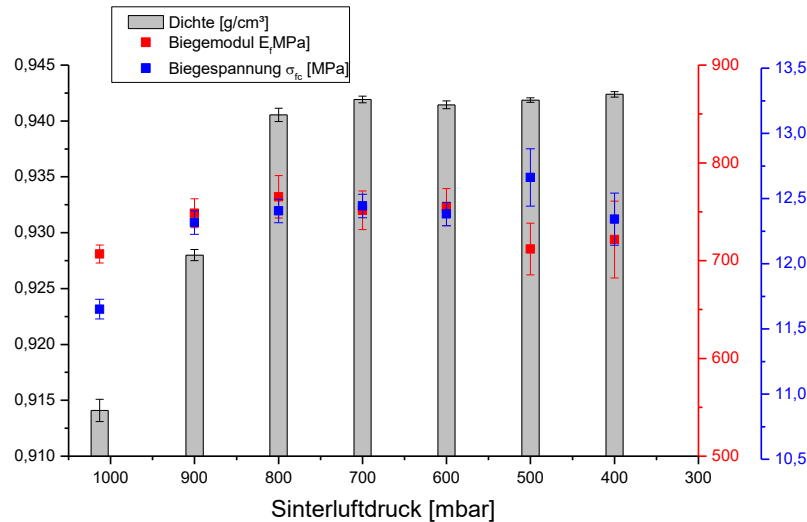


Abbildung 7-21: Biegemodul, Biegespannung und Dichte in Abhängigkeit von Sinterluftdruck (180°C, 17 min)

Betrachtet man den Kurvenverlauf für die Biegespannung und den Biegemodul in Abhängigkeit des PEG-Gehaltes (Abbildung 7-22), zeigt sich ein ähnlicher Kurvenverlauf wie bei den anderen ermittelten Kennwerten (Zugmodul und Streckgrenze). Bis zu einem PEG-Gehalt von 0,5 wt.% steigt der Biegemodul und die Biegespannung sukzessive an und fällt für höhere Konzentrationen ab. Der Biegemodul steigt von 707 MPa um 11,3 % auf 787 MPa und die Biegespannung steigt um 1,2 MPa auf einen Wert von 12,9 MPa (0,5 wt.% PEG-Zugabe), was einer Zunahme von 10 % gegenüber dem Ausgangswert entspricht. Das Aerosil senkt den Biegemodul und die Biegespannung, wenn man die beiden Kennwerte mit einem Additivgehalt von 1 wt.% vergleicht.

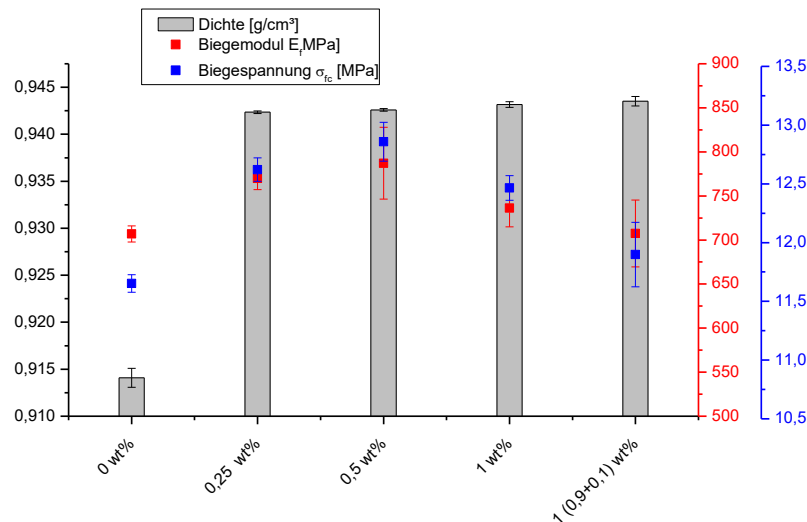


Abbildung 7-22: Biegemodul, Biegespannung und Dichte in Abhängigkeit des PEG-Gehaltes (180°C, 17 min)

Abschließend sind die Messwerte für den Biegemodul und die Biegespannung über die Zeit dargestellt (Abbildung 7-23). Eine längere Sinterzeit reduziert die Porosität und erhöht den Biegemodul von 707 MPa bei 17 min auf 745 MPa bei 60 min. Für die Biegespannung lässt sich ein ähnlicher Trend erkennen, jedoch fällt der Wert bei 45 min ab. Generell zeigen die Messwerte für 45 min eine große Streuung.

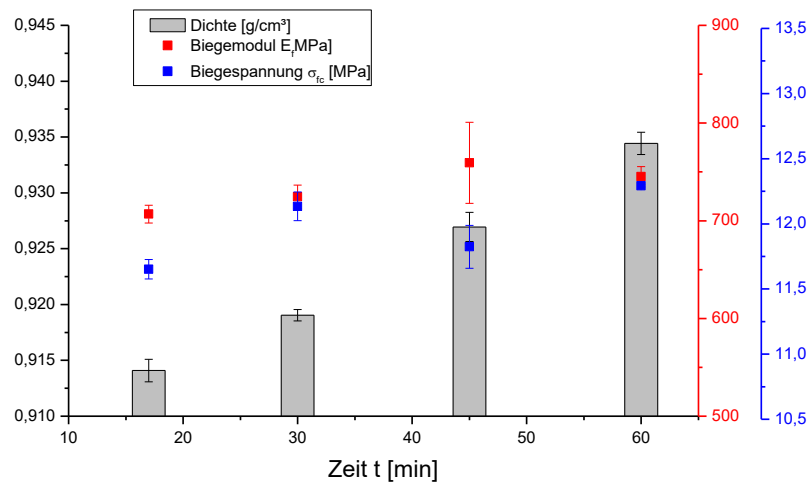


Abbildung 7-23: Biegemodul, Biegespannung und Dichte in Abhängigkeit der Sinterzeit(180°C)

7.3 Zusammenfassung und Diskussion der mechanischen Kennwerte

Gesinterte Probekörper

Es wurde ein Verfahren entwickelt um Platten im Labormaßstab zu sintern, welches dem Rotationsformverfahren ähnelt. Der Vorteil dieses Verfahren ist, dass damit Rückschlüsse auf den Rotationsformprozess hinsichtlich dessen mechanischer Eigenschaften gezogen werden können, ohne eine Rotationsformanlage zu verwenden, die viel Platz und Energie benötigt.

In Tabelle 7-2 sind die wesentlichen Kennwerte der gesinterten Probenplatten für die verschiedenen Herstellungsparameter zusammengefasst und stehen für den optimalen bzw. maximalen ermittelten Kennwertes des jeweiligen untersuchten Prozessparameters (Sinterluftdruck, Zeit und PEG-Gehalt). In dieser Tabelle ist ein prozentualer Vergleich zum reinen LLDPE mit einer Sinterzeit von 17 min und einer Sintertemperatur von 180 °C angegeben. Die Zugabe von PEG und das Absenken des Sinterluftdrucks unterhalb des Atmosphärenluftdrucks zeigen eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Nach Spence (1996) kann sich eine maximale Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit nur ergeben, wenn die erstarrten Proben blasenfrei sind. Für die in der vorliegenden Arbeit ermittelten mechanischen Kennwerte ist das zutreffend.

Tabelle 7-2: Vergleich der wesentlichen Kennwerte gesinterter Prüfkörper bei einer Sintertemperatur von 180 °C für LLDPE bei 17 min(rein), LLDPE bei 60 min(rein), LLDPE bei 17 min (rein)(Sinterluftdruck 700 mbar) und LLDPE + 0,25wt.% PEG bei 17 min

	rein 17 min	rein 60 min	rein 700mbar	PEG 0,25 wt ⁰ %
Dichte ρ [g/cm ³]	0,91	0,93 2 %	0,94 3 %	0,94 3 %
Kerbschlagzähig- keit a_{cA} [kJ/m²]	6,11	6,72 10%	6,99 15 %	6,16 1 %
Zugmodul E_t [MPa]	569	554 -2%	606 7%	589 4 %
Streckspannung σ_Y [MPa]	17,3	17,9 3,5 %	18,8 9 %	18,3 6 %
Bruchdehnung ϵ_{tB} [%]	48	53 9 %	83 71 %	76 57 %
Biegemodul E_f [MPa]	707	745 5 %	751 6 %	770 9 %
Biegespannung σ_{fc} [MPa]	11,7	12,3 6 %	12,4 7 %	12,6 8 %

Die Kennwerte für die Proben, die bei einem Sinterluftdruck von 700 mbar hergestellt wurden, können als die maximal mögliche Verbesserung der Zug-, Schlag- und Biegeeigenschaften für das verwendete Temperaturprofil und ohne Verwendung eines zusätzliche Additivs angesehen werden, da das Gefüge vollständig blasenfrei war. Die Blasenfreiheit wurde mit dem Mikroskop optisch und durch die Dichtemessungen gezeigt. Die Kerbschlagzähigkeit wurde um 14,5 %, das Zugmodul um 6,5 % und die Streckspannung um 8,7 % erhöht, was sich damit mit den Ergebnissen von Spence und Crawford (1996) deckt. Jedoch reduzierten Spence und Crawford den Blasenanteil, indem sie den Werkzeuginnendruck nach dem vollständigen Aufschmelzen des Polymers erhöhten und diesen bis zum Erstarren aufrechterhielten. Damit wird ebenfalls die Sättigungskonzentration der Polymerschmelze erhöht. Jedoch sind die gängigen Werkzeuge nicht für Druckerhöhungen größer als 1 bis 2 bar geeignet. Kelly veröffentlichte bereits 1981 umfassende Untersuchungen um die optimale Sintertemperatur für porenfreie Proben zu ermitteln und zeigte, dass bei blasenbehafteten Bauteilen durchaus ein Abfall von 25 % der Schlagzähigkeit auftreten kann. Die Blasen verhindern eine gleichmäßige Spannungsverteilung im Bauteil bei äußeren Lasten und wirken rissinitiiierend (Kelly, 1981). Die Bruchdehnung wird bei den durchgeführten Untersuchungen um 71,3 % erhöht und unterstützt diese Aussage.

Betrachtet man die Sinterzeit, kann selbst nach 60 min die Dichte nicht den Wert der Probe von 700 mbar erreichen und es bleibt eine geringe Anzahl von Luftblasen erhalten. Dieses Phänomen ist der Industrie für das Rotationsformverfahren bekannt und wird akzeptiert, weil sich die restlichen Luftblasen nahe der Innenseite des Bauteiles befinden. Die Kerbschlagzähigkeit, der Biegemodul und der Zugmodul haben nach 45 min das Maximum erreicht und fallen für 60 min bereits minimal wieder ab. Das deutet auf einen beginnenden thermo-oxidativen Abbau hin. Die Schlagzähigkeits-, die Zug- und die Biegeeigenschaften erreichen für alle gemessenen Sinterzeiten nicht den maximalen Wert, der bei 700 mbar gemessen wurde. Die Bruchdehnung zeigt nahezu keine Veränderung, da die Proben wie bereits erwähnt nicht blasenfrei sind und diese somit einen Riss bereits bei wesentlich niedrigeren Dehnungen herbeiführen.

Die Ergebnisse der Versuchsreihen mit variierendem PEG-Gehalt stellen überzeugend heraus, dass die Verwendung von PEG als Additiv in Form einer Trockenmischung den Rotationsformprozess beschleunigt bzw. die mechanischen Eigenschaften verbessert. Schon bei einem geringen Gewichtsanteil von 0,25 % erreicht die Dichte den maximalen Wert, der auch dem Wert für 700 mbar entspricht. Die optische Betrachtung unter dem Mikroskop bestätigt das nahezu blasenfreie Gefüge. Auffällig ist, dass die Schlagzähigkeits-, die Zug- und die Biegeeigenschaften ihr Maximum bei 0,25 wt.% erreichen und bei höheren Massenanteilen wieder abfallen.

Der Sintervorgang wird durch das PEG im gleichen Maße hinsichtlich der Dichte beschleunigt, wie durch das Absenken des Sinterluftdrucks. Bei der Zugabe von PEG ist der Effekt ebenfalls bereits nach dem Aufschmelzen (17 min) vollständig eingetreten. Die dichteststeigernde Wirkung beruht aber auf dem schnelleren und veränderten Aufschmelzvorgang (siehe Kap. 5 und Kap. 6). Die Zunahme der Zug-, der Schlagzähigkeits- und der Biegeeigenschaften wird durch das porenfreie Gefüge erzeugt und nicht durch eine verstärkende Wirkung. PEG ist ein kurzkettiges wachsartiges und deshalb sprödes Polymer, welches die mechanischen Eigenschaften bei zu hohem Massenanteil senkt. Dies wird durch den Abfall der mechanischen Kennwerte bei höheren Massenanteilen von PEG zweifelsfrei gezeigt. Das PEG reduziert den Porenanteil und verbleibt im Gefüge, bewirkt aber keine so gravierenden Fehlstellen wie die Poren bzw. Luftblasen. Die Zugeigenschaften werden im Vergleich zum reinen LLDPE (17 min) um ca. 5 % erhöht, erreichen aber nicht ganz den maximalen Wert der bei Absenkung des Drucks auf 700 mbar erreicht wird. Die Biegeeigenschaften werden sogar um ca. 9 % gesteigert und übertreffen die der bei 700 mbar gesinterten Proben. Jedoch bleibt die Kerbschlagzähigkeit nahezu unbeeinflusst gegenüber dem reinen Material. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, dass der Gewichtsanteil des PEGs für die Kerbschlagzähigkeit bereits zu hoch ist und das LLDPE-Gefüge bei schlagartigen Belastungen bereits bei niedrigeren Anteilen negativ beeinflusst.

Rotationsgeformte Probekörper

In Tabelle 7-3 sind die wesentlichen Ergebnisse der im Rotationsformverfahren hergestellten Proben zusammengefasst. Die Messwerte für einen Massenanteil von 0,2 wt.% PEG zeigen die größte Verbesserung, weshalb die Messwerte für andere Massenanteile nicht aufgeführt sind. Beim Betrachten der Zugeigenschaften und der Kerbschlagzähigkeit wird das enorme Potential von PEG als Additiv für den Rotationsformprozess verdeutlicht. Das Gefüge ist mit einem Gewichtsanteil von 0,2 % PEG ebenfalls komplett porenfrei und die Dichte erreicht den endgültigen Plateauwert und steigt bei höheren PEG-Gehalten nicht weiter an. Die Kerbschlagzähigkeit steigt anders als bei den gesinterten Proben um 33 % an. Die Zugeigenschaften wie Zugmodul und Streckspannung, werden ebenfalls um 23 % und 5 % erhöht. Die Bruchdehnung wird um 83 % gesteigert, was durch das porenfreie Gefüge begründet ist.

Tabelle 7-3: Vergleich der wesentlichen Kennwerte für die rotationsgeformten Prüfkörper für LLDPE (rein) und LLDPE (+PEG 0,2 wt%)

	rein	PEG 0,2 wt%
Dichte ρ [g/cm³]	0,914	0,933 2 %
Kerbschlagzähigkeit a_{cA} [kJ/m²]	11,9	15,9 33 %
Zugmodul E_t [MPa]	379	467 23 %
Streckspannung σ_Y [MPa]	18,8	19,6 5 %
Bruchdehnung ϵ_{tB} [%]	41	76 83%

Der signifikante Unterschied in der für die Bauteilauslegung entscheidenden Kennwerten, wie z. B. Zugmodul, Streckspannung und Kerbschlagzähigkeit ist dem unterschiedlichen Herstellungsverfahren geschuldet. Das Pulver ist beim Rotationsformverfahren bis zum Aufschmelzen in Bewegung. Das PEG schmilzt zuerst auf und kann aufgrund der rotierenden Bewegung die Pulverpartikel gleichmäßig benetzen. Bei den gesinterten Platten ist davon auszugehen, dass das PEG zwar in der Trockenmischung gut im LLDPE-Pulver verteilt ist, jedoch aufgrund der fehlenden Bewegung beim Aufschmelzen die Pulverteilchen nicht überall gleichmäßig benetzt. Daraus resultieren Bereiche mit höheren PEG-Konzentrationen, die die mechanischen Eigenschaften in geringem Maße negativ beeinflussen.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Anwendung eines Unterdrucks und die Zugabe von PEG beim Rotationsformverfahren gut geeignet sind, um den Sinterprozess zu verbessern bzw. zu beschleunigen. Außerdem ist die Zugabe von PEG in Form einer Trockenmischung einfach umzusetzen. Die Additivierung mit Aerosil zeigt keine Verbesserung der mechanischen Kennwerte im Vergleich zu einer Additivierung, bei der ausschließlich PEG verwendet wird.

8 Zusammenfassung

Eines der Hauptprobleme beim Rotationsformen sind verbleibende eingeschlossene Luftblasen, die die Festigkeit, aber auch die Ästhetik des Bauteils beeinträchtigen. Aus diesem Grund wurde die Eignung von PEG als Additiv zur Verbesserung des Rotationsformverfahrens untersucht. Während bereits in der Arbeit von Kulikov (2009) die positive Wirkung auf die Reduktion des Blasengehalts erkannt wurde, war es unter anderem Ziel der vorliegenden Arbeit, eine Klassifikation der Effektivität von PEG durchzuführen und den Wirkmechanismus zu ergründen.

Im Platte-Platte-Rheometer wurde der Einfluss von PEG auf die Viskosität von LLDPE untersucht und gezeigt, dass diese nur bei niedrigen Temperaturen minimal gesenkt wird. Jedoch ist die Viskositätsabnahme nicht in dem Maße ausreichend, um einen schnelleren Sinterfortschritt herbeizuführen. Der Wirkungsmechanismus basiert auf einer Kombination aus gesteigertem Wärmetransport, untersättigter Polymerschmelze und erhöhter Permeabilität des PEGs. Der gesteigerte Wärmetransport wurde mit 2-Partikel-Sinterversuchen nachgewiesen und die Ergebnisse mit dem Modell von Bellehumeur übereinstimmend verglichen. Die Blasendiffusionsmessungen ermöglichten es, eine kritische Blasengröße von $d = 0,2$ bis $0,25$ mm für das in der vorliegenden Arbeit verwendete reine LLDPE für einen standardmäßigen Rotationsformprozess zu ermitteln. Größere Blasen haben nicht genügend Zeit sich aufzulösen, da die Schmelze aufgrund des hohen Luftanteils gesättigt ist und die Gasdiffusion deshalb ausschließlich oberflächenspannungsgetrieben stattfindet.

In Sinterexperimenten konnte gezeigt werden, dass die Wirkung des PEGs umgehend nach dem Aufschmelzen des LLDPEs vollständig eingetreten ist und eingeschlossene Luftblasen nicht oder nur in minimaler Anzahl existieren. Selbst eingeschlossene Luftblasen, die aufgrund unzureichender Verteilung des PEGs entstehen, diffundierten schneller in die Polymerschmelze, da bei geringem Luftblasenanteil die Gassättigung der Schmelze niedriger ist. Das PEG schmilzt bei niedrigeren Temperaturen auf als das LLDPE und benetzt beim Aufschmelzen die LLDPE-Partikel. Dadurch wird Luft aus den Pulverzwischenräumen herausgedrückt und der Luftanteil, der von der Schmelze beim Aufschmelzen eingeschlossen wird, ist geringer. Bei einer weiteren Zunahme der Temperatur steigt die Gaslöslichkeit bzw. die Sättigungskonzentration der Schmelze. Als Folge des niedrigeren Luftanteils ist die Schmelze untersättigt und die verbliebenen Blasen diffundieren schneller in die Schmelze.

In Sinterversuchen mit untersättigten LLDPE-Schmelzen unter partiellem Vakuum wurde gezeigt, dass mit einem Sättigungsgrad von 70 bis 80 % ein blasenfreies Gefüge entsteht, da die Blasendiffusion nach Anheben des Luftdrucks auf Atmosphärenluftdruck rasant (in ca. 1 bis 4 s) stattfindet. In der Veröffentlichung von Löhner et al. (2015) wird die Reduktion des Blasenanteils mit dem Boyle-Mariotteschem Zusammenhang begründet, welcher jedoch lediglich unterstützend dazu beiträgt. Eine optische Analyse des Gefüges und mathematische Berechnungen mit dem Modell von Gogos konnten herausstellen, dass der Sättigungsgrad der Polymerschmelze die treibende Kraft bei der Blasendiffusion ist und die Lebensdauer einer eingeschlossenen Luftblase im Rotationsformprozess maßgeblich bestimmt.

Das Ziel der Arbeit war es außerdem die Effektivität des Rotationsformverfahrens zu steigern. Zu diesem Zweck wurden zwei unterschiedliche Herangehensweisen verfolgt. Die erste bestand in der Anwendung von PEG als Additiv und die andere in einer additivfreien

Verbesserung des Rotationsformverfahrens mittels Herabsetzen des Sinterluftdrucks. Deshalb wurde für diese Arbeit eine uniaxiale Rotationsformanlage im Labormaßstab errichtet und ein Verfahren zum Herstellen von gesinterten Polymerplatten entwickelt. PEG zeigte bereits in geringen Massenanteilen eine signifikante Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im rotationsformenden und sinternden Herstellungsverfahren. So kann beim Rotationsformen mit der Zugabe von 0,2 wt.% PEG die Kerbschlagzähigkeit um 33 %, der Zugmodul um 23 %, die Streckspannung um 5 % und die Bruchdehnung um 83 % gesteigert werden. Auch die Herangehensweise mittels Herabsetzen des Sinterluftdrucks zeigt eine Steigerung der mechanischen Eigenschaften. So konnten z. B. die Kerbschlagzähigkeit um 15 %, das Zugmodul um 7 %, die Streckspannung um 9 % und die Bruchdehnung um 71 % bei 700 mbar erhöht werden. Dies konnte jedoch nur für den sinternden Herstellungsprozess untersucht werden, da der Sinterluftdruck der Rotationsformanlage nicht variiert werden konnte. Entsprechend den Ergebnissen der Sinterversuche ist jedoch eine ähnliche Verbesserung hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften für einen Rotationsformprozess unter partiellem Vakuum zu erwarten.

Die Effektivität eines Rotationsformzyklusses kann sowohl mit der Zugabe von PEG als auch durch das Absenken des Werkzeuginnendrucks deutlich gesteigert werden, da es lediglich notwendig ist, das Polymer vollständig aufzuschmelzen. Eine Weiterführung der Heizphase beim Rotationsformprozess ist nicht erforderlich, da das Gefüge aufgrund des PEGs oder des abgesenkten Werkzeuginnendrucks bereits blasenfrei ist. Das bedeutet für einen durchschnittlichen Rotationsformprozess, der ca. 30 Minuten andauert, eine Zeitersparnis von 6–8 Minuten. Somit kann die Produktivität eines Rotationsformzyklusses je nach Bauteil um ca. 20–30 % gesteigert bzw. 30–40 % der Heizenergie eingespart werden. Zusätzlich ergibt sich die Möglichkeit, Bauteile mit größeren Wanddicken herzustellen, die in einem normalen Rotationsformprozess nicht hergestellt werden können. Außerdem ist die Handhabung von PEG als Additiv unproblematisch, da es dem LLDPE als Trockenmischung zugegeben werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Möglichkeiten zur Steigerung der Effektivität des Rotationsformprozesses vorgestellt, nämlich durch PEG-Zusatz und partielles Vakuum, die Wirkungsmechanismen in beiden Fällen detailliert erläutert und die Bedeutung des Sättigungsgrads der Polymerschmelze beim Blasendiffusionsprozess aufgezeigt.

9 Literaturverzeichnis

- Arefmanesh, A. and Advani, S.G. 1995.** Non-isothermal bubble growth in polymeric foams. *Polymer Engineering and Science*. 35, pp. 252–260, 1995.
- Beall, B. 1998.** *Rotational Moulding: Design, Materials, Tooling and Processing*. München : Hanser Verlag, 1998.
- Bellehumeur, C.T. 1997.** *Polymer sintering and its role in rotational molding Ph.D., Thesis*. Hamilton Ontario : Mc Master university, 1997.
- Bellehumeur, C.T., M.K. Bisaria and J. Vlachopoulos. 1996.** An Experimental Study and Model Assessment of Polymer Sintering. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 36, No. 17. 1996, S. 2198–2207.
- Bellehumeur, C.T., Kontopoulou, M., and Vlachopoulos, J. 1998.** The role of viscoelasticity in polymer sintering. *Rheologica Acta*. 37, No. 3, pp. 270–278, 1998.
- Bird, R.B., Lightfoot, W., and Steward, E.N. 1960.** *Transport Phenomena*. New York : Wiley, 1960.
- Chaudhary, B. I., Takacs, Elizabeth, Vlachopoulos, and John. 2001.** Processing Enhancers for Rotational Molding of Polyethylene. *Polymer Engineering and Science*. Vol. 41, No 10, 2001.
- Clift, R., Gracen, J.R., and Weber, M.E. 1978.** Bubbles, Drops and Particles. *Academic Press*. pp. 33, 1978.
- Corrales, T., Catalina, F., and Peinado, C. 2002.** Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. 147, pp. 213–224, 2002.
- Crawford, R.J. 1994.** Causes and cures of problems during rotomoulding. *J. Rotation*. 3, pp 20–24, 1994.
- Crawford, R.J., and Nugent, P.J. 1992.** Impact strength of rotationally molded polyethylene articles. *Plast. Rubber Compos. Process. Appl*. 17, pp. 33–41, 1992.
- Crawford, R.J., and Scott, J.A. 1987.** The formation and removal of gas bubbles in a rotational moulding grade of PE. *Plast. Rubber Process Appl*. 7, pp. 85–99, 1987.
- Crawford, R.J., Kearns, M.P. 2012.** *Practical Guide to Rotational Molding 2. Auflage*. Shrewsbury : iSmithers Rapra Publishing, 2012.
- Crawford, Roy J. Throne, James L. 2001.** *Rotational Molding Technology*. New York : Plastics Design Library, 2001.
- DiGuillio, R., and Teja, A.S. 1990.** Thermal Conductivity of Poly(ethylene glycols) and Their Binary Mixtures. *J. Chem. Eng*. 35, pp 117–121, 1990.
- DIN, Deutsches Institut für Normung e.V. 2014.** *Ermittlung und Darstellung vergleichbarer Einpunktkennwerte - Teil 1: Formmassen (ISO 10350-1:2007 + Amd 1:2014)*. 2014.
- . **2012.** *Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften (ISO 178:2010 + Amd.1:2013)*. 2012.
- . **2008.** *Kunststoffe - Normalklima für Konditionierung und Prüfung (ISO 291:2008)*. 2008.

–. 2007. Polyethylen (PE) - Formmassen- Teil 2: Herstellung von Prüfkörpern und Bestimmung von Eigenschaften (ISO 1872-2:2007). 2007.

Domininghaus, H. 1998. *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften.* Springer, 1998.

Durrill, P.L., and Griskey, R.G. 1969. Diffusion and Solubilities of Gases into Thermally Softened or Molten Polymers Part 2. *AiChE Journal*. pp. 106–110, January 1969.

Ehrenstein, Gottfried W., Riedel, Gabriela, and Trawiel, Pia. 2004. *Thermal Analysis of Plastics.*: HANSER, 2004.

Epstein, P.S., and Plesset, M.S. 1950. On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions. *J. Chem. Phys.* 18, pp. 1505–1509, 1950.

Eshelby, J.D. 1949. Simenar on the Kinetics of Sintering. *Metal Trans.*, p. 806. 1949.

Evonik Industries. 2017. <https://www.aerosil.com/lpa-productfinder/page/productsbytest/> [Online] 16. Januar 2017.

Exon Mobil, TM. 2015. LLDPE LL 6301 Product Description. Stand 2. April 2015.

Ferry, John D. 1980. *Viscoelastic Properties of Polymers.*: John Wiley & Sons, Inc., 1980.

Frenkel, J. 1945. Viscous Flow of Crystalline Bodies under the Action of Surface Tension. *J. Phys.* p. 385, 1945.

Gogos, G. 2004. Bubble Removal in Rotational Molding. *Polymer Engineering and Science Vol. 44, No 2.* pp. 388–394, 2004.

Gottwald, W., and Wachter, G. 1997. *IR-Spektroskopie für Anwender.* 1997.

Green, C.H. and Gaffney, R.F. 1959. Apparatus for measuring the rate of absorption of a bubble in glass. *J. Amer. Ceram. Soc.* 42, pp. 271–275, 1959.

Grellman, W., and Seidler, S. 2011. *Kunststoffprüfung.* München : Carl Hansa Verlag, 2011.

Griskey, R.G. 1977. 1977, *Modern Plastics*, Bd. 54 (6), p. 72.

Griskey, Richard G. 1995. *Polymer Process Engineering.* s.l. : Chapman & Hall, 1995.

Guggenheim, E.A. 1945. *J.Chem.Phys.* 13, p.253, 1945.

Han, C.D.and Yoo, H.J. 1981. Studies on structural foam processing. Bubble growth during mold filling. *Polym. Eng. Sci.* 21, pp. 518–533, 1981.

Hooijdonk, van J., Kearns, P. F., Mark, R.J., Armstrong, and Crawford, R.J. 2001. Effect of processing conditions on the properties of rotationally moulded polypropylene. *J. Compos. Sci. Technol.* 67, pp. 314–323, 2001.

Hopper, Robert W. 1984. Coalescence of Two Equal Cylinders: Exact Results for Creeping Viscous Plane Flow Driven by Capillarity. *Communications of the American Ceramic Society.* pp. 262–264, 1984.

Hornsby, P.R. and Maxwell, A.S. 1992. Mechanism of sintering between polypropylene beads. *J. Mat. Sci.* 27, pp. 2525–2533, 1992.

INEOS. 1997. Polyethylene Glycols, Technical Data Sheet. www.ineos.com. [Online] 1997.

Kang, Suk-Joong L. 2008. *Sintering Densification, Grain Growth & Microstructure.* : Elsevier Butterworth-Heinemann, 2008.

- Kelly, P.Y. 1981.** A microscopic examination of rotomoulded polyethylene. *Du Pont Canada*. 1981.
- Kontopoulou, M. and J. Vlachopoulos. 1999.** Bubble Dissolution in Molten Polymers and its Role in Rotational Molding. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 39, No. 7. pp. 1189–1198, 1999.
- Kontopoulou, Marianna. 1999.** *Polymer Melt Formation and Densification in Rotational Molding*. 1999.
- Krevelen, van D.W. 1997.** *Properties of Polymers*. Amsterdam : Elsevier, 1997.
- Kuczynski, G.C. and Zapalatynskyj, I. 1956.** Sintering of Glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 39, pp. 349–350, 1956.
- Kuczynski, G.C. 1949.** Study of sintering of glass. *J. Appl. Phys.* 20, pp. 1160–1163, 1949.
- Kuczynski, G.C., Neuville, B. and Toner, H.P. 1970.** Study of sintering of polymethyl methylacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.* 14, pp. 2069–2077, 1970.
- Kulikov, O., Hornung, K., and Wagner, M. 2009.** Novel Processing Additives for Rotational Molding of Polyethylene. *Intern. Polymer Processing*. XXIV, pp. 452–462, 2009.
- Kulikov, O., Hornung, K., and Wagner, M. 2011.** Nano-Scale Structuring and Densification of Melt in Rotomolding of Polyethylene Powders. *Intern. Conference Polymers and Additives, Asia*. 2011.
- Kumar, T. 1990.** Fourier Transform Infrared Spectrometric Determination of Polyethylen Glycol in High-density Polyethylene. *Analyst Vol. 115*. pp. 1597–1599, December 1990.
- Lin, H., and Freeman, B.D. 2004.** Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide). *Journal of Membrane Science*. pp. 105–117, 2004.
- Löhner, M., D. Drummer. 2015.** The effect of pressure variations on the formation of gas inclusions in the rotational molding process. *Journal of Polymer Engineering*. 35, pp. 481–591, 2015,
- Lontz, J.F. 1964.** Sintering of polymer materials. *Fundamental Phenomena in the Material Sciences*. Bonis and Hausner ed., Plenum Press, 1964.
- Mackenzie, J.K. and Shuttleworth. 1949.** A phenomenological theory of sintering. *Proc. Phys. Soc.* 62, pp. 833–852, 1949.
- Maffezzoli, A. and Greco, A. 2004.** Powder-shape analysis and sintering behavior of high-density polyethylene powders for rotational molding. *J. Appl. Polym. Sci.* 92, pp. 449–460, 2004.
- Massey, L.K. 2003.** *Permeability properties of plastics and elastomers.*: William Andrew, 2nd ed., 2003.
- Mazur, S. 1995.** Coalescence of polymer particles. *Polymer powder Technology*. pp. 157–217, 1995.
- Mazur, S., and Plazek, D.J. 1994.** Viscoelastic effects in the coalescence of polymer particles. *Progr. Org. Coat.* 24, pp. 225–236, 1994.
- Metz, S.J. 2003.** Water Vapor and Gas Transport through Polymeric Membranes. *PrintPartners Ipskam B.V.* 2003.
- Mezger, Thomas G. 2010.** *Das Rheologie Handbuch*. s.l. : VINCENTZ, 2010.
- Michaelis, A.S., and Bixler, H.J. 1961.** 1961, *J. Polymer Sci.*, Bd. 50, S. 393.

- Muller, J.D., Lamnawar, K. und Maazouz, A. 2011.** Relationship between rheological and surface properties for the sintering process of polymers. *J Mater Sci.* 2011.
- Pang, F., Seng, C., Teng, T., and Ibrahim, M. 2007.** Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 K to 333.15 K. *Journal of Molecular Liquids.* Band 136, pp. 71–78, 2007.
- Plesset, P.S., and Epstein. 1950.** On the Stability of Gas Bubbles in Liquid-Gas Solutions. *The Journal of Chemical Physics.* 1950.
- Pokluda O., Bellehumeur, C.T., and Vlachopoulos J. 1997.** Modification of Frenkel's Model for Sintering. *AIChE Journal.* December Vol. 43, No. 12, 1997.
- Progelhof, R.C., Cellier, G., and Throne, J.L. 1982.** New technology in rotational molding: Powder densification. pp. 627–629, 1982.
- R.J. Crawford, M.P. Kerans. 2012.** *Practical Guide to Rotational Moulding.* Shrewsbury, 2. Aufl. : iSmithers Rapra Publishing, 2012.
- Rosenzweig, R., and Narkis, N. 1981.** Sintering rheology of amorphous polymers. *Polym. Eng. Sci.* 21, pp. 1167–1170, 1981.
- Scherer, G.W. and Bachman. 1977.** Sintering of low-density glasses: II. Theory. *J.Am. Ceram. Soc.* 60, pp 239–243, 1977.
- Scherer, G.W. 1977.** Sintering of low-density glasses: I. Theory. *J. Am. Ceram. Soc.* 60, pp 236–239, 1977.
- Scherer, G.W., and Garino, T. 1985.** Viscous sintering on a rigid substrate. *J. Am. Ceram. Soc.* 64, pp. 216–220, 1985.
- Schwarzl, F. R. 1990.** *Polymer Mechanik Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren.* : Springer Verlag, 1990.
- Spence, A.G. 1994.** *Analysis of Bubble Formation and Removal in Rotationally Moulded Products,* Ph.D. s.l. : The Queen's University of Belfast, 1994.
- Spence, A.G., and Crawford, R. J. 1996.** The Effect of processing variables on the formation and removal of bubbles in rotationally moulded products. *J. Polym. Sci. Eng.* 40, pp 993–1009, 1996.
- Spence, A.G., R.J.Crawford. 1996.** Removal of pinholes and bubbles from rotationally moulded products. *Part B: Journal of Engine.* 1996, Bde. Vol. 210, 521–533.
- Tan, S.B. und Hornsby, P.R., Mcfee, M.P., and McCourt, M.B. 2011.** Internal cooling in rotational moulding - a review. *J. Polym. Eng. Sci.* 51, pp. 1683–1692, 2011.
- Tcharkhtchi, A., and Verdu, J. 2004.** Structure - processibility relationship during rotational moulding of plastics. *J. Adv. Eng. Mater.* 6, pp. 983–992, 2004.
- Throne, J.L. 1979.** Roational molding. *Plastics Process Engineering.* 1979.
- Wang, W.Q., and Kontopoulou, M. 2004.** Effect of Molecular Structure on the Rotational Molding Characteristics of Ultra-Low-Density Ethylenen-a-Olefin Copolymers. *Polymer Engineering and Science, Vol. 44, No 3.* March 2004, S. 496–508.
- Williams, M.L., Landel, R.F., and Ferry, J.D. 1955.** The temerature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass forming liquids. *J. Amer. Chem. Soc.* 1955.

- Winter, M., and Baumgaertel. 1989.** Determination of discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data. *Rheologica Acta*. 1989.
- Wood, J.R., and Bader, M.G. 1995.** Modelling the behaviour of gas bubbles in an epoxy resin: evaluating the input parameters for a diffusion model using free-volume approach. *Journal of Material Science*. 30, pp. 916–922, 1995.
- Wu, Souheng. 1982.** *Polymer Interface and Adhesion*. 1982.
- www.rotoworldmag.com. *RotoWorld*. [Online] [Zitat vom: 20. Oktober 2016.]
- Xu, L., and Crawford, R.J. 1993.** Analysis of the Formation and removal of gas bubbles in rotationally moulded thermoplastics. *Journal of Material Science* 28. pp. 2067–2074, 1993.
- Yoshino, M., Ito, K., Kita, H., and Okamoto, K. 2000.** Effects of Hard-Segment Polymers on CO₂/N₂ Gas-Separation Properties of Poly(ethylene oxide)-Segmented Copolymers. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. pp. 1707–1715, 2000.

10 Anhang

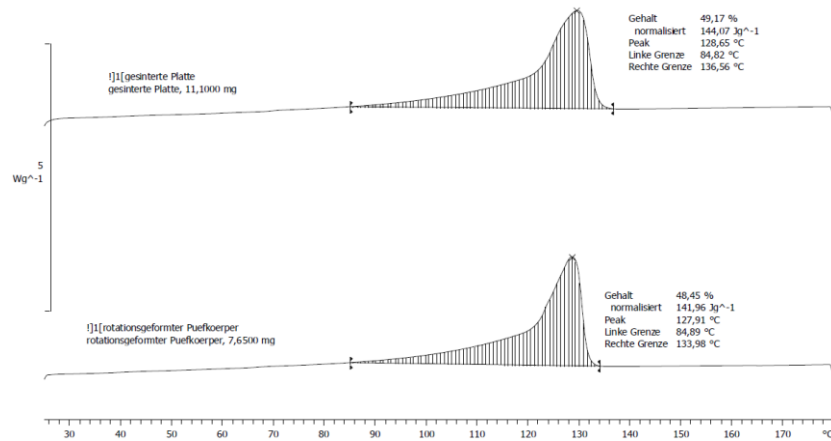


Abbildung 10-1: DSC-Messung für die gesinterten (oben) und rotationsgeformten (unten) Prüfkörper

01: Biangardi, Harald J.: Bestimmung der Orientierung und molekularen Ordnung in Polymeren. - 1980. - 145 S.

ISBN 3-7983-0737-7

vergriffen

02: Kristukat, Peter: Verhalten von teilkristallinen Thermoplasten beim Pressrecken und dabei erreichbare Eigenschaften von POM. - 1980. - 137 S.

ISBN3-7983-0738-5

vergriffen

03: Arnold, Gerhart: Pressrecken zum Einbringen orientierter Bereiche für Konstruktionsteile aus teilkristallinen Thermoplasten. - 1980. - 140 S.

ISBN 3-7983-0739-3

vergriffen

04: Käufer, Helmut; Burr, August; Hüppe, Reinhard u.a.: Wissenschaftliche Arbeiten und Einrichtung der Kunststofftechnik. - 1980. - 118 S.

ISBN 3-7983-0740-4

vergriffen

05: Hofbauer, Lothar: Entwicklung einer Kalenderausformtheorie und beispielhafte technische und wirtschaftliche Erprobung an PVC-Folien. - 1981. - 210 S.

ISBN 3-7983-0750-4

vergriffen

06: Jitschin, Michael: Entwicklung eines Konstruktionskatalogs mit Lösungssammlungen schnappbarer Form- und Kraftschlussverbindungen an Kunststoffteilen und beispielhafte Anwendungen. - 1981. - 129 S.

ISBN 3-7983-0763-6

vergriffen

07: Zapf, Wolfgang: Verhalten und Beurteilung stoßbelasteter Kunststoffbauteile. - 1981. - 127 S. - A5. - Br.

ISBN 3-7983-0764-4

vergriffen

08: Naranjo-Carvajal, Alberto; Burr, August: Abkühlungsbeschreibung bei Thermoplasten im Spritzgieß-Prozess durch Kombinierung experimenteller und rechnerischer Methoden in FORTRAN IV. - 1981. - 49 S.

ISBN 3-7983-0771-7

vergriffen

09: Rautenberg, Lutz: Walzgereckte Thermoplastplatten, ihre Technologie, Eigenschaften und Strukturen. - 1982. - 205 S.

ISBN 3-7983-0810-1

vergriffen

10: Burr, August: Spritzgießpressrecken thermoplastischer Formteile am Beispiel von Zahnradern aus Polyoximethylen. - 1983. - 148 S.

ISBN 3-7983-0811-X

vergriffen

11: Käufer, Helmut; Huppe, Reinhard; Mähler, Dieter u.a.: Anwendungstechnische Arbeiten aus der Polymertechnik. - 1983. - 123 S.

ISBN 3-7983-0835-7

vergriffen

12: Käufer, Helmut; Thomssen, Udo u.a.: Verarbeitungstechnische und konstruktive Arbeiten aus der Polymertechnik. - 1983. - 127 S.

ISBN 3-7983-0938-8

vergriffen

13: Käufer, Helmut; Fischer, Klaus D.; u.a.: Erarbeitung von Beurteilungsverfahren für angeklebte Fassaden-Verkleidung. - 1984. - 90 S.

ISBN 3-7983-0965-5

vergriffen

14: Woite, Bernd F.: Beitrag zur Dimensionierung statisch und stoßartig belasteter Platten und Sandwichplatten aus Thermoplasten. - 1984. - 275 S.

ISBN 3-7983-0966-3

vergriffen

15: Thomssen, Udo: Gestaltung gewölbter Körper am Beispiel spritzgegossener Halbkugelschalen aus Thermoplasten. - 1984. - 186 S.

ISBN 3-7983-1033-5

vergriffen

16: Hüppe, Reinhard: Sensoreinsatz zur direkten, kontinuierlichen Erfassung und Regelung von Produkteigenschaften beim Spritzgießen. - 1985. - 252 S.

ISBN 3-7983-1034-3

vergriffen

17: Lemke, Hans-Jürgen: Qualitätsabhängige Regelung und Überwachung des Spritzgießprozesses mittels Rechneinsatz. - 1985. - 190 S.

ISBN 3-7983-1063-7

vergriffen

18: Fischer, Klaus-Dieter: Stahl-Thermoplast-Leichtbauträger in wirtschaftlicher recycling-freundlicher Verbundkonstruktion mit Belastungs- und Anwendungsanalyse. - 1986. - 173 S.

ISBN 3-7983-1111-0

vergriffen

19: Bonau, Hugo: Recycling von Alt-Thermoplasten mit Aufwertung für gezielte Anwendungen am Beispiel von Polypropylen. - 1988. - 126 S.

ISBN-10: 3-7983-1112-9

vergriffen

20: Fischer, Hans-Joachim: Versteifungswirkung gewölbter Flächen am Beispiel von Halbkugelschalen aus faserverstärkten Kunststoffen. - 1989. - 186 S.

ISBN 3-7983-1238-9

vergriffen

21: Münnich, Janos: Prozessorientierte Untersuchungen zum Walzpreßrecken von teilkristallinen Thermoplasten. - 1989. - 142 S.

ISBN 3-7983-1285-0

vergriffen

- 22: Kipfelsberger, Christian: Fertigung und Schrumpfverhalten spritzgießpressgerechter Flachstäbe und Folgerungen für Schrumpfteile.** - 1989. - 174 S.
ISBN 978-3-7983-1286-9 vergriffen
- 23: Jahnke, Joachim: Federelemente aus eigenverstärkten Thermoplasten, ihre Optimierung und Herstellung.** - 1989. - 196 S.
ISBN 978-3-7983-1287-7 vergriffen
- 24: Frey, Gerhard: Eigenverstärken des Gesamtvolumens von komplexen Bauteilen aus teilkristallinen Thermoplasten durch Umformen.** - 1990. - 180 S.
ISBN 978-3-7983-1288-5 vergriffen
- 25: Leyrer, Karl-Hans: Verfahrensentwicklung für dickwandige, eigenverstärkte Präzisionsformteile (Thermoplastische Zahnräder).** - 1990. - 170 S.
ISBN 978-3-7983-1355-5 vergriffen
- 26: Tiemann, Uwe: Plastographie von teilkristallinen Thermoplasten am Beispiel von Polypropylen-Recyclaten.** - 1990. - 124 S.
ISBN 978-3-7983-1356-3 vergriffen
- 27: Mokrani, Gerhard: Kontinuierliches Walzpressrecken eigenverstärkter Thermoplastbleche.** - 1991. - 166 S.
ISBN 978-3-7983-1426-8 vergriffen
- 28: Elsner, Helmut: Grundlegende Untersuchungen an Kunststoff-Metall-Klebungen als Basis einer Entwicklungsmethodik.** - 1991. - 133 S.
ISBN 978-3-7983-1436-5 vergriffen
- 29: Chemnitus, Reiner: Das wissenschaftsbasierte CAD-System ICX zur Entwicklung von Kunststoff-Klebeverbindungen.** - 1991. - 183 S.
ISBN 978-3-7983-1437-3 vergriffen
- 30: Voßhenrich, Bruno: Verarbeitung flüssigkristalliner Thermoplaste zu hochfesten technischen Teilen.** - 1991. - 162 S.
ISBN 978-3-7983-1454-3 vergriffen
- 31: Piotter, Volker: Flüssigkristalline Thermoplaste und Blends verarbeitet zu optimal eigenverstärkten Teilen.** - 1994. - 158 S.
ISBN 978-3-7983-1552-3 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.
ISBN 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.
ISBN 978-3-7983-1671-3 EUR 2,60
- 34: Kämmler, Georg: Fixierzeitmodulierte Präzisionseinstellung von Kunststoffgleitlagern.** - 1996. - 172 S., zahlr. graph. Darst.
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.
ISBN 978-3-7983-1675-1 EUR 2,60
- 36: Quast, Oliver von: Universelle Methode zur Dehlogenieierung von Thermoplasten.** - 1996. - 197 S., zahlr. graph. Darst.
ISBN 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.
ISBN 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.
ISBN 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.
ISBN 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.
ISBN 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.
ISBN 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.
ISBN 978-3-7983-1770-3 EUR 2,60
- 43: Bongers, Alexander: Polymere Implantate durch spezielle Oberflächenfibrillierung.** - 1997. - 132 S., graph. Darst., 39 Photos.
ISBN 978-3-7983-1756-7 EUR 2,60
- 44: Sambale, Harald: Recycling von Thermoplasten durch Direktverarbeitung von Lösungen.** - 1999. - 120 S., Abb.
ISBN 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.
ISBN 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.
ISBN 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.
ISBN 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.
ISBN 978-3-7983-1811-3

EUR 2,60

49: Kaya, Yasar: Kunststoffanwendungen bei der Entwicklung extrakorporaler Medikalprodukte und Implantate. - 1999. - 152 S.
ISBN 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 Kunststoffverpackungen. - 1999. - 200 S.
ISBN 978-3-7983-1817-5

EUR 2,60

51: Müller, Thomas: Polymere Implantate mit Formgedächtnis am Beispiel von Stents. - 2000. - V, 128 S. -
ISBN 978-3-7983-1843-4

EUR 2,60

52: Bedekar, Aravind: Verbund von polymeren Zahnwurzelimplantaten mit Knochen. - 2001. - 184 S.
ISBN 978-3-7983-1844-1

EUR 2,60

53: Seifert, Daniel: Quantitative Analyse von Polyolefinblends zur Prozeßregelung einer Recyclinganlage. - 2002. - 125 S.
ISBN 978-3-7983-1898-4

EUR 2,60

54: Käufer, Helmut: Highlights unbekannt? Kunststoffe. Trilogie der Kunststofftechnik [1]. - 2001. - 120 S.
ISBN 978-3-7983-1874-8

EUR 2,60

55: Ziesche, Bernhard Dieter: Dimensionierung von großen Rechteckbehältern aus Thermoplasten. - 2003. - 168 S.
ISBN 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
ISBN 0174-4003
1. 1980. ff.

56: John, Ingo: Beurteilung von vernetztem UHMWPE hinsichtlich seiner Eignung als Implantatwerkstoff für Hüftgelenksschalen. - 2003. - 124 S.
ISBN 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.
ISBN 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.
ISBN 978-3-7983-1946-2

EUR 7,90

59: Yu, Erkang: Herstellung und Charakterisierung von Blends aus technischen und hochtemperaturbeständigen Thermoplasten. - 2004. - 104 S.
ISBN 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.
ISBN 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.
ISBN 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.
ISBN 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.
ISBN 978-3-7983-1975-2

EUR 19,90

64: Kabaha, Eiad: Kleinprüfstäbe zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften thermoplastischer Polymere. - 2005. - 151 S.
ISBN 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.
ISBN 978-3-7983-2018-5

EUR 18,90

66: Kheirandish, Saied: Constitutive Equations for Linear and Long-Chain-Branched Polymer Melts. - 2005. - IV, 186 S.
ISBN 978-3-7983-1997-4

EUR 17,90

67: Hetschel, Martin: Abformung von Nanostrukturen im Spritzgießverfahren zur Erzeugung von Antireflexoberflächen. - 2005. - 132 S.
ISBN 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.
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.
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.
ISBN 978-3-7983-2229-1 EUR 21,90

71: Kübler, Michael: Verfahrensentwicklung zur Herstellung gebrauchsbständiger kleinststrukturierter Kunststoffbauteile. - 2010. - XVIII, 136 S., zahlr. Abb.
ISBN 978-3-7983-2270-7 EUR 12,90

72: Schubert, Mario: Biopolymere als definierte Permeationsschicht für aktive Lebensmittelverpackungen. - 2010. - 180 S., zahlr. Tab. u. Abb.
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.
ISBN 978-3-7983-2309-4 (online)
ISBN 978-3-7983-2308-7 (print) EUR 11,90

74: Greger, Marcus: Entwicklung einer verstellbaren Dispergierringtechnik für Planetwalzenextruder. - 2012. - 136 S., zahlr. Abb.
ISBN 978-3-7983-2386-5 (print) EUR 23,90

75: Kismet, Yilmaz: Entwicklung eines Verfahrens für die Verwertung von Pulverlackrecyclaten. - 2012. - 164 S., zahlr. Abb.
ISBN 978-3-7983-2480-0 (online)
ISBN 978-3-7983-2479-4 (print) EUR 12,90

76: Himmel, Tobias: Über die Wirkung thermoplastischer Elastomere als Additive zur Unterdrückung des sharkskin-Effekts. - 2013. - VIII, 119 S. zahlr. Abb.
ISBN: 978-3-7983-2515-9 (online)
ISBN: 978-3-7983-2514-2 (print) EUR 12,00

77: Kurz, Alexander: Rheologische Untersuchungen zum Einfluss des TBPMN-Netzwerkes auf die scherinduzierte Kristallisation von Polypropylen. - 2013. - VIII, 149 S., zahlr. Abb.
ISBN 978-3-7983-2643-9 (online)
ISBN 978-3-7983-2642-2 (print) EUR 12,90

78: Taufertshöfer, Thomas: Einfluss der Verfahrenstechnik eines Planetwalzenextruders auf die elektrische Leitfähigkeit rußgefüllter Polyolefine. - 2014. - VII, 147 S., zahlr. Abb.
ISBN 978-3-7983-2690-3 (online)
ISBN 978-3-7983-2689-7 (print) EUR 12,00

79: Scheuerle, Volker: Verbesserung der Haltbarkeit von Dokumenten mit Hilfe polymerer Schichten. - 2014. - 176 S., zahlr. Abb.
ISBN 978-3-7983-2680-4 (online)
ISBN 978-3-7983-2679-8 (print) EUR 18,00

80: Mohammed, Nabilah Adel: Rheology, Processing and Properties of Polymer Nanocomposites Based on POSS and Boehmite. - 2014. - 225 S., zahlr. Abb.
ISBN 978-3-7983-2681-1 (online)

81: Kruse, Matthias: From linear to long-chain branched poly(ethylene terephthalate) – reactive extrusion, rheology and molecular characterization. - 2017. - XVI, 169 S., zahlr. Abb.
ISBN 978-3-7983-2891-4 (online)
ISBN 978-3-7983-2892-1 (print) EUR 12,00

Universitätsverlag der TU Berlin

ISBN 978-3-7983-2960-7 (print)

ISBN 978-3-7983-2961-4 (online)