

Einflussfaktoren auf das Randschichtverhalten in der Extrusion

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Michael Burgfeld

aus

Mülheim an der Ruhr

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Johannes Wortberg

Prof. Dr.-Ing. Elmar Moritzer

Tag der mündlichen Prüfung:

15.10.2019

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird über DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/70640

URN: urn:nbn:de:hbz:464-20191108-144150-5

Alle Rechte vorbehalten.

„Die Neugier steht immer an erster Stelle eines Problems, das gelöst werden will“
(Galileo Galilei)

Vorwort / Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Konstruktion und Kunststoffmaschinen der Universität Duisburg-Essen im Zeitraum von 2014 bis 2018. Für die erzielten Ergebnisse möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) sowie der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) meinen Dank für die Förderung meiner Projekte bekunden.

Mein größter Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Wortberg für das stets entgegengebrachte Vertrauen, der fachlichen Förderung sowie der wertvollen Unterstützung als Ansprechpartner während meiner Tätigkeit am Lehrstuhl. Die vielen fachlichen Diskussionen waren ein bedeutender Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit. Ferner möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. E. Moritzer für die Übernahme des Koreferates danken und das damit einhergehende Interesse an meiner Arbeit. Ebenso möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Rüdiger Deike als Vorsitzenden der Prüfungskommission sowie dem Mitprüfer Herrn Prof. Dr.-Ing. R. Schiffers bedanken.

Einen großen Dank möchte ich meiner Familie und besonders meiner Partnerin Lara für die stete Motivation, der moralischen Unterstützung und dem entgegengebrachten Zuspruch aussprechen. Ohne diesen bedingungslosen Rückhalt wäre das Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Ferner möchte ich mich bei allen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhles für Konstruktion und Kunststoffmaschinen für die angenehme Arbeitsatmosphäre und das kollegiale Verhalten bedanken. Der gemeinschaftliche Zusammenhalt sowie die vielen fachlichen und fachübergreifenden Diskussionen haben ihren Beitrag zum Erfolg dieser Arbeit geliefert. Besonders möchte ich meine ehemaligen Bürokollegen und Freunden Dr.-Ing. Gregor Karrenberg sowie Dr.-Ing. Levente Szöke danken, die mich bereits während meiner Zeit als studentische Hilfskraft am Lehrstuhl gefördert und unterstützt haben. Zudem sei auch an dieser Stelle meinen ehemaligen studentischen Hilfskräften und Abschlussarbeitern für ihr Engagement gedankt.

Für die kritische Durchsicht meiner Arbeit und den wertvollen Anregungen gilt mein Dank Sarah Datta, Jan Kummerow sowie Dr.-Ing. Gregor Karrenberg.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. M. Winterer danke ich für die Unterstützung meiner Arbeit durch die Möglichkeit das Labor des Nanoparticle Process Technology (NPPT) nutzen zu dürfen.

Jane Schwarz, Martin Schwarz sowie dem Team des Kunststofflabors der Firma Brabender GmbH & Co. KG in Duisburg möchte ich für die stete Unterstützung, das Interesse an meiner Arbeit und den gewährten Möglichkeiten, das Kunststofflabor für die verschiedensten Untersuchungen nutzen zu können, danken.

Abschließend möchte ich mich bei der ETA Kunststofftechnologie GmbH, der W. Eubel GmbH & Co. KG sowie der WEMA GmbH für die Konstruktion und Fertigung des Extrustab-Messsystems bedanken. Für die kostenlose und großzügige Bereitstellung der genutzten Versuchsmaterialien gilt mein Dank den folgenden Firmen A. Schulman GmbH, Kuraray Europe GmbH, Lanxess Deutschland GmbH, LyondellBasell Polyolefine GmbH.

Mülheim an der Ruhr, Oktober 2019

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	VII
Summary	IX
1 Einleitung	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Zielsetzung der Arbeit.....	2
2 Stand der Forschung und Technik	4
2.1 Aufbau und Eigenschaften von Kunststoffen.....	4
2.1.1 Molmasse und Molmassenverteilung.....	5
2.1.2 Bindungskräfte.....	6
2.1.3 Brownsche Molekularbewegung & Reptationsmodell.....	7
2.1.4 Additivierung.....	8
2.2 Rheologisches Materialverhalten.....	9
2.2.1 Einflussfaktoren auf das rheologische Materialverhalten.....	10
2.2.2 Thermo-rheologisches Materialverhalten.....	12
2.3 Alterung von Kunststoffen.....	14
2.3.1 Alterungsursachen.....	14
2.3.2 Alterungsvorgänge.....	14
2.3.3 Alterung während des Extrusionsprozesses.....	15
2.4 Rheometrie.....	17
2.5 Belastungsfaktoren während der Verarbeitung.....	20
3 Thermo-rheologische Materialcharakterisierung	22
3.1 Rotationsrheometer.....	23
3.1.1 Untersuchung des Materialalterungsprozesses (PE-LD).....	27
3.1.2 Darstellung der Ergebnisse für weitere Materialien (PE-HD, EVOH).....	38
3.1.3 Oberfläche-Schmelze-Interaktion.....	41
3.1.4 Zwischenfazit - Rotationsrheometer.....	44
3.2 Messkneten.....	47
3.2.1 Materialcharakterisierungen.....	48

3.2.2	Zwischenfazit - Messknetter	52
3.3	ExtruStab.....	54
3.3.1	Materialcharakterisierungen	55
3.3.2	Zwischenfazit - ExtruStab.....	62
3.4	Nachstellung des thermo-rheologischen Materialverhaltens.....	64
3.5	Fazit thermo-rheologische Materialcharakterisierung	69
4	Einfluss der Fließkanaloberfläche.....	72
4.1	Farbwechselfersuche	74
4.1.1	Experimentelle Nachstellung der Erklärungshypothese.....	75
4.1.2	Zwischenfazit - Farbwechselfersuche	79
4.2	Numerische Berechnung des instationären Randschichtverhaltens.....	81
4.2.1	Randbedingungen der Simulation.....	82
4.2.2	Überführung des Modells vom Makro- in den Mikrobereich.....	83
4.2.3	Vergleich der Simulationsergebnisse	84
4.2.4	Zwischenfazit – numerische Berechnung des Wechselprozesses	88
5	Prozessbezogene Diskussion	89
5.1	Fließkanaloberfläche	90
5.2	Strömungsmechanische Gegebenheiten.....	92
5.3	Viskosität.....	94
6	Fazit und Ausblick.....	97
7	Verzeichnisse.....	102
7.1	Literaturverzeichnis.....	102
7.2	Abbildungsverzeichnis.....	117
7.3	Tabellenverzeichnis.....	120
8	Anhang	121
8.1	Laborgeräte.....	121
8.2	Thermo-rheologische Materialcharakterisierungen	122
8.3	Versuchsergebnisse der Farbwechselfersuche.....	125
8.4	Numerische Strömungssimulationen.....	127

I Bezeichnungen

I.I Abkürzungen

Kurzzeichen	Bezeichnung
ACP	Advanced Cascade Process
AES	Augerelektronenspektroskopie
ATR	Abgeschwächte Totalreflektion
CFD	Computational Fluid Dynamics
CIE	Commission internationale de l'éclairage
Cr	Chrom
CrOx	Chromoxid
Cu	Kupfer
DEM	Discrete-Element-Method
DMA	Dynamisch-Mechanische-Analyse
DPM	Discrete-Phase-Model
ES	ExtruStab
EVOH	Ethylen-Venylalkohol-Copolymer
Fe	Eisen
FS	Frequenz-Sweep
GPC	Gelpermeationschromatographie
HKV	Hochdruckkapillar-Rheometer
HZ	Heizzone
LVE-Bereich	Linear-viskoelastischer Bereich
MK	Messknetter
MMV	Molmassenverteilung
Mo	Molybdän
PA	Polyamid
Pb	Blei
PC	Polycarbonat
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE-LD	Polyethylen niedriger Dichte

PE-HD	Polyethylen hoher Dichte
PE-m	Metallocen-Polyethylen
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
PVD	Physical Vapour Deposition
RGT-Regel	Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Regel
RR	Rotationsrheometer
Ti	Titan
ToF-SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie
TS	Time-Sweep
UDF	User-Defined-Function
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
Zn	Zink
ZTV	Zeit-Temperatur-Verschiebung

I.II Lateinische Formelzeichen

Symbol	Einheit	Bezeichnung
a_T	[-]	Temperaturverschiebungsfaktor
a^*	[-]	Grün-Rot-Achse (CIE-L*a*b*-Farbraum)
b^*	[-]	Blau-Gelb-Achse (CIE-L*a*b*-Farbraum) / Blauwert
ΔE	[-]	Farbabstand (CIE-L*a*b*-Farbraum)
f	[Hz]	Frequenz
G	[Pa]	Schubmodul
G^*	[Pa]	Komplexes Schubmodul
G'	[Pa]	Speichermodul
G''	[Pa]	Verlustmodul
L^*	[-]	Luminanz-Achse (CIE-L*a*b*-Farbraum)
l_p	[m]	Länge des Probenkörpers
M	[Nm]	Drehmoment
M_C	[g/mol]	Kritische Molmasse
\bar{M}_n	[g/mol]	Zahlenmittel der Molmasse
\bar{M}_v	[g/mol]	Viskositätsmittel der Molmasse
\bar{M}_w	[g/mol]	Gewichtsmittel der Molmasse
n	[min ⁻¹]	Drehzahl
P_{Diss}	[W/m ³]	Volumenspezifische Dissipationsleistung
R_a	[μ m]	Mittenrauwert
R_{BR}	[μ m]	Innenradius des Bilanzraumes
R_p	[m]	Radius des Probenkörpers
R_z	[μ m]	Gemittelte Rautiefe
T	[°C]	Temperatur
T_G	[°C]	Glasübergangstemperatur
T_H	[°C]	Höheres Temperaturniveau (bezogen auf T_{Ref})
T_{Ist}	[°C]	Ist-Temperatur
T_L	[°C]	Niedrigeres Temperaturniveau (bezogen auf T_{Ref})
T_{Ref}	[°C]	Referenztemperatur
T_{Soll}	[°C]	Soll-Temperatur
t_{vZ}	[s]	Verweilzeit
T_Z	[°C]	Zersetzungstemperatur
v	[m/s]	Strömungsgeschwindigkeit

I.III Griechische Formelzeichen

Symbol	Einheit	Bezeichnung
γ	[-]	Deformation
$\dot{\gamma}$	[s ⁻¹]	Schergeschwindigkeit
δ	[-]	Verlustfaktor
η	[Pa s]	Dynamische Viskosität
η^*	[Pa s]	Komplexe Viskosität
η_0	[Pa s]	Nullviskosität
η_A	[Pa s]	Viskosität des Ausgangsmaterials
η_Z	[Pa s]	Viskosität des Zielmaterials
μ	[Pa s]	Dehnaviskosität
π	[-]	Kreiszahl
τ	[Pa]	Schubspannung
ω	[rad/s]	Winkelgeschwindigkeit
ω_p	[rad/s]	Winkelgeschwindigkeit des Probenkörpers
ω_{co}	[rad/s]	Winkelgeschwindigkeit am cross-over-point ($G' = G''$)

Zusammenfassung

Als kontinuierliches Fertigungsverfahren stellt die Extrusion eines der bedeutsamsten Verfahren zur Herstellung von Produkten aus thermoplastischen Kunststoffen dar. Im industriellen Alltag sind aufgrund der enormen Material- und Farbvielfalt sowie der zunehmend sinkenden Losgrößen häufige Produktwechsel notwendig. Diese erfolgen zumeist im laufenden Extrusionsprozess durch eine direkte Umstellung auf das gewünschte Zielmaterial bzw. die benötigte Produktfarbe. Die hierfür zu vollziehenden dynamischen Wechselprozesse gehen mit einem hohen zeitlichen und materiellen Aufwand einher. Dies resultiert aus den geringen Fließgeschwindigkeiten an der Fließkanalwand, wodurch die dort befindliche Kunststoffschmelze die höchsten Verweilzeiten aufweist und folglich den Wechselprozess dominiert. Zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit gilt es daher, neben maschinenbaulichen Verbesserungen der Verfahrenstechnik sowie einer stetigen Weiterentwicklung der eingesetzten Materialien, die benötigte Wechselzeit zu minimieren. Um dieser Forderung nachzukommen und die notwendigen Wechselprozesse effizienter zu gestalten, ist ein Ausbau des Wissensstandes über das Randschichtverhalten von großer Relevanz.

Im Rahmen dieser Dissertation werden daher verschiedene Einflussfaktoren auf das Randschichtverhalten während des Extrusionsprozesses untersucht, wodurch der vorhandene Wissensstand erweitert wird. Die durchgeführten Untersuchungen umfassen sowohl das zeitabhängige thermo-rheologische Materialverhalten als auch verschiedenartige Grenzflächeninteraktionen, welche sich in katalytisch induzierte Alterungsprozesse sowie durch eine von der Oberflächentopologie beeinflussten strömungsmechanische Gegebenheiten in Randschichten gliedern.

Zur Untersuchung des rheologischen Materialverhaltens werden verschiedene am Markt etablierte Messgeräte (Rotationsrheometer, Messknetter) sowie ein neuartiges und im Zuge dieser Arbeit entwickeltes Messsystem (ExtruStab) eingesetzt und hinsichtlich der abbildbaren zeitabhängigen strukturellen Änderung miteinander verglichen. Die vorgenommenen Materialanalysen unterliegen prozessrelevanten thermischen und mechanischen Bedingungen, welche verschiedenartige materialspezifische Alterungseinflüsse induzieren. Ferner wird abhängig vom genutzten Messverfahren die Einflussnahme der mechanischen und thermischen Belastung isoliert voneinander betrachtet und innerhalb der Versuchsreihen variiert. Mittels weiterer am Rotationsrheometer vorgenommener Untersuchungen werden mögliche katalytisch induzierte Materialalterungsprozesse analysiert. Hierzu werden verschiedene, für die Kunststoffverarbeitung relevante Oberflächenbeschichtungen zugrunde gelegt. Die in einer Laboranalyse durchgeführten Messungen erfolgen exemplarisch anhand eines Polyethylens niedriger Dichte als auch hoher Dichte, einem Polyamid 6 sowie einem Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer.

Wie die Messungen belegen, sind thermoplastische Kunststoffe als reaktive Materialien anzusehen. Abhängig von der Zeit zeichnet sich ein thermo-rheologisch komplexes Materialverhalten ab, bei dem über die Prozesstemperatur, der Oberflächenbeschichtung des Fließkanals oder die Scherung des Materials ein Einfluss auf den stattfindenden Alterungsprozess genommen wird. Werden diese Erkenntnisse auf den Extrusionsprozess übertragen, ist demnach mit zeitabhängigen strukturellen Änderungen zu rechnen, die zu einem zeit- und temperaturabhängigen Prozessverhalten führen.

Neben den thermo-rheologischen Materialcharakterisierungen wird mittels praktischer Wechselsversuche dem Grenzflächenverhalten zwischen der Kunststoffschmelze und der Fließkanaloberfläche bei Farbwechselversuchen nachgegangen. Vorausgegangene Arbeiten von Groß [Gro06] und Niemeier [Nie06] legten die Vermutung nahe, dass es abhängig von der Oberflächentopologie des Fließkanals sowie der Farbpigmentgröße/-form der im Farbbatch enthaltenen Farbpigmente zu einer Stagnation dieser in der Randschicht kommt.

Eine solch mögliche Stagnation wurde experimentell durch die Verwendung zweier Farbbatches (unterschiedliche Partikelgrößen) und Fließkanaloberflächen (korundgestrahlte bzw. polierte) untersucht. Die Ergebnisse der Versuche legen hierzu dar, dass es zu einer längeren Verweilzeit der Farbpigmente in der Oberflächenstruktur kommt, je rauer diese ist und je feiner die Farbpigmente selbst sind.

Aufbauend auf diesen Versuchen wird der Wechselprozess numerisch unter Berücksichtigung der Oberflächenstruktur auf der Mikroebene abgebildet. Hierzu werden die Oberflächenstrukturen digitalisiert und in einem jeweiligen CAD-Modell berücksichtigt. Ausgehend von der Fließkanalgeometrie im Makrobereich wird eine sukzessive Verkleinerung der Geometrie durch eine Multiskalenmodellierung vorgenommen und in den Mikrobereich zur Berücksichtigung der Oberflächentopologie innerhalb der numerischen Berechnung überführt. Über ein Abbilden der strömungsmechanischen Gegebenheiten in der Randschicht wird der Wissensstand der strömungsmechanischen Situation in der Fließkanalrandschicht ausgebaut.

In den Ergebnissen der vorgenommenen CFD-Simulationen spiegeln sich die bereits experimentell gewonnenen Erkenntnisse wider. Abhängig von der Oberflächenstruktur wird das in der Randschicht vorliegende Fließverhalten beeinflusst und weicht folglich von der Primärströmung im Fließkanal ab. Ein langsamerer Austrag der Farbpartikel aus der Oberflächenstruktur ist die Folge. Folgerichtig bilden die Simulationen die aus den praktischen Versuchen erkannten Unterschiede im Wechselverhalten unter Verwendung der jeweiligen Oberflächentopologie ab.

Zusammenfassend wurden im Rahmen dieser Arbeit der Wissensstand zur Erfassung zeitabhängiger molekularer Änderungen von thermoplastischen Kunststoffen erweitert sowie verschiedenartige Grenzflächeninteraktion nachgewiesen. Durch ein Zusammentragen der gewonnenen Erkenntnisse aus den genutzten Messverfahren zur rheologischen Charakterisierung ist eine detaillierte Analyse und Beschreibung der zum Tragen kommenden Alterungsprozesse auf molekularer Ebene gewährleistet. Wie die verschiedenen Untersuchungen zeigten, nimmt insbesondere eine Oberflächen-Schmelze-Interaktion einen vielseitigen Einfluss auf den Extrusionsprozess. Neben katalytisch induzierten Alterungsprozessen ausgehend von der beschichteten bzw. metallischen Fließkanaloberfläche nimmt die Oberflächentopologie einen Einfluss auf die strömungsmechanische Situation in der Randschicht.

Durch den generierten und erweiterten Wissensstand bezüglich des thermo-rheologischen Materialverhaltens sowie des Randschichtverhaltens kann eine Verbesserung bei der Prozessführung als auch beim Einsatz von Beschichtungen erzielt werden. Weiterführende Untersuchungen hinsichtlich einer Grenzflächeninteraktion zwischen verschiedenen Kunststofftypen sowie einer Weiterentwicklung der Messtechnik zur Berücksichtigung des Einflusses des Druckes auf den Alterungsprozess sind denkbar.

Summary

As a continuous manufacturing process, extrusion is one of the most important processes to produce products made of thermoplastics. In industrial everyday life, product changes are necessary because of decreasing lot sizes and constantly changing market requirements. These are usually carried out during the extrusion process by a direct change to the desired target material or product colour.

For this purpose, required dynamic changeover processes are associated with a high expenditure of time and material, which are a result of the low flow velocities at the flow channel wall.

Plastic melt located in the surface layer has the highest residence times and dominates thus the changeover process time. To increase economic efficiency, it is therefore important to minimize the required time. In order to reach this requirement and to make the necessary change processes more efficient, an expansion of the knowledge about the boundary layer behaviour is of considerable relevance.

For this reason, within the scope of this thesis, different influence factors on the boundary layer behaviour during the extrusion process are investigated and the currently available knowledge expanded. The performed investigations include thermo-rheological material behaviour as well as different interactions in the boundary layer. Furthermore, the interactions are subdivided into catalytically induced material ageing processes as well as fluid mechanical conditions influenced by the surface topology.

An investigation of the rheological material behaviour is provided by various measurement devices (rotational rheometer, measuring mixers), which are established on the market as well as a new measurement device (ExtruStab), which is developed during this work. All measuring procedures are compared to each other in terms of the detectable time-dependent structural changes of the material. The conducted material analyses are made under process-relevant thermal and mechanical requirements, which induced different material specific to ageing processes. Furthermore, depending on the measurement devices, the thermal and mechanical load are considered in isolation and are varied within the test series. By using the rotational rheometer, a possible catalytically induced material ageing process is analysed. For this, various for the extrusion process relevant surface coatings are used. The laboratory analysis is conducted exemplarily by a low-density polyethylene respectively high-density, polyamide 6 as well as an ethylene vinyl alcohol copolymer.

As the measurements prove, it must be considered that thermoplastics are reactive materials. Depending on time, a thermo-rheological complex material behaviour emerges, which will be influenced by the process temperature, coating of the flow channel surface or shearing of the material. Transferred to the extrusion process, it must be expected that time-dependent structure changes lead to a changed process behaviour.

In addition to the thermo-rheological investigation, the boundary surface behaviour between the flow channel surface and the plastic melt during the colour change process is investigated by practical colour changes. In previous works by Groß [Gro06] and Niemeier [Nie06], it is assumed that depending on the surface topology of the flow channel, the colour pigments stagnate in the boundary layer depending on their size and geometry.

Experimentally, this possible stagnation was investigated by using two different colour batches (different particle sizes) and flow channel surfaces (corundum blasted respectively polished). The results of the experiments show that there is an extended residence time of the colour pigments in the surface structure, the rougher it is and the finer the colour pigments themselves are.

Based on the knowledge of these experiments, the changeover process is calculated numerically on micro-level in consideration of the surface topology. For this purpose, the surface structure is digitalized and taken into account in a respective CAD model. Beginning from the flow channel geometry in the macro-level, a successive miniaturisation of the geometry is made by a multi-scale modelling. Through this, it is possible to consider the surface topology through the CFD-Simulation. By mapping the fluid-mechanical conditions in the boundary layer, the knowledge of the fluid mechanical situation in the flow channel boundary layer is expanded.

The results of the CFD-simulation reflect the knowledge gained by experimental work. Depending on the surface topology, the resulting flow conditions in the boundary layer differ to the primary flow conditions in the flow channel. This lead to a slow resolve of the colour pigments. Consequently, the results of the numerical calculations show recognized differences in practical investigations of the changeover processes by using the respective surface topology.

In summary, this thesis expands the knowledge for the detection of time-dependent molecular changes of thermoplastics and proves various boundary layer interactions. A detailed analysis and description of the ageing processes at the molecular level is ensured by gathering the knowledge gained from the measurement methods used for rheological. As the different investigations show, especially a surface melt interaction has a wide-ranging influence on the extrusion process. In addition to catalytically indicated aging processes due to the coated or metallic flow channel surface, the surface topology has an influence on the fluid-mechanical situation in the boundary layer. Through the generated and extended knowledge about the thermo-rheological material and the boundary layer behaviour, an improvement of the process management, as well as the use of coatings and surface finish, is possible. Furthermore, investigations of a surface boundary interaction between different plastic grades as well as used measurement systems to consider the influence of the pressure are thinkable.

1 Einleitung

Aufgrund ihrer physikalischen und mechanischen Eigenschaften finden thermoplastische Kunststoffe in den verschiedensten Branchen ihre Anwendung. Die kontinuierliche Herstellung von Halbzeugen wie bspw. Folien, Platten, Profilen, Rohren oder Schläuche erfolgt mittels des urformenden Fertigungsverfahrens *Extrusion*. Hierbei wird der zumeist granulatformige Kunststoffrohstoff innerhalb eines Extruders durch eine rotierende Plastifizierschnecke in einem temperierten Zylinder durch Umwandlung mechanischer in thermische Energie (Dissipation) plastifiziert und homogenisiert. Ein am Ende des Extruders befindliches formgebendes Werkzeug erzeugt die gewünschte zweidimensionale Geometrie des Produktes, welches in die dritte Raumrichtung extrudiert wird. Nach dem formgebenden Werkzeug erfolgt die Abkühlung des Extrudates über verschiedene Kühlmedien (Luft, Wasser) sowie die Konfektionierung nach einem vollständigen Erstarren der Schmelze. [Bon14, MH15]

Im Jahr 2016 wurden weltweit 335 Mio. t verschiedenster Kunststofftypen verarbeitet, bei der Europa (EU28+NO/CH) anteilig 60 Mio. t zur Gesamtmenge beiträgt. In Deutschland wurden davon 24,5 % oder 15 Mio. t Kunststoff verarbeitet [PLA18], wodurch die Bedeutsamkeit der nationalen Kunststoffindustrie für Europa hervorgehoben wird. Sowohl unter ökologischen als auch wirtschaftlichen Gesichtspunkten gilt es daher den Extrusionsprozess effizienter zu gestalten.

1.1 Motivation

Zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Verarbeitungsprozesses stehen verschiedene Optimierungspotenziale zur Verfügung. Neben einer stetigen Weiterentwicklung der eingesetzten Materialien werden über Verbesserungen und Neuentwicklungen bei der eingesetzten Verfahrenstechnik höhere Ausstoßleistungen erzielt und maschinenbauliche Potenziale ausgeschöpft.

Weitere Möglichkeiten ergeben sich aus dem Extrusionsprozess selbst, bei dem durch Downgauging oder der Vermeidung und Wiederverwertung innerprozesslicher Abfälle die anfallenden Rohstoffkosten gesenkt werden [And15, Bru10, MH15]. Aufgrund der Forderung zeitnaher Lieferungen sowie stetig steigender Kundenanforderungen führen sinkende Losgrößen und Lagerflächen ferner dazu, dass kunststoffverarbeitende Unternehmen dazu angehalten sind, in ihrem Produktionsalltag immer häufiger Farb- und Materialwechsel zu vollziehen. Dieser notwendige Umstellprozess zur Erfüllung kundenspezifischer Anforderungen ist maßgeblich an die Wirtschaftlichkeit gekoppelt. Im laufenden Betrieb stellen Produktumstellungen sowohl einen energetischen, zeitlichen als auch materiellen Verlust dar, bei dem keine Herstellung von vertriebsfähigen Endprodukten erfolgt. Die anfallenden Kosten sind daher auf die sinkenden Losgrößen umzulegen. Ferner wird in diesem Zeitraum Ausschussware produziert, die nur bedingt innerhalb einer stofflichen Kreislaufwirtschaft dem Prozess zurückgeführt werden kann [BB+12, Gr06, Szö14, WGG08]

Eine von Wichmann [Wic99] erstellte qualitative Statistik von Ausschussursachen in der Blasfolienextrusion führt an, dass Wechselprozesse die häufigste Ursache bei der Produktion von Ausschussware sind. Daran gefolgt werden Oberflächenfehler wie Stippen oder Schlieren als weitere Beweggründe angeführt. Beide Ursachen werden über das Randschichtverhalten während des Extrusionsprozesses beeinflusst.

Unter dem Begriff „*Randschichtverhalten*“ wird das strömungsmechanische und thermo-rheologische Materialverhalten in der Fließkanalrandschicht verstanden. Bedingt durch geringe Fließgeschwindigkeiten in diesem Bereich, verschiedenartige Wechselwirkungen mit der Fließkanaloberfläche oder materialeitige Alterungsprozesse kommt es zu längeren Wechselzeiten bei Produktumstellprozessen oder zu Ablagerungen, welche sich bspw. in Form von Oberflächenfehlern in einer extrudierten Folie abzeichnen.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Aus wissenschaftlicher Sicht besteht daher ein großer Bedarf, die Vorgänge in der Randschicht zu betrachten und den vorhandenen Wissensstand auszubauen. Abgeleitet aus der unzureichenden Kenntnis über das Randschichtverhalten im Extrusionsprozess gilt es als Zielsetzung dieser Arbeit verschiedene, in diesem Bereich vorliegende, Einflussfaktoren zu untersuchen. Diese umfassen sowohl das thermo-rheologische Materialverhalten als auch eine verschiedenartige Einflussnahme der Fließkanaloberfläche.

Prozessbezogene Untersuchungen des Materialverhaltens wurden bereits in [MRO07, TJ12, Zah95] für Massenkunststoffe wie bspw. Polyethylen oder Polypropylen vorgenommen. Hierzu wurde das sich ändernde Materialverhalten durch eine Mehrfachextrusion untersucht. Eine gezielte Betrachtung des eintretenden Alterungsprozesses infolge von hohen Verweilzeiten und damit einhergehenden thermisch-mechanischen Beanspruchung in der Randschicht erfolgte bisher nicht. Eintretende Viskositätsänderungen nehmen einen bedeutsamen Einfluss auf die strömungsmechanischen Gegebenheiten in der Fließkanalrandschicht. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit zur Bewertung des rheologischen Materialverhaltens die Viskosität der Kunststoffschmelze herangezogen. Daher wird von einer detaillierten Analyse der eintretenden strukturellen Änderung auf molekularer Ebene über die Gelpermeationschromatographie (GPC) oder der Lichtstreuung wird abgesehen.

Aktuelle Messverfahren der Rheometrie bilden das Materialverhalten nur eingeschränkt ab oder besitzen messtechnische Restriktionen, die eine vollständige Beschreibung der molekularen Änderung nicht ermöglichen. Folglich wird das zeitabhängige rheologische Verhalten unter Berücksichtigung verschiedener Einflussfaktoren mittels unterschiedlicher Messverfahren charakterisiert sowie die Abbildbarkeit von Alterungsprozessen untereinander verglichen. Diese Untersuchungen umfassen das rheologische Materialverhalten unter *mechanisch*, *thermisch* sowie *katalytisch* induzierten Alterungsprozessen. Durch das Zusammentragen der einzelnen Messergebnisse erfolgt eine prozessnahe Charakterisierung des Materialverhaltens. Auf eine detaillierte Diskussion der chemischen Ursache für den jeweils zum Tragen kommenden Alterungsprozess der Materialien wird, wie bereits angeführt, verzichtet. Das Hauptaugenmerk liegt somit auf der Untersuchung von Einflussfaktoren auf das thermo-rheologische Materialverhalten in der Fließkanalrandschicht, um daraus für den Extrusionsprozess ableitbare Prozess- und maschinenbauliche Verbesserungen anzustreben.

Neben dem rheologischen Materialverhalten werden verschiedenartige Wechselwirkungen zwischen der Kunststoffschmelze und Fließkanaloberfläche betrachtet. Diese umfassen sowohl katalytische Effekte als auch Interaktionen zwischen Farbpigmenten von Farbatches und der Oberflächenstruktur des Fließkanals. Zur Analyse der Korrelation zwischen Oberflächenstruktur des Fließkanals und des zu verarbeitenden Materials werden praktische Farbwechselversuche vorgenommen. Dabei werden sowohl die Oberflächenstruktur des Fließkanals als auch die Größe der Farbpigmente variiert. Aufbauend darauf werden unter Berücksichtigung der

Oberflächenstrukturen numerische Strömungssimulationen im Mikrobereich vorgenommen, um einen detaillierten Einblick in die Einflüsse auf die strömungsmechanischen Gegebenheiten in der Fließkanalrandschicht zu erlangen.

Somit gilt es, Potenziale bei der Prozessführung aus den rheologischen Untersuchungen aufzudecken und maschinenbauliche Verbesserungen aus der Oberflächen-Schmelze-Interaktion abzuleiten, um die Wirtschaftlichkeit durch Reduktion von Ausschussmengen zu steigern.

Zusammenfassend werden innerhalb dieser Arbeit verschiedene Einflüsse auf das Randschichtverhalten sowie deren Auswirkung auf den Extrusionsprozess analysiert:

- **Thermo-rheologisches Materialverhalten**
 - *Erfassung thermisch und mechanisch induzierter molekularer Änderungen*
 - *Katalytische Wirkung von Oberflächen*

- **Strömungsvorgänge in der Randschicht**
 - *Verweilzeit von Farbpigmenten in Oberflächentopologien*
 - *Numerische Berechnung des instationären Wechselprozesses im Mikrobereich unter Berücksichtigung der Oberflächentopologie*

2 Stand der Forschung und Technik

Im Folgenden werden zunächst die Grundlagen des Aufbaus von thermoplastischen Kunststoffen sowie deren rheologisches Materialverhalten, unabhängig von zeitlichen strukturellen Änderungen, angeführt. Anschließend erfolgt eine Abgrenzung zwischen thermo-rheologisch einfachem und komplexem Verhalten. Hinsichtlich der Interpretationen des thermo-rheologisch komplexen Verhaltens werden die im Material stattfindenden Änderungen auf molekularer Ebene durch physikalische und chemische Alterungsvorgänge angeführt. Abschließend werden Messmethoden zur Erfassung des Fließverhaltens vorgestellt sowie die während des Extrusionsprozesses wirkenden Belastungsfaktoren auf die Kunststoffschmelze.

2.1 Aufbau und Eigenschaften von Kunststoffen

Thermoplastische Kunststoffe sind synthetisch hergestellte Werkstoffe, die auf organischen Verbindungen basieren [SE05]. Ihr makromolekularer Aufbau beruht auf langkettigen, Makromolekülen, sogenannten Polymeren, welche eine Mindestbeteiligung von 1000 Atomen pro Makromolekül aufweisen [Ehr11, KMN12]. Ihre chemische Struktur basiert auf niedermolekularen und reaktionsfreudigen Molekülen, sogenannten Monomeren, welche mittels kovalenter Bindungen miteinander verbunden sind [Bon16]. Um Makromoleküle zu bilden, werden polymerisierbare ungesättigte Kohlenstoffverbindungen genutzt [Gru80]. Abhängig von der Reaktionsart der Monomere werden über verschiedene Polymerisationsarten (Polymerisation, Polykondensation, Polyaddition) niedermolekulare Monomere zu einem hochmolekularen Polymer überführt [Bar14, BS12]. Zur Erklärung des Reaktionsprinzips der jeweils zum Tragen kommenden Polymerisationsart sei auf weiterführende Literatur [Fel17, KK14, KMN14, SE05] verwiesen.

Im einfachsten Fall entsteht eine wie in Abbildung 2-1 dargestellte lineare Molekülkette. Davon abweichend können Makromoleküle komplexere Strukturen aufweisen, bei denen durch Verzweigungspunkte Seitenketten ausgehen [Kai11].

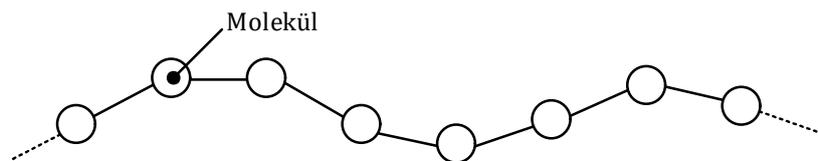


Abbildung 2-1: Fadenmodell für ein einfaches Makromolekül nach [Kai11]

Der Aufbau der Molekülkette über die Monomere variiert zwischen den einzelnen Kunststofftypen. Während Homopolymere lediglich ein Monomer als konstitutionelle Repetiereinheit aufweisen, werden bei Copolymeren zwei oder mehr Monomertypen zu einem Makromolekül verbunden. Dem liegt zugrunde, dass über die chemische Verknüpfung der verschiedenen Monomere die Eigenschaften verschiedener Kunststofftypen vereint werden. [Bon16, Ehr11, KMN12, Spe06] Neben der Primärstruktur (chemischer Aufbau) des Makromoleküls, umfasst die Sekundärstruktur die Anordnung der Kettensegmente sowie die geometrische Gestalt des Makromoleküls. Bezogen auf die räumliche Anordnung von Kettensegmenten des Polymers, werden diese hinsichtlich ihrer Regelmäßigkeit in amorph und teilkristallin gegliedert. Die Anordnung einzelner Kettensegmente bei amorphen Thermoplasten entspricht einem statistischen Knäuel, bei dem keine geordneten und regelmäßigen Strukturen

vorliegen. Teilkristalline Kunststoffe weisen hingegen sowohl ungeordnete als auch geordnete Strukturen auf [Bon14].

2.1.1 Molmasse und Molmassenverteilung

Die Charakterisierung eines Polymers erfolgt über die *Molmasse* (Molekulargewicht) und *Molmassenverteilung*. Während in der organischen Chemie das Molekulargewicht aufgrund der Monodispersität von niedermolekularen Verbindungen eindeutig bestimmbar ist, kann dies für hochmolekulare Verbindungen nicht gleichermaßen erfolgen [Bon16, RC03]. Kunststoffe entsprechen polymolekularen (polydispersen) Stoffsystemen, welches keine einheitliche Molmasse aufweist. Die Größe des Makromoleküls wird deshalb über verschiedene Mittelwerte, die sich auf die Molmasse beziehen, wie das zahlenmittlere \bar{M}_n , der viskositätsmittlere \bar{M}_v oder dem Gewichtsmittel \bar{M}_w der Molmasse beschrieben. Zur vollständigen Beschreibung des Polymers sollten stets mehrere Mittelwerte herangezogen werden. Ferner korrelieren diese mit der Festigkeit (\bar{M}_n) oder der Viskosität (\bar{M}_w), wodurch Rückschlüsse hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften und der Verarbeitbarkeit möglich sind. [Cow97, Kai11, LGN14, Str07]

Resultierend aus ihrer Bildungskinetik weisen Makromoleküle unterschiedliche Kettenlängen auf, wodurch sich eine Molmassenverteilung (MMV) ergibt. Kunststoffe entsprechen somit einem Gemisch von Makromolekülen unterschiedlicher Längen [Cow97]. Neben unimodalen Molmassenverteilungen (Abbildung 2-2) existieren bimodale bzw. multimodale Verteilungen. Eine unimodale Molmassenverteilung stellt einen Kompromiss zwischen Verarbeitbarkeit und erzielbaren mechanischen Eigenschaften dar. Während beispielsweise bei Polyethylen ein höheres Molekulargewicht die mechanischen Eigenschaften positiv beeinflusst, steigt zeitgleich die Viskosität mit an, wodurch die Verarbeitbarkeit negativ beeinflusst und die Anwendbarkeit limitiert wird [SXY+12]. Um dem entgegenzuwirken, wurden in den letzten Jahren immer mehr Untersuchungen [LSP02, LSP03] hinsichtlich einer bimodalen bzw. multimodalen Molmassenverteilung angestellt. Diese besitzen sowohl nieder- als auch hochmolekulare Komponenten, wodurch anwendungsspezifische Anforderungen an die Verarbeitbarkeit und mechanischen Eigenschaften erreicht werden. [Ka16, Kei06, ML02, NK08]

Eine Auflistung des Einflusses der Molmasse und Molmassenverteilung für verschiedene Kunststofftypen ist in [Wol62] aufgeführt.

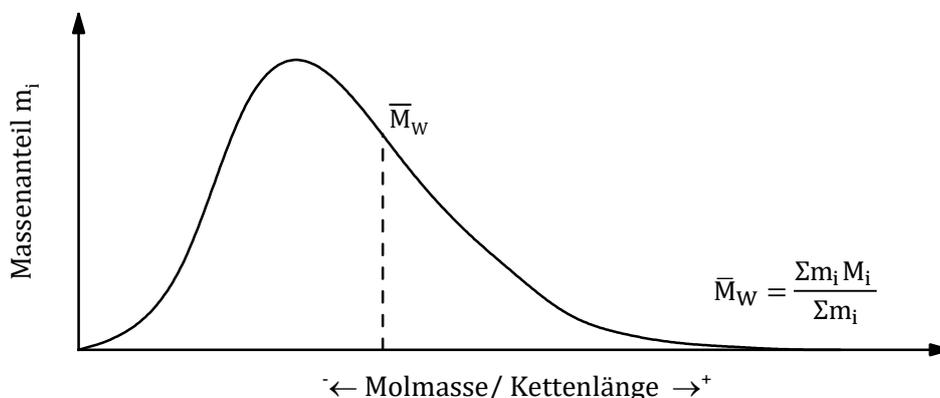


Abbildung 2-2: Exemplarische Darstellung einer unimodalen Molmassenverteilung

2.1.2 Bindungskräfte

Die auf molekularer Ebene herrschenden Bindungskräfte werden in *Haupt-* (chemische Bindungen) und *Nebervalenzbindungen* (physikalische Bindungen) gegliedert. Hauptvalenzbindungen liegen sowohl zwischen einzelnen Atomen zur Bildung eines Monomers als auch zwischen den einzelnen Monomeren in einem Makromolekül vor. Nebervalenzbindungen, auch als intermolekulare Kräfte bezeichnet, entsprechen physikalischen Bindungen zwischen chemisch nicht verbundenen Makromolekülen. Sie beschreiben die Art und Stärke der vorliegenden Anziehungskräfte und sind abhängig vom Abstand der Molekülketten zueinander. Die zwischen den Atomen wirkenden intermolekularen Bindungen umfassen Dipol-Dipol-Kräfte, Dispersions- und Induktionskräfte sowie Wasserstoffbrückenbindungen. Lediglich bei vernetzten Makromolekülen liegen kovalente Bindungen auch zwischen den einzelnen Molekülketten vor. [Bon14, Ehr11, Kai11] Abbildung 2-3 stellt die angeführten Bindungskräfte anhand zweier Makromoleküle für den unvernnetzten Zustand dar.

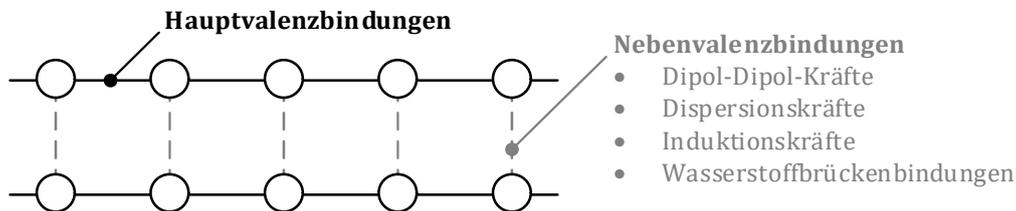


Abbildung 2-3: Haupt- und Nebervalenzbindungen innerhalb des Makromoleküls nach [Bon14, SE05]

Ferner unterscheiden sich die beiden Bindungsarten hinsichtlich ihrer Stabilität. Kovalente Bindungen von thermoplastischen Kunststoffen sind während der Verarbeitung stabil, sofern keine chemische Reaktion eintritt. Lediglich beim Erreichen einer materialspezifischen Zersetzungstemperatur T_z liegt die erforderliche Bindungsenergie (Dissoziationsenergie) vor, um eine vollständige Spaltung der Hauptvalenzbindungen zu bewirken [Kai11, Käu78]. Im Vergleich hierzu weisen intermolekulare Bindungen eine Temperaturabhängigkeit auf, welche auf die in Abschnitt 2.1.3 beschriebene brownische Molekularbewegung zurückzuführen ist. Diese bewirkt mit ansteigender Temperatur stärkere Molekülschwingungen, wodurch sich abhängig von der Drehbewegung der Molekülkette bzw. einzelner Segmente der Abstand zwischen den Molekülketten vergrößert und eine Verringerung der Nebervalenzkräfte eintritt.

Die Beweglichkeit der Molekülkette wird ferner durch die jeweilige Bindungsart beeinflusst. Während der Abstand einzelner Monomere, unabhängig einer aufgebrachten äußeren Beanspruchung, über Hauptvalenzbindungen zueinander fixiert ist, lassen Nebervalenzbindungen eine Änderung der räumlichen Anordnung (Konformation) der einzelnen Monomere zu. Diese können bei unvernnetzten Molekülketten durch Wirkung von äußeren Kräften verdreht und gegeneinander verschoben werden. [Käu78, LGN14] Zusätzlich zu physikalischen Bindungen treten mechanische Bindungen auf, welche Verschlaufungen von Molekülen untereinander entsprechen. [Kai11, SE05]

2.1.3 Brownsche Molekularbewegung & Reptationsmodell

Molekülketten unterliegen einer thermisch getriebenen Eigenbewegung, der sogenannten *brownschen Molekularbewegung*. Diese bewirkt Platzwechselfvorgänge auf molekularer Ebene bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunktes [Bon14]. Aufgrund der Gegebenheit, dass kristalline Strukturen ähnlich einer Vernetzung verfestigend wirken, finden diese Umlagerungsprozesse ausschließlich in amorphen Bereichen statt [Ho65].

Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G wird die brownsche Molekularbewegung zunächst durch intermolekulare Kräfte dominiert. Lediglich intramolekulare Bewegungen (mikro-brownsche Molekularbewegungen) von Kettensegmenten und Seitenketten sind möglich, die sowohl eine Änderung der Lage im Raum als auch der Form der Makromoleküle ermöglicht. Das Verhalten zwischen der Molekularbewegung und Temperatur ist konträr zueinander. Ab Temperaturen oberhalb T_G überwiegt, durch die gesteigerte Beweglichkeit der Makromoleküle, die thermische Eigenbewegung, die Nebervalenzkräfte und makro-brownsche Molekularbewegung treten auf. Diese führen zu einem aneinander abgleiten bzw. entschlaufen von Molekülketten. [Bon14, SH14]

Wird die Kunststoffschmelze im unbewegten und entropisch günstigsten Zustand betrachtet, besteht diese aus einzelnen Makromolekülen, welche mechanische Bindungen untereinander aufweisen und eine knäulartige Konformation einnehmen [Ehr11]. Wird in diesem Zustand eine einzelne Molekülkette betrachtet, so bewegt diese sich „schlangenartig“ um die vorliegenden mechanischen Bindungen mit den Nachbarketten, was als *Reptation* bezeichnet wird. Dieser Prozess wurde von de Gennes [Gen71, Gen83] erstmalig beobachtet und von Russel et al. [Rus93] experimentell bestätigt. Der Reptationsprozess beschreibt die Dynamik einer Molekülkette unter Berücksichtigung des Einflusses von gegenwärtigen mechanischen Bindungen [Wra14]. Doi und Edwards stellten hierzu ein Reptationsmodell auf, bei dem die Viskoelastizität und Diffusion von konzentrierten Polymerlösungen und -schmelzen durch ein „Röhrenmodell“ (tube model) beschrieben werden [DE78a, DE78b, DE78c, DE79, DE86]. In diesem Modell wird der Bewegungsfreiraum einer einzelnen Molekülkette durch eine hypothetische Röhre begrenzt, welche sich aus den Berührungsstellen bzw. Verschlaufungspunkten der Molekülkette mit Nachbarketten erschließt (siehe Abbildung 2-4). Infolge der thermisch getriebenen Bewegung, welche einer Längsdiffusion entspricht, werden die vorhandenen temporären Verschlaufungen gelöst und an anderer Stelle neugebildet. Die Molekülkette bewegt sich vollständig durch ihre Röhre, verlässt diese und befindet sich anschließend durch neue Verschlaufungen in einer andersartigen. [Ehr11, Str07] Durch das Vorhandensein von Seitenketten kann es ferner zu Verschlaufungen mit der Röhre selbst führen, wodurch die Bewegung der gesamten Kette verzögert oder behindert wird [Höf06].

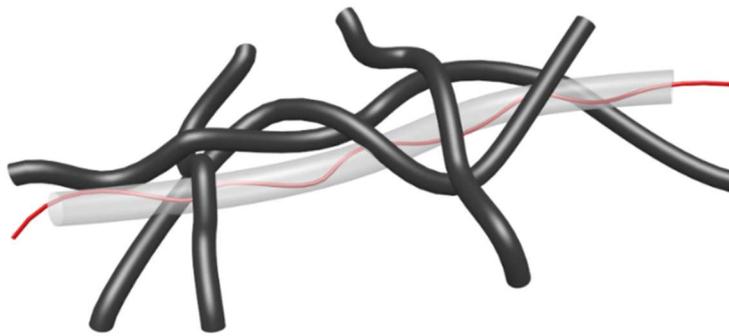


Abbildung 2-4: Röhrenmodell

Ein Fließen der Kunststoffschmelze auf molekularer Ebene basiert demzufolge auf einer unabhängig voneinander ablaufenden, zeitlichen Änderung der räumlichen Position einzelner Segmente der Molekülkette [KMN14].

2.1.4 Additivierung

Mit der stetigen Weiterentwicklung von Extrusionsanlagen und der damit einhergehenden Erhöhung der Ausstoßleistung geraten organische Makromoleküle, insbesondere durch die Forderung nach höheren Temperaturbeständigkeiten, an ihre Belastbarkeitsgrenze. Besonders der Einfluss von Sauerstoff bei einer gleichzeitigen thermischen Belastung führt bei den meisten Kunststoffen bereits während des Verarbeitungsprozesses zu einer Materialalterung. Um jedoch vor einer Alterung während der Verarbeitung und im Gebrauch zu schützen, werden Kunststoffe zusätzlich mit einem Additiv (Funktions-Zusatzstoff) versehen.

Über die Verwendung von verschiedenen Additiven (Verarbeitungs- bzw. Gebrauchsadditive) wird eine gezielte Modifizierung des Rohstoffes vorgenommen [Bas10]. Diese schützen vor einem Abbauverhalten während des Verarbeitungsprozesses, erleichtern die Verarbeitbarkeit und wirken stabilisierend im Hinblick auf einen thermischen oder UV-induzierten Abbau während des Gebrauchs. Folglich werden gezielt bedeutsame Eigenschaften sowohl für die Verarbeitung als auch für das Endprodukt gesteuert und das Eigenschaftsspektrum erweitert. [MS16] Die Wirksamkeit von Additiven ist sowohl abhängig von der chemischen Struktur des Kunststoffes als auch von den vorherrschenden Temperaturen. Resultierende Reaktionen zeigen dabei nicht nur Synergieeffekte auf, sondern können auch zu nicht erwünschten Reaktionen zwischen verschiedenen Additiven bzw. zwischen Additiv und Polymer führen [BB+13, EP13]. Dementsprechend wird während des Extrusionsprozesses ein reaktives Material verarbeitet, bei dem es durch zeitversetzte Reaktionen zu positiven/negativen Eigenschaftsänderungen kommen kann.

Neben Additiven kommen Füll- und Verstärkungsstoffe zum Einsatz, die zur Erreichung von mechanischen Anforderungen genutzt werden, denen das alleinige Grundpolymer nicht gerecht wird [Bon16, MS16]. Kunststoffe entsprechen demnach Formmassen, bei denen das Grundpolymer mit Additiven, sowie Füll- und Verstärkungsstoffen versehen wird [FS17].

2.2 Rheologisches Materialverhalten

Unter dem Begriff „*Rheologie*“ wird die Lehre des Fließverhaltens von Fluiden verstanden, bei der zwei grundlegende Aspekte Beachtung zuteilwird. Zum einen der quantitative Zusammenhang zwischen der resultierenden Deformation infolge einer auf das Material wirkenden Kraft und die hieraus im Inneren auftretenden Reaktionen. Zum anderen die Erarbeitung von Beziehungen, die aufzeigen, wie sowohl das rheologische Verhalten durch die Struktur bzw. Zusammensetzung des Materials als auch durch Einflüsse wie beispielsweise Druck und Temperatur beeinflusst wird. [Bös10, DW99, Met14, Reh01]

Fluide weisen verschiedene Fließeigenschaften auf, weshalb zwischen *newtonschem* und *nicht-newtonschem Fließverhalten* unterschieden wird. Bei einem nicht-newtonschen Fließverhalten wird ferner zwischen dilatantem, strukturviskosen, oder Bingham-Fluide differenziert [MH+11]. Unabhängig vom Fluidtyp wird das Fließverhalten zur physikalischen Charakterisierung mittels der *dynamischen Viskosität* η ausgedrückt und für Aussagen hinsichtlich der Verarbeitbarkeit sowie dem Verhalten unter mechanischer Belastung herangezogen [Gru80].

Während der Verarbeitung unterliegen Kunststoffschmelze sowohl Scher- als auch Dehndeformationen, weshalb der Begriff „*Viskosität*“ zur weiteren Spezifizierung in Scher- und Dehnaviskosität gegliedert wird [DW99, MH+11]. Zumeist unterliegt die Kunststoffschmelze aufgrund von Schlepp- oder Druckströmungen einer Scherdeformation [Bon14, Ehr11], weswegen im weiteren Verlauf auf die für den Extrusionsprozess bedeutsame Scherviskosität eingegangen wird.

Gemäß des newtonschen Fluidreibungsgesetzes entspricht die Scherviskosität bei newtonschen Fluiden einem Proportionalitätsfaktor, welcher aus dem Quotienten der *Schubspannung* τ und der senkrecht zur Strömungsrichtung auftretenden *Schergeschwindigkeit* $\dot{\gamma}$ (Geschwindigkeitsgradienten) gebildet wird (Gleichung 2-1) [Sig14]. Für eine ausführliche Erklärung und Herleitung dieses Zusammenhanges mittels des Zwei-Platten Modell nach Newton sei auf Grundlagenliteratur [Bon14, MH+11, Sig14, SpA10] verwiesen.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Gleichung 2-1: Zusammenhang zwischen Schubspannung und Schergeschwindigkeit

Aufgrund ihres makromolekularen Aufbaus weist die Viskosität von Kunststoffschmelzen eine Abhängigkeit zur Schergeschwindigkeit auf und unterliegt einem strukturviskosen bzw. pseudoplastischen Fließverhalten. Dies bedeutet, dass mit steigender Schergeschwindigkeit ein Abfall der Viskosität einhergeht. Ein Vergleich der Viskositätskurven beider erwähneter Fluidtypen erfolgt exemplarisch in Abbildung 2-5. Hierzu wird in doppeltlogarithmischer Darstellung die Viskosität über die Schergeschwindigkeit aufgetragen.

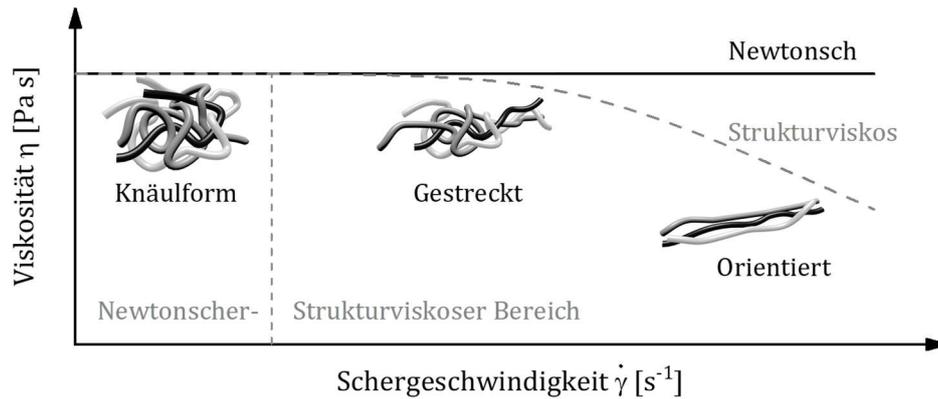


Abbildung 2-5: Viskositätskurven für verschiedene Fluidtypen; Molekülkettenorientierung

Im Bereich kleiner Schergeschwindigkeiten liegen zunächst mechanische Bindungen zwischen den Makromolekülen vor, was ein newtonsches Fließverhalten zur Folge hat. Die in diesem Bereich vorliegende konstante Viskosität wird als *Nullviskosität* η_0 bezeichnet und ist insbesondere bei langkettigen Makromolekülen zu beobachten. [Bon14, Rau14] Nach dem Überschreiten einer materialspezifischen Schergeschwindigkeit werden die im Scherfeld befindlichen Molekülketten entflochten und in Fließrichtung ausgerichtet. Dies steht der desorientierenden brownischen Molekularbewegung gegenüber [MH+11, Pah82]. Infolge der räumlichen Ausrichtung tritt eine gesteigerte Beweglichkeit ein, welche die Reibung zwischen den einzelnen Molekülketten reduziert und eine erleichterte Verschiebung der Ketten ermöglicht. Folglich fällt die Viskosität progressiv mit ansteigender Schergeschwindigkeit ab. [DW99, Käu78, KMN14, Pah82]

Während des Extrusionsprozesses wird die Kunststoffschmelze verschiedenen Schergeschwindigkeitsbelastungen ausgesetzt, weshalb abhängig vom Kunststofftyp sowohl Viskositäten im Bereich der Nullviskosität als auch im ausgeprägten strukturviskosen Bereich vorliegen.

2.2.1 Einflussfaktoren auf das rheologische Materialverhalten

Neben der Schergeschwindigkeit existieren weitere Einflussfaktoren auf das rheologische Materialverhalten. Diese können gemäß den nach [DW99] in Tabelle 1 aufgeführten Einflüssen gegliedert werden und resultieren sowohl aus dem molekularen Aufbau des Materials als auch aus den Prozessbedingungen.

Tabelle 1: Einflussfaktoren auf das rheologische Materialverhalten

Molekularer Aufbau:	Prozessbedingungen:
<ul style="list-style-type: none"> • Additive / Füllstoffe • Chemische Struktur <ul style="list-style-type: none"> - Kettenlänge - Molmasse / Molmassenverteilung - Verzweigungen 	<ul style="list-style-type: none"> • Druck • Schergeschwindigkeit • Temperatur

Molekularer Aufbau - chemische Struktur:

Die Beziehung zwischen der Molmasse, Molmassenverteilung und der Rheologie ist für lineare und unvernetzte Kunststoffschmelzen in diversen Arbeiten dokumentiert worden [CFG87, Mün10, SP+06]. Hierbei zeigte sich, dass der charakteristische Verlauf der Viskositätsfunktion durch die Art der intermolekularen Bindung zwischen den Molekülketten, dem Grad der

Kettenverzweigungen sowie der Molekülkettenlänge geprägt wird [Han07]. Das rheologische Verhalten, repräsentiert durch den Verlauf der Viskositätskurve, wird sowohl durch das Molekulargewicht als auch durch die Breite der Molekulargewichtsverteilung bestimmt [Kr09]. Zunächst besteht für lineare Moleküle, bei denen keine gegenseitige Durchdringung oder Verschlaufungen vorliegen, ein direkter proportionaler Zusammenhang zwischen der Nullviskosität und der Molmasse. Ab einer kritischen Molmasse M_c liegt eine Diskontinuität vor, ab der fortan die Nullviskosität mit einer kubischen Proportionalität zur 3,4ten Potenz des Molekulargewichtes korreliert. Studien von Berry und Fox [BF68] zeigten, dass dieser Wert für eine breite Variation von Kunststofftypen gültig ist. Die Ursache dessen liegt in den aufkommenden mechanischen Bindungen und der Ausbildung eines Verschlaufungsnetzwerkes zwischen den Molekülketten. [DL06, Met14, PLG91, RC03]

Während die mittlere Molmasse einen Einfluss auf die Nullviskosität nimmt, beeinflusst die Molmassenverteilung (Form und Breite) den Übergang zwischen dem newtonschen und dem strukturviskosen Bereich [Bon14, GM02, MH+11, Reh01, Sch90]. Eine schmale Molmassenverteilung bewirkt einen schärferen Übergang, während bei einer breiteren Verteilung dieser allmählicher abläuft und niedermolekulare Anteile als „Schmiermittel“ wirken [Gan80, MS14, Sch90]. Nachfolgend werden in Tabelle 2 die Zusammenhänge und die Einflüsse zwischen der Molmasse und der Molmassenverteilung auf das rheologische Verhalten zusammengefasst.

Tabelle 2: Einfluss des Molekulargewichts und Molmassenverteilung auf die Viskosität

Molmassenverteilung	
• Breite Verteilung	- Niedermolekulare Anteile dienen als Schmiermittel - Langsamer Übergang zwischen newtonschen und strukturviskosem Bereich
• Enge Verteilung	- Schärferer Übergang zwischen newtonschen und strukturviskosem Bereich
Molekulargewicht	
• $\bar{M}_W < M_c$	- $\eta_0 \sim \bar{M}_W$
• $\bar{M}_W > M_c$	- $\eta_0 \sim \bar{M}_W^{3,4}$

Prozessbedingungen - Temperatur:

Neben der Schergeschwindigkeit wird die Viskosität maßgeblich von der Temperatur während des Verarbeitungsprozesses beeinflusst. Bei Temperaturen oberhalb der Glas- oder Kristallitschmelztemperatur vergrößert sich das freie Volumen (entspricht Leerstellen auf molekularer Ebene). Durch schwächere intermolekulare Kräfte zwischen den Molekülketten steigert sich die Beweglichkeit der Kettensegmente, wodurch die Häufigkeit von Platzwechselvorgängen durch äußere Scherspannungen begünstigt werden. Folglich reduziert sich der aufkommende Fließwiderstand und die damit einhergehende Viskosität. [Ho65, MH+11, Sch90] Der charakteristische Verlauf der Viskositätsfunktion ist temperaturunabhängig und bleibt in seiner Form bestehen. Lediglich eine Verschiebung zu kleineren Viskositätswerten für höhere Temperaturen bzw. zu höheren Viskositätswerten bei niedrigeren Temperaturen liegt vor.

2.2.2 Thermo-rheologisches Materialverhalten

Die angeführte Betrachtung des rheologischen Materialverhaltens von Kunststoffen unterliegt zunächst keiner Berücksichtigung zeitabhängiger Reaktionen und damit einhergehenden strukturellen Änderungen. Demgemäß besteht keine Abhängigkeit von der Temperatur oder der Deformation und ist nach Schwarzl und Stavermann [SS52] als *thermo-rheologisch einfach* anzusehen. Gemäß dem **Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip** (ZTV-Prinzip) bewirkt eine Temperaturerhöhung lediglich eine Verschiebung der Relaxation- bzw. Kriechprozesse zu kürzeren Zeiten [AHT48, Sch09]. Basierend auf der formulierten Theorie des freien Volumens von Doolittle [Doo51], stellten Williams-Landel-Ferry [WLF55] die Gleichung 2-2 zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von Relaxationsspektren amorpher Thermoplaste im Bereich der Glasübergangstemperatur auf, die später Anwendung auf die Viskosität fand [MH+11]. Hierzu wird der gleichsinnige Einfluss von Zeit und Temperatur auf das dynamische Materialverhalten genutzt.

$$\log a_T = \frac{-C_1 \cdot (T - T_{Ref})}{C_2 + (T - T_{Ref})}$$

Gleichung 2-2: WLF-Gleichung zur Berücksichtigung des Temperatureinflusses

Mittels des Verschiebungsfaktors a_T erfolgt entlang einer konstanten Schubspannung eine Verschiebung der gesamten Viskositätskurve, ausgehend von einer Referenztemperatur (T_{Ref}), zu höheren (T_H) bzw. niedrigeren Temperaturen (T_L). Malkin und Vinogradov [MV66] zeigten, dass bei einem thermo-rheologisch einfachen Verhalten eine Verschiebung von Viskositätskurven unterschiedlicher Temperaturen in eine temperatur-invariante Masterkurve (Superposition) zulässig ist. Hierzu wird die normierte Viskosität η/η_0 gegen die normierte Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} \cdot \eta_0$ doppeltlogarithmisch aufgetragen. Sowohl die Verschiebung der Viskositätskurve zu unterschiedlichen Temperaturniveaus als auch die Überführung in eine Masterkurve erfolgt exemplarisch in Abbildung 2-6.

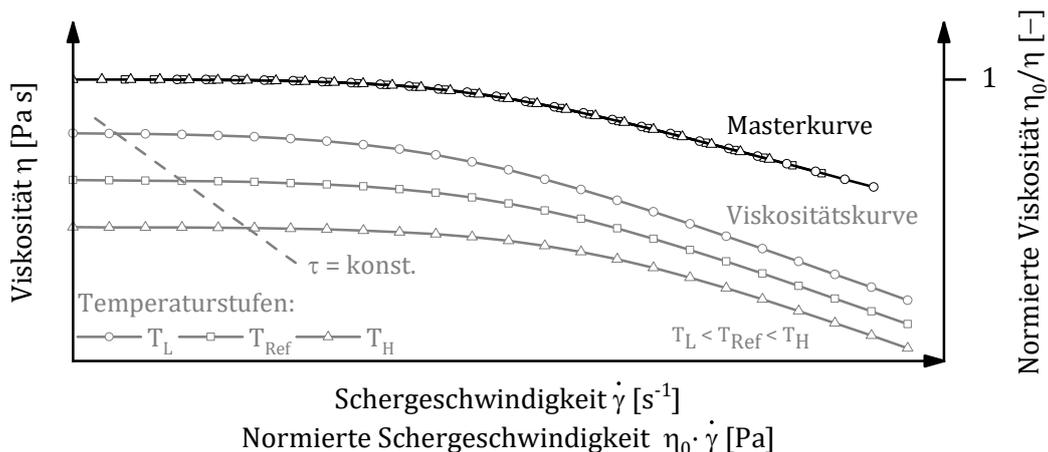


Abbildung 2-6: ZTV-Prinzip und Überführung in temperatur-invariante Masterkurve

Kunststoffe sind jedoch als reaktive Systeme anzusehen, welche ein *thermo-rheologisch komplexes Verhalten* aufzeigen. Bedingt durch vorherrschende Prozessbedingungen während der Verarbeitung oder infolge ihrer Additivierung bzw. chemischen Aufbaus treten zeitabhängige

Reaktionen (siehe hierzu Abschnitt 2.3) auf, die zu einer Änderung der chemischen bzw. physikalischen Struktur führen.

Metzger [Met14] führt hierzu an, dass eine Änderung des strukturellen Aufbaus des Materials durch Temperatureinflüsse hervorgerufen wird. Als Ursachen werden Vernetzungsreaktionen basierend auf physikalischen oder chemischen Bindungen, Gel-Bildung oder Auf- bzw. Abbauvorgängen angebracht.

Einen weiteren Erklärungsansatz liefern Gurr und Palmes [GP98]. Sie leiten auftretende Änderungen bei Kunststoffblends auf Inhomogenitäten des Materials zurück. Angesichts der verschiedenen Materialanteile weisen die einzelnen Relaxationsprozesse unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten auf, die eine Anwendbarkeit des ZTV-Prinzips nicht zulassen. Auch Pahl et al. [PGL95] weisen für Polyvinylchlorid (PVC) darauf hin, dass strukturelle Änderungen infolge von thermisch induzierten Änderungen im morphologischen Aufbau des Materials als Ursache für das thermo-rheologisch komplexe Verhalten anzuführen sind.

Keßner [Keß10] führt an, dass die Bildung einer Masterkurve anhand eines Temperaturverschiebungsfaktors bei thermo-rheologisch komplexen Verhalten nicht zulässig ist. Dies kann durch Untersuchungen hinsichtlich der Korrelation zwischen Molmassenverteilung und der normierten Viskositätsfunktion in [Han76, Lau87, Mün78] bestätigt werden. Aufgrund einer Veränderung der Molmassenverteilung ist eine Überführung von Viskositätskurven in eine allgemeingültige Masterkurve nicht möglich. Daraus lässt sich ableiten, dass Änderungen der Molmassenverteilung das thermo-rheologische Materialverhalten gegenüber einem Molmassenanstieg signifikant beeinflussen. Eine gleichbleibende Molmassenverteilung würde bei einer Änderung des Molekulargewichts lediglich eine vertikale Verschiebung der Viskositätskurve zu höheren bzw. niedrigeren Viskositätswerten führen. Eine Überführung in eine Masterkurve wäre entsprechend zulässig.

2.3 Alterung von Kunststoffen

Grundlage eines thermo-rheologisch komplexen Verhaltens sind simultan oder sequenziell ablaufende Reaktionen, die zu einer Veränderung der molekularen Struktur durch Kettentrennung/ -aufbau sowie Vernetzung führen. Ursache hierfür sind ablaufende Alterungsprozesse, die zu einer Änderung der physikochemischen Eigenschaften führen [EP07]. Gemäß [DI12] umfasst der Begriff „Alterung“ alle über der Zeit irreversiblen chemischen und physikalischen Änderungen. Die im Material eintretenden Eigenschaftsänderungen sind Folgen von Alterungsursachen (innere/äußere) und den zum Tragen kommenden Alterungsmechanismen (chemisch/physikalisch). Eine getrennte Betrachtung der Alterungsmechanismen ist aufgrund von überlagernden Effekten zumeist nicht eindeutig möglich [EP07].

2.3.1 Alterungsursachen

Innere Alterungsursachen resultieren aus thermodynamisch instabilen Zuständen, deren Ursache in einer unvollständigen Polymersynthese, Eigen- bzw. Orientierungsspannungen oder Unverträglichkeiten zwischen Weichmachern / Additiven und dem polymeren Grundmaterial liegen [DI12]. Bereits bei Umgebungstemperatur findet eine thermische Aktivierung statt, die zu einer rein zeitbedingten Alterung führt, bei der die Temperatur einen beschleunigenden Einfluss nimmt [BB90, EP07]. Von größerer Bedeutung sind die *äußeren* Alterungsursachen, bei denen physikalische und chemische Umgebungsbedingungen wie zum Beispiel Temperatur- und Lichteinwirkungen oder Chemikalien eine Materialänderung bewirken.

2.3.2 Alterungsvorgänge

Physikalische Alterungsvorgänge sind reversible Vorgänge, die auf nebervalenter Ebene erfolgen. Sie bewirken eine Änderung des molekularen Ordnungszustandes, den Aufbau des Gefüges oder der äußeren Form/Struktur [Bon14, EP07]. Sie resultieren stets aus thermodynamisch instabilen Zuständen, die den Gleichgewichtszustand anstreben. Aufgrund von verarbeitungsbedingten Abkühlbedingungen werden die Molekülketten in ihrem vorliegenden Orientierungszustand fixiert, wodurch es bei polymeren Werkstoffen zu zeitverzögerten Relaxationsvorgängen oder Einmischungen sowie Weichmacherwanderung, -verlust, -extraktion und Agglomeration kommt. Darüber hinaus tritt bei teilkristallinen Werkstoffen eine Nachkristallisation ein. [DI12, EP07, Hut95]. Physikalische Alterungsvorgänge werden zwar durch die Verarbeitung geprägt, sind jedoch für diese selbst nicht von Relevanz, treten doch Effekte erst im Bauteil auf [Pon00].

Chemische Alterungsvorgänge hingegen führen zu grundlegenden Änderungen im chemischen Aufbau der Molekülketten [Pon00], wodurch physikalische Eigenschaften, wie die Molmassenverteilung und das Molekulargewicht, beeinflusst werden [SR80]. Die Ursache liegt in der Bindungsstärke der kovalenten Bindungen und deren Anfälligkeit für chemische Reaktion [MK05]. Es kommt zu Nachkondensation bzw. -polymerisation sowie Abbauvorgängen, die eine Spaltung der Moleküle und weitere Reaktionen wie Vernetzungen oder Cyclisierung bewirken [DI12, EP07]. Im Gegensatz zu physikalischen sind chemische Alterungsvorgänge irreversibel und bleiben bei einem erneuten Aufschmelzen des Materials bestehen [EP07].

2.3.3 Alterung während des Extrusionsprozesses

Nachfolgend werden die während des Extrusionsprozesses auftretenden Alterungsvorgänge in den schmelzeführenden Bereichen (Extruder, Schmelzeleitung und Extrusionswerkzeug) betrachtet. Bedingt durch die vorherrschenden und auf die Schmelze wirkenden Belastungsarten (siehe hierzu Abschnitt 2.5) treten Alterungsvorgängen auf, welche zu einer Änderung der prozessrelevanten rheologischen Eigenschaften führen [BB90, GS98, EP07]. Abhängig vom Fließweg der Schmelze liegen unterschiedliche Belastungs- und damit Alterungshistorien vor. Der stattfindende Abbau (Degradation) des Materials unterliegt chemischen Alterungsprozessen, für die folgende Ursachen angeführt werden [Ehr11]:

- thermisch,
- thermisch-oxidativ,
- thermisch-mechanisch.

Neben den erwähnten Gründen für einen induzierten Alterungsprozess während der Verarbeitung, sei zur Vollständigkeit der hydrolytische Abbau erwähnt. Zur Erklärung der Ursache sei auf weitere führende Literatur [CP78, EP07, JM04] verwiesen.

Thermischer Abbau

Bei rein thermisch bedingten Abbauprozessen werden kovalente Bindungen der Haupt- und Seitenketten durch Erreichen der Dissoziationsenergie gelöst, wodurch sich das Molekulargewicht ändert [Pon00, Käu78]. Diese Spaltung der Ketten erfolgt nicht gleichmäßig, sondern ist abhängig von der Position in der Kette und der Kettenlänge und findet zumeist an schwachen Bindungen statt [Ngu94]. Ursache ist eine Überbeanspruchung der Bindung aufgrund von Molekülschwingungen, die mit ansteigender Temperatur zunehmen. Folglich beeinflusst die Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit [EP07]. Neben der Intensität der Wärmewirkung hat die Zeitdauer einen Einfluss auf das Ausmaß des Abbauprozesses [Käu78]. Ein rein thermischer Abbau findet nur in Abwesenheit von Sauerstoff unter inerten bzw. trockenen Atmosphären statt und kann in verschiedenen Abbau-Typen unterschieden werden:

- „statistische Kettenspaltungen mit Abnahme der Molmasse ohne Bildung von niedermolekularen Verbindungen,
- Depolymerisation mit Monomerbildung ohne wesentliche Änderung der Molmasse,
- Eliminierungen mit Abspaltungen von Seitengruppen und der Bildung niedermolekularer Verbindungen“. [EP07]

Ferner finden neben Degradationseffekten, die zu einer Abnahme der Molmasse führen, weitere materialspezifische Prozesse statt. Bei linearen Molekülketten treten simultan zum Abbauprozess Vernetzungen, Verzweigungen oder Kettenwachstum auf, die einen Anstieg der Molmasse bewirken und als Aufbauprozesse bezeichnet werden. [HM+91]

Thermisch-oxidativer Abbau

Rein thermisch bedingte Abbauvorgänge liegen im Extrusionsprozess nicht vor. Als Folge des im Einzugsbereich mit dem Granulat eingezogenen, katalytisch wirkenden Luftsauerstoffs kommt es zu einer thermisch-oxidativen Degradation des Materials [Bon14, Pon00]. Im Vergleich zum rein thermisch bedingten Abbau finden diese Abbaureaktionen bereits bei geringeren Temperaturen statt [Pon00].

Ein thermisch-oxidativer Abbau führt, abhängig vom physikalischen Zustand und chemischen Aufbau des Materials, zu Kettenspaltung, Kettenvernetzung oder Kettenverzweigungen. Diese Prozesse können simultan ablaufen, wobei zumeist einer der Mechanismen dominiert [FWY97].

Infolgedessen treten Änderungen der molekularen Struktur und Mikrostruktur unter Bildung von Oxidationsprodukten auf [EP07, FWY97]. Über stabilisierende Additive [Pon00] oder einer Verarbeitung unter Schutzgas (N_2) kann dies vermindert bzw. gänzlich vermieden werden.

Thermisch-mechanischer Abbau

Während der Verarbeitung von Kunststoffen auf Extrusionsanlagen treten, zusätzlich zu den bereits angeführten Einflüssen des Sauerstoffes und der Temperatur, mechanische Belastungen in Form von Scher- und Dehnbeanspruchungen auf. Abhängig von der Molekülkettenlänge und der Stärke der mechanischen Belastung kommt es zu einer Kettenspaltung, deren Reaktion von der Molekülkettenmitte oder vom Kettenende aus beginnt. [EP07, Wag97] Ein Nachweis von Brüchen chemischer Bindungen durch den Extrusionsprozess sind über die als Initiator dienenden Radikale nachgewiesen [Jan00]. Neben auftretenden Scherbelastungen kommt es zu einer dissipativen Erwärmung des Materials mit einhergehenden thermischen Abbauprozessen. Eine eindeutige Zuordnung des Einflusses der mechanischen bzw. thermischen Belastung auf die Alterung erweist sich folglich als schwierig [Kie02]. Demnach liegen im Extrusionsprozess thermisch-mechanische Abbauvorgänge vor, bei denen thermisch-oxidative Abbauprozesse durch mechanische Belastungen beschleunigt werden [EP07]. Untersuchungen von Capone et. al [CL+07] zeigten anhand von Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA), dass bei vergleichbaren Temperaturen aber abweichenden Belastungshistorien Unterschiede in den Molekulargewichten auftraten. Dies bestätigt die Annahme, dass die im Extrusionsprozess auftretenden Scher- und Dehnströmungen einen Einfluss auf die Reaktionskinetik des Materialalterungsprozesses nehmen. Folglich ist für den Materialabbau die Kombination wirkender mechanischer Belastung und der vorliegenden Verarbeitungstemperatur ausschlaggebend.

2.4 Rheometrie

In diesem Abschnitt wird ein Überblick der Messverfahren gegeben, mittels derer eine Untersuchung des thermo-rheologischen Materialverhaltens in dieser Arbeit erfolgt. Alle Messverfahren decken den für den Extrusionsprozess relevanten Schergeschwindigkeitsbereich von 10^{-1} bis 10^3 s^{-1} ab.

Thermoplastische Kunststoffe unterliegen einem viskoelastischen Fließverhalten [OR15], deren Erfassung rheologisch relevanter Stoffgrößen in der Rheometrie durch Verwendung von Rheometern erfolgt [GS15]. Hierzu werden das *Rotationsrheometer* und *Hochdruckkapillar-Rheometer* angeführt. Bedingt durch das zugrunde gelegte Messprinzip und Bauform unterscheiden diese sich in der erreichbaren Schergeschwindigkeit sowie der Erfassung von molekularen Strukturen oder Fließinstabilitäten.

Rotationsrheometer ermöglichen Untersuchungen in kleinen Schergeschwindigkeitsbereichen bis ca. 500 s^{-1} [Mül09, Rau14]. Des Weiteren werden rheologische Phänomene (Hauptspannungsdifferenzen) und Änderungen in der molekularen Struktur, neben der Viskosität, erfasst [BB+13]. Eine detaillierte Beschreibung der Bauformen und Funktionsweise kann in [CC98, GS15, MH+11, PLG91 Wor96] eingesehen werden.

Mittels dynamisch-mechanischen-Analysen (Oszillationsversuche) werden von viskoelastischen Materialien rheologische Eigenschaften erfasst [OR15]. Eine Beschreibung des Fließverhaltens erfolgt aufgrund der instationären, oszillatorischen Beanspruchung über komplexe, frequenzabhängige Größen. Anhand der in Abbildung 2-7 zeitabhängigen Deformation γ und Schubspannung τ sowie der Phasenverschiebung δ lassen sich die zur Beschreibung der komplexen Viskosität η^* benötigten Moduln bestimmen [DK+10]. Auf die Herleitung und dem Zusammenhang der einzelnen Größen wird an dieser Stelle verzichtet und auf [Han07, Met14, OR14, Rau14] verwiesen.

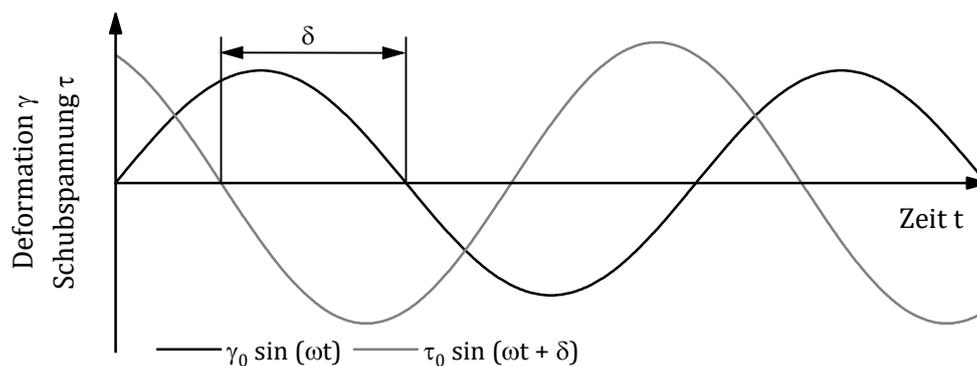


Abbildung 2-7: Deformation und Schubspannung in Abhängigkeit der Zeit

Neben der komplexen Viskosität ermöglicht die Betrachtung des *Speichermoduls* G' sowie *Verlustmoduls* G'' eine weitere Charakterisierung des Materialverhaltens. Der Speichermodul repräsentiert den elastischen Anteil des Materials und die während der Belastung gespeicherten Deformationsenergie, während der Verlustmodul dem viskosen Anteil und die damit einhergehende dissipierte Deformationsenergie repräsentiert [Met14]. Das Verhältnis beider Größen (Gleichung 2-3) wird als *Verlustfaktor* $\tan \delta$ bezeichnet und liegt für viskoelastische Materialien zwischen 0° bei einem idealelastischen und 90° bei einem idealviskosen Verhalten.

Abhängig vom Winkel kann der dominierende Anteil bestimmt und zwischen Gel bzw. Festkörper ($\delta < 45^\circ$) und Fluid-Charakter ($\delta > 45^\circ$) unterschieden werden [CC98, Met14].

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

Gleichung 2-3: Berechnung des Verlustfaktors $\tan \delta$

Die Legitimität der Oszillationsmessungen zur Erfassung der Viskosität beruht auf der empirischen Cox/Merz-Relation [CM58] und ist durch diverse Untersuchungen [Cos97, KP80, Lau79] dokumentiert. Durch die Anwendung der Relation wird es gestattet, den Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*(\omega)|$ aus der oszillatorischen Messung mit der dynamischen Viskosität $\eta(\dot{\gamma})$ gleichzusetzen. Die Prämisse hierfür ist, dass die Winkelgeschwindigkeit gleich der Schergeschwindigkeit einer stationären Scherströmung ist. Der mathematische Zusammenhang zwischen der komplexen und dynamischen Viskosität unter Berücksichtigung des komplexen Schubmoduls G^* bzw. des elastischen und viskosen Moduls wird nachfolgend dargelegt (Gleichung 2-4).

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma}) = \frac{|G^*|}{\omega} = \frac{1}{\omega} \sqrt{G'^2 + G''^2}$$

Gleichung 2-4: Zusammenhang der komplexen und dynamischen Viskosität

Die Vorgestellte Cox/Merz-Relation ist nicht uneingeschränkt anwendbar und zeigt nur Gültigkeit für ungefüllte Polymerschmelzen, bei denen ausschließlich für das rheologische Verhalten mechanische Wechselwirkungen verantwortlich sind [Met14]. Ein Heranziehen der Relation ist für Substanzen mit Gel-Charakter ($G' > G''$), Dispersionen oder unter Verwendung von Füllstoffen nicht eindeutig bewiesen und muss materialspezifisch geprüft werden [Kp80, Met14].

Hochdruckkapillar-Rheometer dienen zur Erfassung der Scherviskosität und Untersuchungen von Fließinstabilitäten oder des Extrudatschwellens [Rau14]. Erreichbare Schergeschwindigkeiten von bis zu 10^6 s^{-1} ermöglichen die Erfassung sowohl für den Extrusions- als auch für den Spritzgießprozess (10^3 - 10^5 s^{-1}) bedeutsamen Schergeschwindigkeitsbereich [Bom14, Rau14]. Für eine ausführliche Darstellung der Funktionsweise und des Geräteaufbaus sei an dieser Stelle verzichtet und auf [Bon14, MH+11, OR15] verwiesen.

Bedingt durch das viskoelastische Verhalten von Kunststoffschmelzen kommt es zu Einlaufdruckverlusten, die nach Bagley [Bag57] korrigiert werden. Hierzu wird der erfasste Druckverlust um einen materialspezifischen Einlaufdruckverlust korrigiert [Bon14]. Neben viskoelastischen Effekten muss ferner das strukturviskose Verhalten von Kunststoffschmelzen berücksichtigt werden. Die nach newtonschen Fließverhalten zugrunde gelegte scheinbare Viskosität wird mittels der Weißenberg-Rabinowitsch-Korrektur [Rab29] in die wahre Viskosität überführt.

Alternativ zum Rotations- oder Hochdruckkapillar-Rheometern erfolgen ferner Untersuchungen hinsichtlich der Verarbeitbarkeit bzw. der Materialeigenschaften mittels eines *Messkneters* (Abbildung 2-8). Anders als zu den vorherigen Messverfahren wird die Fließfähigkeit des Materials über ein erfasstes Drehmoment repräsentiert und ermöglicht in qualitativer Hinsicht Aussagen über die Viskosität des Materials. Eine Charakterisierung des thermo-rheologischen Verhaltens erfolgt über das zur Scherung des Materials aufzubringende Drehmoment. Entsprechend der Korrelation zwischen Drehmoment und Viskosität findet eine Bewertung der

eintretenden Materialalterung statt, bei der sich etwaige strukturelle Änderungen in einem Anstieg bzw. Abfall des Drehmomentes über der Versuchszeit abzeichnen.

Der Aufbau des Messkneters beruht auf einer beheizten und verschlossenen Knetkammer, innerhalb dieser sich zwei gegenläufig rotierenden (Verhältnis 2:3) und nicht kämmenden Knetschaufeln befinden [Bra17]. Abhängig von der Stellung der Schaufeln zueinander und durch die ungleiche geometrische Gestaltung über der Messkammertiefe, variiert die auf das Material wirkende mechanische Belastung. Anders als zum Rotations- bzw. Hochdruckkapillar-Rheometer liegt während des Versuchszeitraumes ein mechanisches Belastungskollektiv vor. Über die Variation der Drehzahl der Kneterschaufeln wird dieses erhöht bzw. verringert. Eine eindeutige Zuordnung des erfassten Drehmomentes und der vorherrschenden Schergeschwindigkeit ist demzufolge nicht möglich.

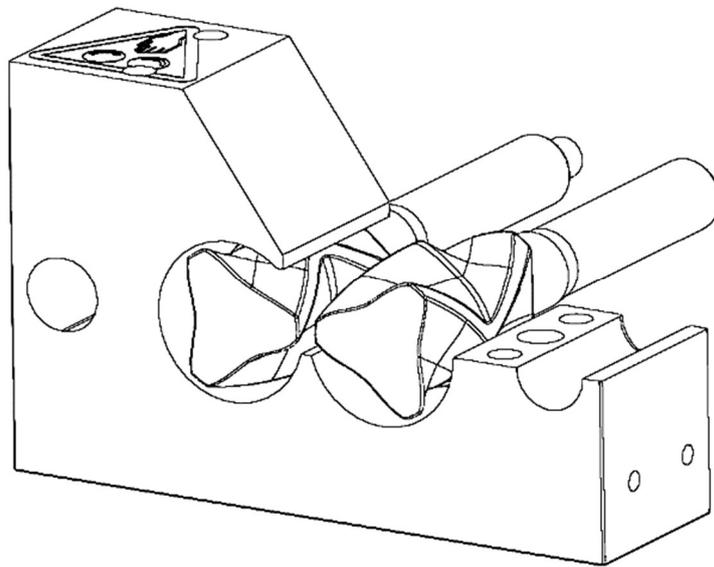


Abbildung 2-8: 3D-CAD Darstellung der Knetkammer mit innenliegenden Knetschaufeln

2.5 Belastungsfaktoren während der Verarbeitung

Nachfolgend werden die Belastungsfaktoren aufgeführt, die einen Einfluss auf die Alterung des Materials nehmen und im Fokus der thermo-rheologischen Untersuchungen dieser Arbeit stehen. Die Extrusion entspricht einem thermisch-mechanischen Verarbeitungsprozess, bei dem variierende Scherraten sowie vorherrschende Temperaturen zu einer thermo-mechanischen Beanspruchung des Materials führen [RS80]. Mittels der Schneckenrotation wird das Material basierend auf Schlepp- und Druckströmungen im Extruder gefördert und unterliegt Dehn- und Scherbelastung. Hierbei können Schergeschwindigkeiten von 200 s^{-1} und höher auf das Material wirken [Vla18]. Neben mechanischen Beanspruchungen führt die entstehende Dissipationswärme zu einer thermischen Belastung. Nach dem Verlassen des Extruders liegt eine druckgetriebene Strömung im Extrusionswerkzeug vor, in dem die Schmelze Schergeschwindigkeiten von 10^1 s^{-1} bis 10^4 s^{-1} unterliegt [Kai18, MH+11].

Strömungen in Extrusionswerkzeugen sind stets laminar, aufgrund dessen einzelne Schichten mit unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten nebeneinander, ohne einen Austausch quer zur Strömungsrichtung fließen [SG06]. Lediglich durch Mischelemente oder geometrische bedingte Fließkanaländerungen werden Umlagerungsprozesse zwischen den einzelnen Fluidschichten bewirkt.

Unter idealisierter Annahme von Wandhaftung (Fließgeschwindigkeit an der Wand gegen Null) und Berücksichtigung des strukturviskosen Fließverhaltens bildet sich in Abhängigkeit der Viskosität ein parabolisches Strömungsprofil in einem kreisrunden Fließkanal aus. Die *Strömungsgeschwindigkeit* v entspricht einer Funktion des Radius und nimmt über diesen zur Fließkanalwand hin ab. Gegenläufig dazu steigt die mechanische Belastung zum Randbereich hin an. Der Verlauf der Strömungs- und Schergeschwindigkeit wird exemplarisch in Abbildung 2-9 dargestellt.

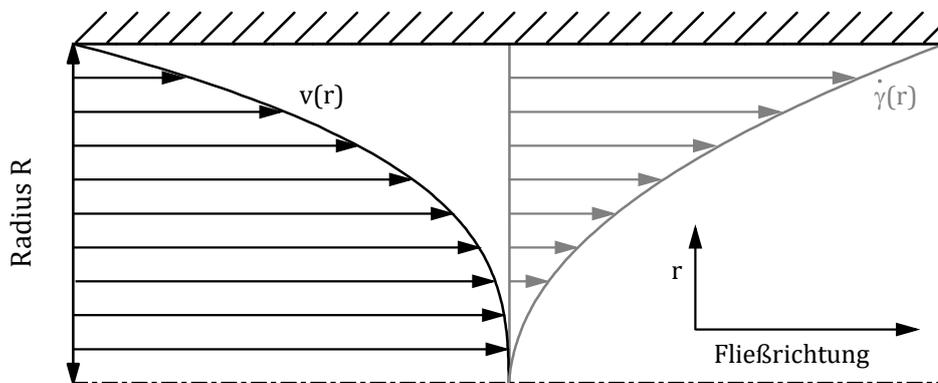


Abbildung 2-9: Strömungs- und Schergeschwindigkeit über den Fließkanalradius

Ferner korreliert die positionsabhängige *Verweilzeit* t_{vz} des Materials mit der Strömungsgeschwindigkeit und der Fließkanallänge und definiert den Zeitraum, bei dem die Schmelze der thermisch-mechanischen Beanspruchung ausgesetzt ist. Gemäß der langsameren Strömungsgeschwindigkeit zum Fließkanalrand hin, steigt die Belastungszeit an.

Zusammengefasst resultieren aus dem Extrusionsprozess folgende Faktoren, welche einen Einfluss auf die Materialalterung nehmen:

- Scherung γ
 - Temperatur T
 - Verweilzeit t_{vz}
- } thermo-mechanische Beanspruchungen

Im extrudierten Produkt finden sich demnach einzelne Schmelzeschichten wieder, die sich hinsichtlich ihrer Belastung und Verweilzeit unterscheiden und folglich verschiedene Materialalterungszustände aufweisen.

Eine gesonderte Betrachtung muss der *Randschicht* zuteilwerden, welche eine unbekannte Schichtdicke im Randbereich des Fließkanals beschreibt. Innerhalb dieser liegen sowohl die Grenzfläche zwischen Kunststoffschmelze und metallischer Fließkanaloberfläche als auch Bereiche mit strömungsmechanisch nicht beschreibbaren Vorgängen [Gro06], die aufgrund des Einflusses der Oberflächentopologie des Fließkanals auf die Strömungen in diesem Bereich resultieren.

Durch den Anstieg der Scherung zum Randbereich hin, liegt die höchste mechanische Belastung des Materials in der Randschicht vor. Neben dieser führen die in wandnahen Bereichen und in Strömungsrichtung vorherrschenden hohen Geschwindigkeitsgradienten zu dissipativen Effekten (Schererwärmung). Infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen wird ein Abtransport dieser Wärme nicht ermöglicht, welches in einem Anstieg der Schmelzetemperatur resultiert. Dies führt lokal zu thermischen Gegebenheiten, die oberhalb der für den Extrusionsprozess eingestellten Temperaturen der einzelnen Heizzonen liegen [Gro06]. Materialalterungsprozesse werden entsprechend durch diese höheren Temperaturen beschleunigt. Zudem kommt es aufgrund der langsamen Fließgeschwindigkeiten zu hohen Verweilzeiten, die ebenfalls eine Alterung begünstigen.

Neben dem Einfluss der Fließkanaloberfläche auf das Strömungsverhalten und daraus resultierende Verweilzeit und mechanische Belastung, wiesen Sonnenberg et. al. [SG+15] eine chemische Interaktion zwischen dem verarbeiteten Kunststoff und metallischen Oberfläche nach. Durch einen Temperprozess über zwei Stunden bei 280 °C, wird das Grenzflächenverhalten im realen Prozess nachgestellt. Hierzu wurden jeweils dünne Polycarbonatschichten auf einer Eisen-, Stahl- und Chromoberfläche aufgetragen. Im Rahmen anschließender chemischer Analysen mittels Augerelektronenspektroskopie (AES) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) konnte Eisen, jedoch kein Chrom im Polycarbonat nachgewiesen werden. Es wird daher die Vermutung nahegelegt, dass Metallionen in der Grenzfläche in den Kunststoff diffundieren und es zu einer chemischen Wechselwirkung zwischen den Eisenionen und den Makromolekülen des Polycarbonates kommt. Eine ausführliche Analyse der Auswirkung einer solchen Grenzflächeninteraktion auf die Viskosität des Materials wird in Abschnitt 3.1.3 anhand eigener experimenteller Untersuchungen dargelegt.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die vorgestellten Belastungsfaktoren eingehend durch rheologische Messungen untersucht. Sowohl die Temperatur als bestimmende Größe für die Reaktionsgeschwindigkeit als auch der Einfluss der Scherung auf die Reaktionskinetik stehen im Fokus. Zudem wird eine Oberflächen-Schmelze-Interaktion hinsichtlich einer katalytischen Wirkung auf die Materialalterung Gegenstand dieser Untersuchung sein.

3 Thermo-rheologische Materialcharakterisierung

Für die Analyse des thermo-rheologischen Materialverhaltens werden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Messverfahren herangezogen und hinsichtlich ihrer Vergleichbarkeit bewertet. Die Messungen erfolgen im Kontext einer mechanisch und thermisch induzierten Materialalterung, die zu einer Änderung der Fließeigenschaft führen. Die gestellte Anforderung an die einzusetzenden Messverfahren ist die Erfassung einer charakterisierenden Größe der Fließeigenschaft (*Viskosität* bzw. *Drehmoment*) über einen definierten Belastungszeitraum. Darüber hinaus müssen die Messverfahren eine Variation der mechanischen Belastung ermöglichen, um deren Einfluss auf den Alterungsprozess zu untersuchen.

Neben den bereits erwähnten Messverfahren des Rotationsrheometers (RR) und Messkneters (MK) wird in Abschnitt 3.3 ein neuartiges Messsystem „ExtruStab“ (ES) vorgestellt und als weiteres Verfahren zur thermo-rheologischen Materialcharakterisierung herangezogen. Bedingt durch die Funktionsweise des Hochdruckkapillar-Rheometers (HKV) ist eine stete mechanische Belastung des Materials über einen definierten Zeitraum nicht möglich, weshalb dieses sich zur Analyse zeitlich struktureller Änderungen nicht eignet.

Neben der Charakterisierung des Materialverhaltens stellt die Vergleichbarkeit der genannten Messverfahren einen weiteren Aspekt der Untersuchungen dar. Des Weiteren muss sichergestellt sein, dass die Messungen unter prozessnahen Bedingungen erfolgen, um eine Übertragbarkeit auf den Extrusionsprozess zu ermöglichen.

Ferner erfolgen sowohl die Messungen am Rotationsrheometer als auch am Messknetter unter inerten Bedingungen (Stickstoffatmosphäre), um den reinen Einfluss der Zeit und Temperatur auf das thermo-rheologische Materialverhalten zu untersuchen. Die Reinheit des eingesetzten Gases liegt bei $\geq 99,99$ Vol.%, wodurch eine Zufuhr von Sauerstoff über das Inertgas nahezu ausgeschlossen wird. Überlagerungsprozesse durch eine stattfindende thermo-oxidative Alterung sind somit weitgehend auszuschließen.

Aufgrund der Funktionsweise des ExtruStab-Messsystems (Abschnitt 3.3) wird dort auf die Verwendung eines Inertgases verzichtet. Bedingt durch den vorangestellten Extrusionsprozess wird zwischen dem granulatformigen Versuchsmaterial Luftsauerstoff miteingeschlossen, wodurch eine anschließende prozessnahe Materialcharakterisierung ermöglicht wird.

Um einen ausgiebigen Überblick auf das thermo-rheologische Materialverhalten zu erhalten wird, unabhängig vom Messverfahren, ein Versuchszeitraum von zwei Stunden betrachtet. Dieser deckt die in [Gr06] und [Szö14] benötigten Wechselzeiten von Farb- und Materialwechselprozessen für unterschiedliche Extrusionswerkzeuge (Rundstrangwerkzeug, Wendelverteiler) ab.

Zur Berücksichtigung unterschiedlicher Ausprägungen von Alterungseffekten werden verschiedene Kunststofftypen für die thermo-rheologische Materialuntersuchung herangezogen. Die Auswahl umfasst neben dem als Massenkunststoff geltenden Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD) und hoher Dichte (PE-HD), ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (EVOH), als auch ein Polyamid 6 (PA 6). Die beiden zuletzt genannten Kunststofftypen werden aufgrund ihrer Zugehörigkeit zu den hygroskopischen Werkstoffen über einen Zeitraum von 4 Stunden bei 90 °C vorkonditioniert. Des Weiteren werden, bis auf das PA 6, die Materialien bei zwei verschiedenen Temperaturen (210 °C/ 230 °C) geprüft, um den Einfluss der Temperatur auf das thermo-rheologische Materialverhalten abzubilden. Die genutzten Temperaturen orientieren sich an dem vom Hersteller angegebenen Verarbeitungsbereich. Das PA 6 wird nur mittels des Messkneters und des ExtruStab-Messsystems bei einer Temperatur (250 °C) analysiert. Beschränkt durch die niedrige Viskosität ist eine Untersuchung der thermo-rheologischen Eigenschaften am

Rotationsrheometer nicht möglich. Dies liegt darin begründet, dass über den gesamten Versuchszeitraum keine konstante Befüllung des Messspalts aufrecht gehalten werden kann. Eine Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Materialien, sowie deren Prüftemperatur und eingesetzten Messverfahren, erfolgt in Tabelle 3.

Tabelle 3: Versuchsmaterialien

Hersteller	Produktname	Kunststofftyp	Prüftemperatur	Messverfahren
SABIC Europe	2100N0	PE-LD	210 °C /230 °C	ES, MK, RR
LyondellBasell	Hostalen 9255+ ACP	PE-HD	210 °C /230 °C	ES, MK, RR
Kuraray	Eval F171B	EVOH	210 °C /230 °C	ES, MK, RR
Lanxess	Durethan B35F	PA 6	250 °C	ES, MK

Bei den angeführten Materialien ist davon auszugehen, dass die jeweilige Kunststoffschmelze sich aus den materialspezifischen Monomeren, den zugesetzten Additiven sowie Rückständen des Katalysators aus dem Polymerisationsprozess zusammensetzt. Das resultierende Materialverhalten ist somit nicht allein auf die Reaktion des Makromoleküls zurückzuführen, sondern auf das kollektive Verhalten aller Werkstoffbestandteile, ihrer gegenseitigen Interaktionen oder Interaktionen mit der Fließkanaloberflächen. Diesbezügliche Untersuchungen mit Polycarbonat (PC) und Polypropylen (PP) zeigten, dass es zu unterschiedlichen Grenzflächenreaktionen mit metallischen Oberflächen von Schnecken kommt. Während beide Materialien in ihrem reinen makromolekularen Aufbau eine geringe Reaktion in der Grenzfläche aufweisen, nimmt diese mit der Beigabe von Additiven zu. [Bal02]

Nachfolgend werden die Ergebnisse der verschiedenen Messverfahren dargelegt, wobei die Erfassung von Alterungsprozessen im Fokus steht. Eine auf den Verarbeitungsprozess bezogene Diskussion des thermo-rheologischen Materialverhaltens erfolgt in Kapitel 5

3.1 Rotationsrheometer

Die Rheologie ist bedeutsam für die Analyse von quantitativen Beziehungen zwischen der Struktur des Kunststoffes und den daraus resultierenden Fließeigenschaften [DL06]. Die hierzu vorgenommenen rheologischen Messungen werden zumeist unter der Annahme durchgeführt, dass keine Änderungen in der chemischen Struktur auftreten [PGL91]. Kunststoffe sind jedoch als reaktive Systeme anzusehen, bei denen zeit- und temperaturabhängige Alterungsprozesse zu Änderungen auf molekularer Ebene führen. Zur Analyse eines solchen Materialverhaltens werden nachfolgend verschiedene Messmethoden am Rotationsrheometer (Platte-Platte-System) vorgestellt, die sich hinsichtlich der Belastungsart auf die Materialprobe unterscheiden.

Als Messproben dienen Presslinge, welche aus dem zu testenden Material hergestellt werden. Hierzu wird das Granulat zunächst durch ein kyrogenes Mahlen in einer Schwingmühle zu Pulver verarbeitet. Um eine thermische Vorbelastung zu vermeiden, geschieht dies durch Fluten der Mahlkammer mit flüssigem Stickstoff (-196 °C/77,16 K). An den Mahlprozess anschließend werden materialabhängig 1-2 Gramm des Kunststoffpulvers unter Vakuum zu einem Pressling (Durchmesser 25 mm, Dicke 2 mm) gepresst.

Die Messungen erfolgen unter Angabe der Messfrequenz in Hertz (Hz). Dem liegt zugrunde, dass die benötigte Messzeit pro Winkelgeschwindigkeit um den Faktor 2π kürzer gegenüber der Kreisfrequenz (rad/s) ist und folglich mehr Messreihen/-punkte im selben Zeitraum zur

detaillierteren Beschreibung des Materialverhaltens erfasst werden. Zudem erfolgen die Messungen, sofern nicht anders angeführt, mit einer aus Edelstahl (BS 316) gefertigten Messplatte im linear-viskoelastischen (LVE-) Bereich. Hierzu werden Amplitudentests für jedes Material vorangestellt, die sowohl die Temperatur als auch die Schwingungsfrequenz berücksichtigen. Diese ergeben für jedes Material eine verwendbare Deformation von 1 % zur Einhaltung des LVE-Bereiches während der rheologischen Messungen. In diesem Bereich treten keine signifikanten Änderungen infolge der Deformation ein, wodurch eine zerstörungsfreie Prüfung des Materials erfolgt. [Met14]

Unabhängig von der gewählten Messmethode erfolgen die Messungen stets unter einer Stickstoffatmosphäre, um oxidative Alterungsprozesse während der Versuchsdurchführungen zu unterbinden. Somit sind strukturelle Änderungen des Materials auf den Einfluss von Zeit und Temperatur rückführbar. Lediglich ein unvermeidbarer Restsauerstoffanteil liegt in der Materialprobe vor. Dieser ist sowohl auf einem im Granulat selbst gelösten Sauerstoff infolge der Herstellung oder durch Diffusion während der Lagerung zurückzuführen, als auch auf Luftpfeinschlüssen im Pressling. Letzterer Anteil entweicht jedoch beim Anfahren der Spalthöhe durch die Komprimierung weitestgehend. Des Weiteren wird zur Minimierung der inhomogenen Scherung des Materials im Messspalt bei allen Messungen gemäß [OR15] die angefahrte Spalthöhe auf 1mm gesetzt.

Thermoplastische Kunststoffe weisen als polydisperse Stoffsysteme Molekülketten unterschiedlicher Längen auf. Bedingt durch das oszillatorische Messprinzip werden in Abhängigkeit der Messfrequenz verschiedene Molekülkettenlängen angeregt und deren Verhalten über die dynamische Viskosität repräsentiert (siehe Abbildung 3-1). Eine eindeutige Aussage hinsichtlich des Einflusses der mechanischen Beanspruchung auf den Alterungsprozess kann somit nicht erfolgen.

Während zunächst bei kleinen Frequenzen die Makromoleküle, unabhängig von ihrer Größe, die von außen aufgeprägten mechanischen Belastungen folgen können, wird diese Beweglichkeit für ansteigende Winkelgeschwindigkeiten immer weiter eingeschränkt. Ein Verlassen der vorliegenden Verschlaufungen kann demnach mehr erfolgen, wodurch ein Abgleiten von langen Molekülketten aneinander verhindert wird. In Folge dessen bildet sich ein temporäres Verschlaufungsnetzwerkes durch die immer stärker werdende Inflexibilität der Ketten aus. Lediglich kurze Molekülketten bleiben deformierbar, weshalb deren Verhalten mit ansteigender Winkelgeschwindigkeit abgebildet wird. [Met14, Sch90] Mögliche strukturelle Änderungen, welche zu langen Molekülketten führen, sind daher messtechnisch nicht im Bereich von hohen Winkelgeschwindigkeiten erfassbar. Ausschließlich im Bereich niedriger Winkelgeschwindigkeiten ist eine Änderung der molekularen Struktur unter Berücksichtigung nahezu aller Molekülkettenlängen nachweisbar.

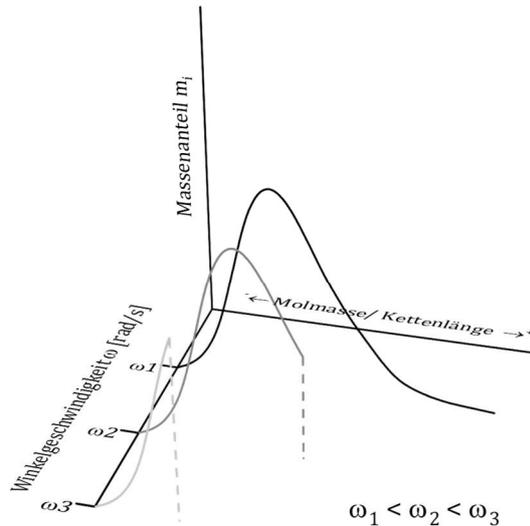


Abbildung 3-1: Korrelation zwischen Molekülkettenlängen und Winkelgeschwindigkeiten

Die Charakterisierung des thermo-rheologischen Materialverhaltens erfolgt durch zwei Messmethoden, die in *Frequenz-Sweep (FS)* und *Time-Sweep (TS)* Messungen unterschieden werden. Beide Messverfahren beschreiben das Materialverhalten über die komplexen Größen der Viskosität und des Schubmoduls, sowie über den viskosen und elastischen Modul [Met14, PGL91].

Frequenz-Sweep-Messungen entsprechen isothermen Versuchen unter Variation der Frequenz bei gleichbleibender Scheramplitude, wodurch die Frequenzabhängigkeit der dynamischen Moduln bei einer einmaligen Vermessung einer Materialprobe erfasst werden. Um strukturelle Änderungen, bedingt durch die mechanische und thermische Belastung über einer vorgegebenen Versuchszeit zu erfassen, werden sequenzielle *Frequenz-Sweep*-Messungen vorgenommen. In diesem Fall wird dieselbe Messprobe mehrfach hintereinander, aufsteigend von kleinen zu hohen Frequenzen, vermessen. Über einen Vergleich der Viskositätskurven zu verschiedenen Zeiten, werden wie bereits in Abschnitt 2.2.1 angeführt, strukturelle Änderung des Materials durch eine Änderung der Viskositätsfunktion ersichtlich. Es muss bei der Bewertung berücksichtigt werden, dass die zeitlichen Anteile der verschiedenen Frequenzen, bedingt durch die frequenzabhängige Schwingdauer, unterschiedliche Materialalterungseffekte bewirken können und sich lediglich in einem geänderten Gesamtverhalten über die resultierende Viskositätskurve manifestieren. Um strukturelle Änderungen der Materialien über den definierten Zeitraum von zwei Stunden abzubilden, werden 13 sequenziell hintereinander durchgeführte Messungen vorgenommen. Eine Messreihe besteht aus einer thermischen Ausgleichzeit zu Beginn (3 Minuten) und der anschließenden Erfassung der Viskositätswerte bei unterschiedlichen Frequenzen (6 Minuten). Die Ausgleichzeit dient zu Beginn der ersten Messreihe dem Erreichen einer homogenen Temperaturverteilung innerhalb der Messprobe und ab der zweiten Messreihe dem Abbau der vorangegangenen Scherbelastung bzw. einer damit einhergehenden Orientierung der Molekülketten.

Time-Sweep-Messungen ermöglichen eine detaillierte Untersuchung des Alterungsprozesses. Durch sowohl mechanisch als auch thermisch konstante Versuchsbedingungen wird eine Messung der zeitabhängigen Stabilität des Materials vorgenommen [PGL91], bei dem der Begriff „Stabilität“ die Fähigkeit des Kunststoffes beschreibt, einer Alterung im Gebrauch oder während

der Verarbeitung entgegenzuwirken [Wor96]. Im Gegensatz zu den Time-Sweep-Messungen wird bei dieser Methode für jede Messung stets eine neue Materialprobe verwendet. Ferner erfolgt durch Variation der Schergeschwindigkeit eine Untersuchung der molekularen Änderung verschiedener Molekülkettenlängen. Analog zu den Frequenz-Sweep-Messungen beträgt die Versuchszeit zwei Stunden mit einer vorangestellten thermischen Ausgleichzeit.

In Folge von Inhomogenitäten einzelner Granulatkörner einer Charge, werden alle Versuchskonfigurationen der Time-Sweep-Messungen zur statistischen Absicherung mit drei Messproben durchgeführt und anschließend ein Mittelwert zur weiteren Betrachtung gebildet. Eine Zusammenfassung der Einstellungen beider Messmethoden ist in Tabelle 4 gegeben.

Tabelle 4: Messmethoden zur thermo-rheologischen Materialuntersuchung

Frequenz-Sweep		
Frequenz	0,01-100 Hz	(0,06-628,31 rad/s)
Versuchszeit	≅ 2 Stunden	(13 sequenzielle Messungen)
Temperatur	210 °C/ 230 °C	(PE, EVOH)
→ Messung erfolgt je Temperatur mit gleichbleibender Materialprobe		
Time-Sweep		
Frequenz	0,01/ 100 Hz	(0,06/ 628,31 rad/s)
Versuchszeit	≅ 2 Stunden	(durchgängige Messung)
Temperatur	210 °C/ 230 °C	(PE, EVOH)
→ Messung erfolgt je Einstellung mit neuer Materialproben		

Analyse des thermo-rheologischen Materialverhaltens

Eine zeitabhängige Änderung der Viskosität resultiert aus strukturellen Änderungen des Materials infolge einer Veränderung der Molmasse, der Molmassenverteilung oder durch entstehende Vernetzungen bzw. Verzweigungen. Ein entsprechender Nachweis erfolgt über die erfassten Größen des viskosen und elastischen Moduls der sequenziellen Frequenz-Sweep-Messungen. Hierzu werden, wie in Abbildung 3-2 abgebildet, doppellogarithmisch beide Größen über die Winkelgeschwindigkeit aufgetragen und der sich ergebene Schnittpunkt $G' = G''$ zwischen den Messkurven betrachtet. Die zum Schnittpunkt zugehörige Winkelgeschwindigkeit wird als ω_{co} (engl. cross-over point) bezeichnet. Finden strukturelle Änderungen zeitlich zwischen den Messreihen einer sequenziellen Frequenz-Sweep-Messung statt, kommt es zu einer Verschiebung dieses Schnittpunktes.

Eine *horizontale* Verschiebung spiegelt eine Änderung des mittleren Molekulargewichtes bei einer gleichbleibenden Molmassenverteilung wider. Verschiebungen zu kleineren Schergeschwindigkeiten deuten auf einen Anstieg, Verschiebungen zu höheren Schergeschwindigkeiten auf eine Verringerung der Molmasse hin [Met14]. Demnach kann beispielsweise über eine Abnahme der Molmasse ein Nachweis von Hauptkettenbrüchen erfolgen [Jan00].

Über die Betrachtung der *vertikalen* Änderung werden Aussagen hinsichtlich der Molmassenverteilung getätigt. Hierzu wird vorausgesetzt, dass ein gleichbleibendes Molekulargewicht vorliegt. Eine positive Verschiebung spiegelt eine schmalere Molmassenverteilung wider, während eine negative einer breiteren Molmassenverteilung zuzuordnen ist [Met14]. Diagonale Verschiebungen resultieren aus einer gleichzeitigen Änderung des Molekulargewichtes und der Molmassenverteilung.

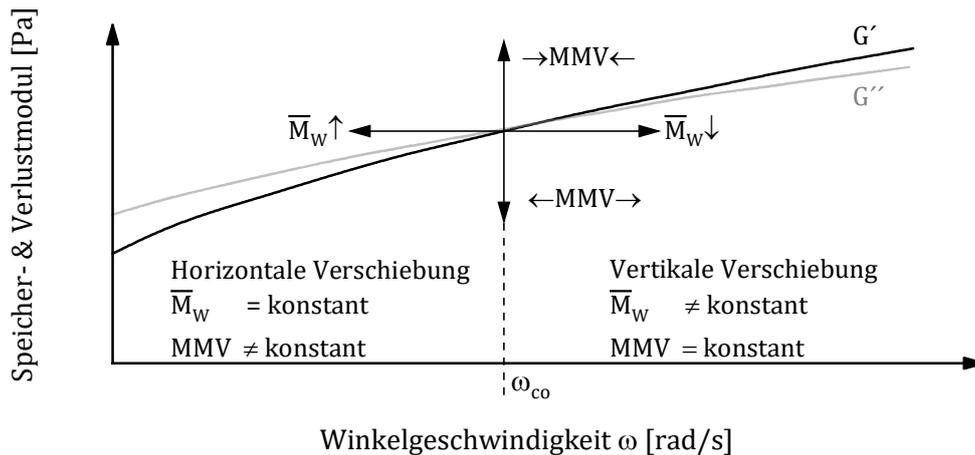


Abbildung 3-2: Nachweis struktureller Änderungen

Ferner liegt im Bereich $G' < G''$ ein dominierendes viskoses Verhalten vor, welches über die Viskosität bewertet werden kann, und weist auf den Fluidcharakter der Messprobe hin. Das auf molekularer Ebene gebildete temporäre Verschlaufungsnetzwerk der Makromoleküle wandelt die, durch die Scherbelastung erzeugte, Deformationsenergie in Reibungswärme um bzw. führt zu strukturellen Änderungen innerhalb der Probe.

Nach dem Überschreiten des Schnittpunktes beider Moduln dominiert das elastische Verhalten und weist auf ein Gel-/Festkörper-Verhalten hin. Die in diesem Bereich vorliegenden höheren Frequenzen und damit einhergehenden schnelleren Bewegungen auf molekularer Ebene führen zu einer inflexibleren Polymerstruktur. Die in diesem Fall in die Materialprobe eingebrachte Deformationsenergie wird durch die eingeschränkte Beweglichkeit bzw. Relativbewegung der Makromoleküle im Verschlaufungsnetzwerk gespeichert.

Während eine Betrachtung des viskosen und elastischen Moduls bei Frequenz-Sweep-Messung einen Aufschluss über den strukturellen Aufbau des Materials gibt, werden zur Beurteilung der thermischen Stabilität bei scherrheologischen Untersuchungen Time-Sweep-Messungen herangezogen. Hierzu wird der erfasste Verlustmodul bei einer konstanten Frequenz über die Messzeit betrachtet. Das Material gilt als stabil, sofern Abweichungen bezogen auf den Startwert von kleiner $\pm 5\%$ vorliegen [Sch02].

3.1.1 Untersuchung des Materialalterungsprozesses (PE-LD)

Nachfolgend wird im Rahmen der Versuche mittels des PE-LD die grundlegenden Unterschiede und Abbildbarkeiten des thermo-rheologischen Materialverhaltens über die einzelnen Messmethoden vorgestellt. Zunächst werden hierzu die Ergebnisse der sequenziellen Frequenz-Sweep-Messungen präsentiert, bevor im Anschluss daran verschiedene Untersuchungen mittels Time-Sweep-Messungen dargelegt werden. Anschließend wird das erfasste Materialverhalten beider Messmethoden miteinander verglichen, um eine Aussage zu treffen, inwiefern das bei den sequenziellen Frequenz-Sweep-Messungen wirkende Belastungskollektiv den Materialalterungsprozess im Vergleich zu den Time-Sweep-Messungen beeinflusst. Weitere vorgenommene thermo-rheologische Materialcharakterisierungen eines PE-HD sowie EVOH werden in Abschnitt 3.1.2 erörtert.

Frequenz-Sweep-Messungen

Als Bewertungsgröße des Alterungsprozesses wird sowohl die für den Extrusionsprozess relevante (Scher-)Viskosität herangezogen, als auch der Speicher- und Verlustmodul. Während die Viskosität die strukturellen Änderungen auf molekularer Ebene widerspiegelt, lässt eine Betrachtung beider Moduln einen Rückschluss auf die Ursache zu.

Abbildung 3-3 stellt für die Prüftemperaturen von 210 °C und 230 °C Viskositätskurven zu verschiedenen Zeitpunkten dar. Das Ausgangsmaterialverhalten wird über die Messreihe M_1 repräsentiert, während die Messreihe M_{13} das Materialverhalten nach einer zweistündigen Belastung abbildet. Unabhängig von der Prüftemperatur weist das Material Alterungseffekte auf, welche zu einem Anstieg der Viskosität führen. Neben einem Anstieg des Viskositätsniveaus ändert sich mit voranschreitender Versuchszeit der charakteristische Verlauf der Viskositätsfunktion. Während die Ausgangsmessungen stets ein Übergang vom newtonschen in den strukturviskosen Bereich aufzeigen, weisen die Messkurven nach einer zweistündigen Belastung ein durchgängiges strukturviskoses Verhalten auf.

Bedingt durch das Messprinzip des Rotationsrheometers zeichnen sich im Bereich niedriger Winkelgeschwindigkeiten molekulare Änderungen ab, die auf Kettenverzweigungen, -wachstum oder der Entstehung von chemischen Bindungen zwischen den Makromolekülen zurückzuführen sind. Ein solches Verhalten deckt sich mit Literaturangaben, bei denen Polyethylene in einem Temperaturbereich von 200 °C bis 230 °C zu einem Aufbauverhalten, bedingt durch Kettenverzweigung/-vernetzung, neigen [Zwei97]. Die Begründung liegt in der aufzubringenden Aktivierungsenergie, welche von Vernetzungsreaktionen mit 96 kJ/mol niedriger ist, als die für eine Kettenspaltung aufzubringende Energie von 146 kJ/mol. Lediglich bei Verarbeitungstemperaturen oberhalb von 250 °C tritt ein rein thermisch bedingter Abbauprozess ein. [EP07, Kir82]

Der grundlegende Charakter des Alterungsprozesses ist ferner bei 230 °C zu beobachten und stützt die Messergebnisse bei 210 °C. Lediglich die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit durch die erhöhte Versuchstemperatur führt zu einem schnelleren Aufbauverhalten, welches auf die von Van't Hoff formulierte Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur (RGT)-Regel zurückzuführen ist. Diese besagt, dass eine Temperaturerhöhung von $\Delta T=10$ K die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt bis hin verdreifacht [KS12].

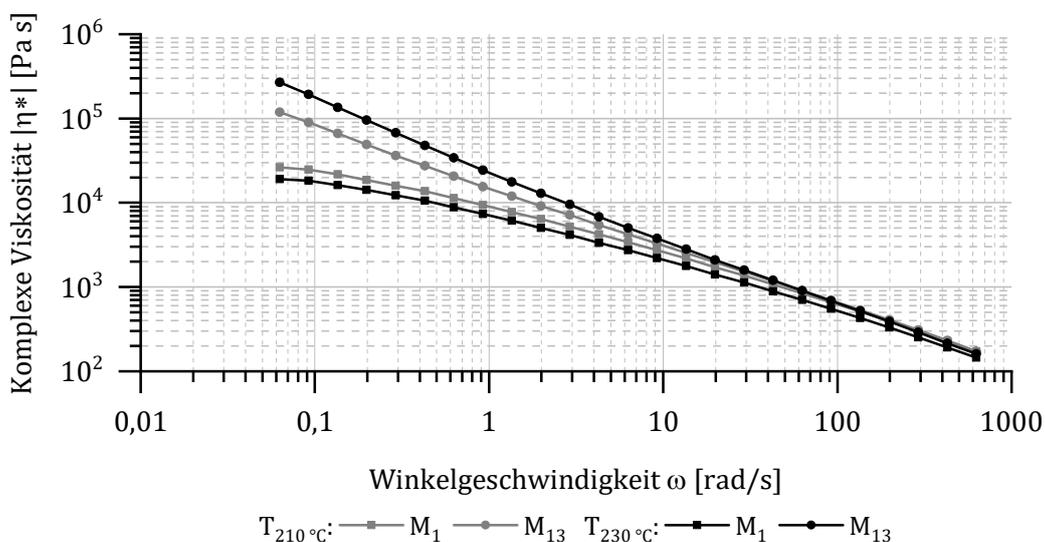


Abbildung 3-3: Thermo-rheologisches Materialverhalten (PE-LD; 210°C/230 °C)

Die zur Bewertung herangezogene Viskosität lässt lediglich eine Interpretation der molekularen Änderung des Materials über den sich ändernden Verlauf der Viskositätskurve zu, die gemäß Gleichung 2-4 aus der Winkelgeschwindigkeit, dem Speicher- und dem Verlustmodul berechnet wird. Zur weiteren Diskussion der Ergebnisse werden daher die beiden Moduln herangezogen. Einen grundlegenden Einblick in das Materialverhalten liefert die Ausgangsmessung, welche nachfolgend exemplarisch anhand der Messdaten bei 210 °C erörtert wird (Abbildung 3-4). Das Material weist zu diesem Zeitpunkt keine Vernetzungen auf, weshalb lediglich Wechselwirkungen wie bspw. Reibungskräfte oder eine Elastizität der Verschlaufungen vorliegen. Des Weiteren bestehen keine chemischen Bindungen zwischen den einzelnen Makromolekülen, weshalb diese sich infolge von Scherkräften bewegen und sich durch ein Abgleiten aneinander teilweise oder vollständig entschlafen [Met14]. Zu Beginn der Messung dominiert der Verlustmodul G'' den Speichermodul G' . Infolge der aufkommenden Inflexibilität der längeren Molekülketten mit ansteigender Winkelgeschwindigkeit weist am Schnittpunkt $G' = G''$ der Speichermodul höhere Werte gegenüber dem Verlustmodul auf, ab dem fortan $G' > G''$ gilt. Anhand der Lage des Schnittpunktes wird auf die Beweglichkeit der Makromoleküle geschlossen. Winkelgeschwindigkeiten unterhalb von ω_{co} ermöglichen ein Erfassen nahezu aller Molekülketten unterschiedlicher Längen und das Abbilden der jeweiligen Änderungen. Nach dem Überschreiten von ω_{co} wird nur noch das Verhalten der flexibleren kürzeren Makromoleküle, welche sich vollständig entschlafen können, abgebildet.

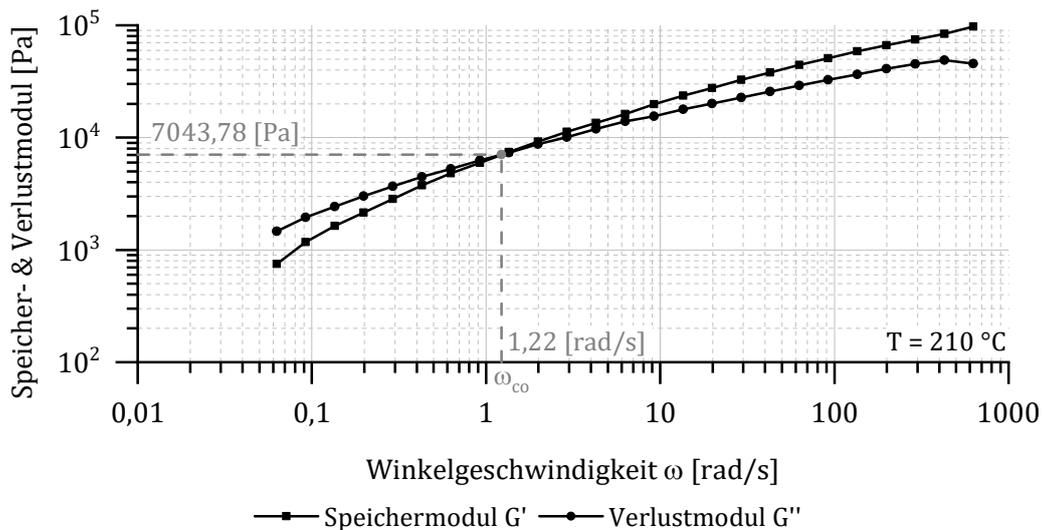


Abbildung 3-4: Speicher und Verlustmodul (M_1 ; PE-LD)

Um auf die Ursache der strukturellen Änderung des Materials über der Versuchszeit zu schließen, wird die Änderung des Schnittpunktes zwischen den beiden Moduln betrachtet. Dieser ermöglicht, wie bereits angeführt, eine Interpretation der stattfindenden molekularen Veränderung des Materials. Abbildung 3-5 stellt den Verlauf des Schnittpunktes der einzelnen Frequenz-Sweep-Messungen für beide Temperaturen dar. Bei einer Temperatur von 210 °C ist eine Auswertung des Schnittpunktes für die ersten fünf Messungen des sequenziellen Frequenz-Sweeps möglich, während bereits nach der zweiten Messung bei 230 °C der Schnittpunkt außerhalb des Bereiches der genutzten Winkelgeschwindigkeiten liegt. Wie jedoch die Änderung der Schnittpunkte bei beiden Temperaturen belegen, tritt zunächst sowohl ein Anstieg des mittleren Molekulargewichtes als auch eine Änderung der Molmassenverteilung ein, welche sich

im Vergleich zum unbelasteten Material aufspreizt. Anschließend dominieren die sich bildenden Vernetzungsstrukturen die Fließeigenschaft des Materials.

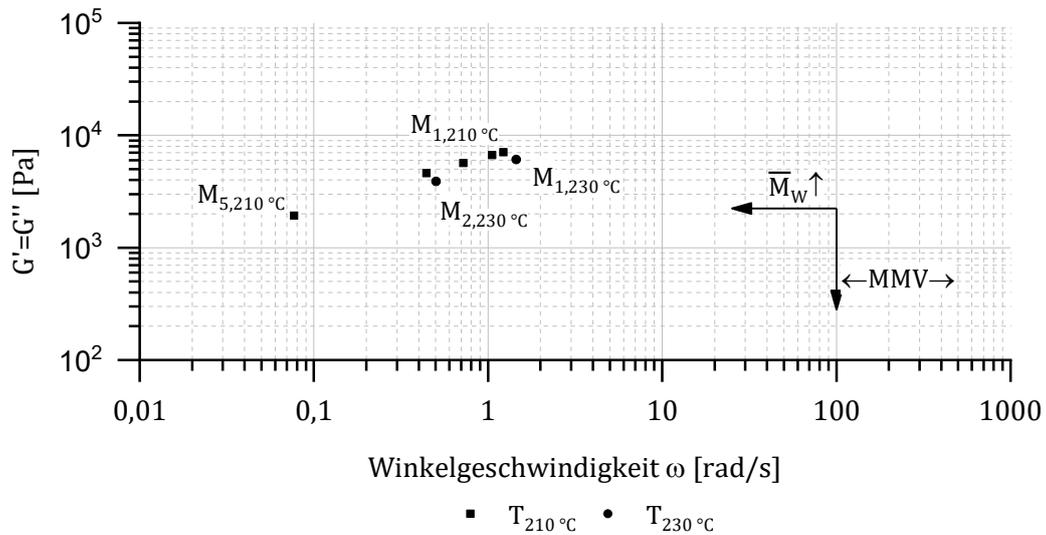


Abbildung 3-5: Nachweis der strukturellen Änderung über den Schnittpunkt $G'=G''$ (PE-LD)

Bedingt durch das sich bildende Vernetzungsnetzwerk erhöht sich der Anteil an gespeicherter Deformationsenergie, weshalb ab der sechsten Messung bei 210 °C und der dritten Messung bei 230 °C der Verlustmodul von Beginn an höhere Werte gegenüber dem Speichermodul aufweist. Um die eintretende Vernetzung des Materials zu belegen, wird in Abbildung 3-6 das Speichermodul für die erste und letzte Messreihe der sequenziellen Frequenz-Sweep-Messungen bei 210 °C und 230 °C dargestellt. Wie Metzger [Met14] anführt, weisen unvernetzte Kunststoffe mit abnehmender Winkelgeschwindigkeit einen Abfall im Verlauf der G' -Kurve auf, während bei Vernetzungen ein Grenzwert im Bereich niedriger Winkelgeschwindigkeiten erreicht wird. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, weist der Kurvenverlauf des Speichermoduls eine Änderung über der Versuchszeit auf und lässt schlussfolgern, dass es zu chemischen und physikalischen Bindungen zwischen den Makromolekülen durch Vernetzungsreaktionen kommt, deren Netzstellen sich nicht über das gesamte Volumen der Materialprobe erstrecken. Folglich sind anteilig immer diffusiv bewegliche Molekülketten vorhanden, die nicht im Netzwerk eingeschlossen sind [War14].

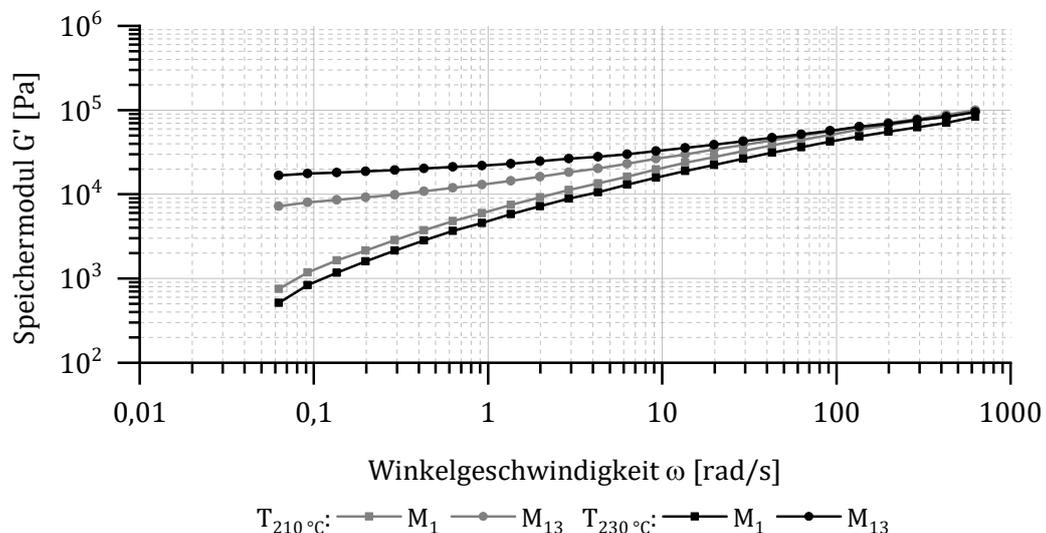


Abbildung 3-6: Vergleich des Speichermoduls (PE-LD; 210/230 °C)

Neben dem Nachweis der molekularen Änderung des Materials über die beiden Moduln zeichnet sich ein thermo-rheologisch komplexes Materialverhalten bei der Überführung der Viskositätskurven in eine Masterkurve ab. Sowohl bei 210 °C als auch bei 230 °C liegt zu Beginn der Messung ein thermo-rheologisch einfaches Materialverhalten vor. Beide Viskositätskurven M_1 lassen sich demnach, unter Berücksichtigung von Mess- und Materialschwankungen, in eine gemeinsame Masterkurve überführen. Die während der Versuchszeit zum Tragen kommenden Alterungsprozesse führen zu einem thermo-rheologisch komplexen Verhalten, welches für beide Temperaturen dazu führt, dass die Messkurven M_{13} nicht in eine gemeinsame Masterkurve überführt werden kann. Eine Gegenüberstellung der gebildeten Masterkurven wird in Abbildung 3-7 dargestellt.

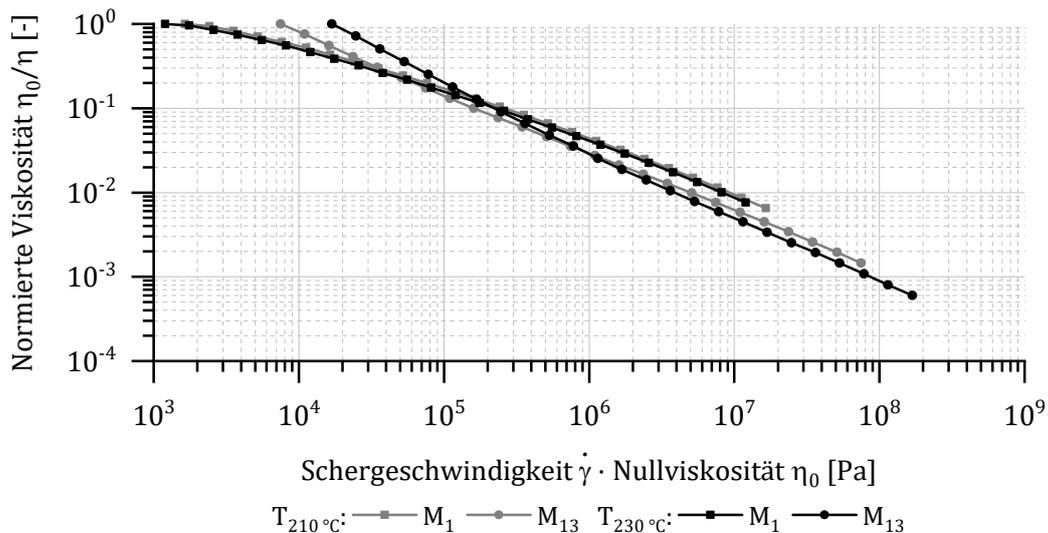


Abbildung 3-7: Masterkurven (PE-LD; 210/230 °C)

Zusammenfassend belegen die sequenziellen Frequenz-Sweep-Messungen über verschiedene Messgrößen eine stattfindende Änderung auf molekularer Ebene. Ferner ist das Verhalten gemäß der Überführung in eine Masterkurve als thermo-rheologisch komplex anzusehen.

Time-Sweep-Messungen

Als weitere Messmethode zur Erfassung von strukturellen Änderungen werden Time-Sweep-Messungen durchgeführt. Diese geben einen Einblick in das Materialverhalten bei einer konstanten mechanischen und thermischen Beanspruchung und werden zur Bewertung des Stabilitätsverhaltens genutzt [Met14]. Ergänzend zur minimalen und maximalen Messfrequenz (0,01 Hz/ 100 Hz) wird der Alterungsprozess einmalig bei einer Prüftemperatur von 210 °C durch systematische Abstufungen von 0,1 Hz, 1 Hz und 10 Hz erweitert. Bezogen auf den Schnittpunkt der beiden Moduln bei der ersten Messreihe der Frequenz-Sweep-Messung ist eine Erfassung aller Molekülketten bis 0,19 Hz (1,22 rad/s) bei 210 °C und 0,23 Hz (1,45 rad/s) bei 230 °C möglich. Alle Winkelgeschwindigkeiten darüber hinaus gewähren nur noch einen Einblick in die Änderung von Molekülketten zunehmend kürzerer Länge.

Abbildung 3-8 stellt zunächst das Materialverhalten für beide Prüftemperaturen sowie der maximalen und minimalen Messfrequenz dar. Wie bereits bei den Frequenz-Sweep-Messungen liegen zu Beginn der Messung die Viskositätswerte bei 230 °C temperaturbedingt unterhalb denen von 210 °C. Aufgrund des Temperatureinflusses auf die Reaktionskinetik kommt es abhängig von

der Winkelgeschwindigkeit zu einem Wechsel der beiden Viskositätsniveaus im betrachteten Versuchszeitraum.

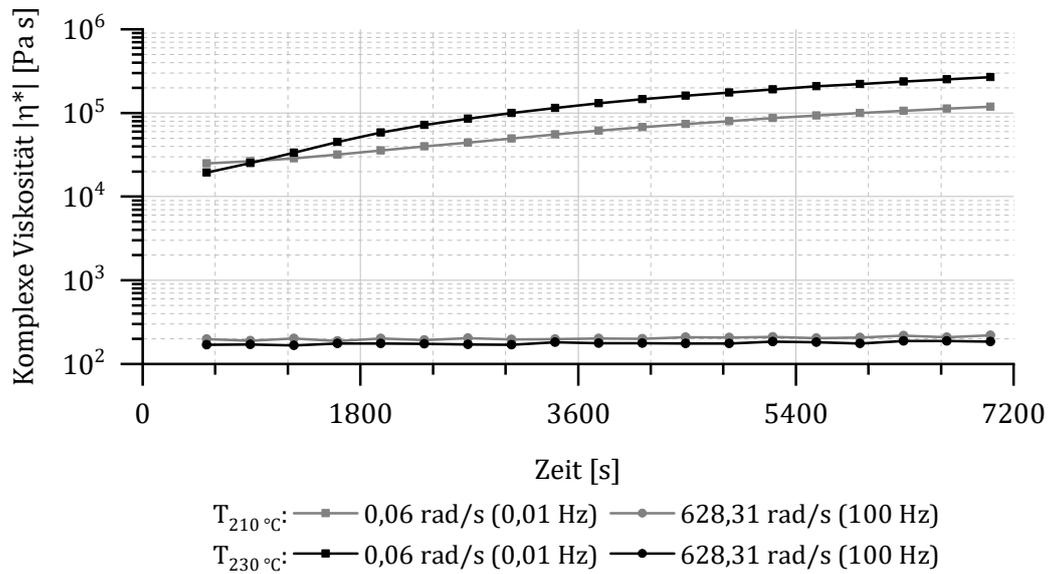


Abbildung 3-8: Vergleich der Materialalterung (PE-LD; 210/230 °C)

Die Änderung der Aufbaurate der Viskosität in Abhängigkeit von der Winkelgeschwindigkeit wird für eine Temperatur von 210 °C in Abbildung 3-9 gezeigt. In Analogie zu den Frequenz-Sweep-Messungen findet die stärkste Änderung auf molekularer Ebene im Bereich kleiner Winkelgeschwindigkeiten statt und ist auf die entstehenden Hauptvalenzbindungen zwischen den Molekülketten zurückzuführen. Mit ansteigender Winkelgeschwindigkeit wird, wie bereits erörtert, das Verhalten zunehmend kürzerer Makromoleküle über die oszillatorische Messung am Rotationsrheometer erfasst. Es zeichnet sich folglich in der Änderung der Viskosität über der Versuchszeit ab, dass die zugrunde liegende Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von der Molekülkettenlänge ist. Dies lässt darauf schließen, dass von der Molekülkettenlänge unterschiedliche Reaktionspotenziale ausgehen. Je länger eine Molekülkette ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass diese Reaktionen eingeht. Konträr hierzu verhält es sich mit kurzen Molekülketten.

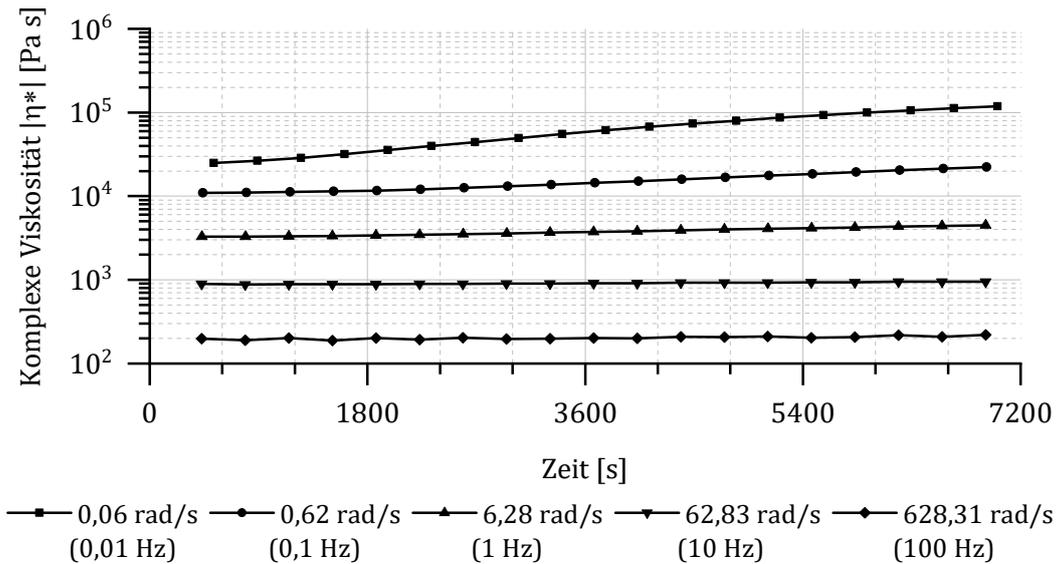


Abbildung 3-9: Alterungseffekte bei unterschiedlichen Molekülkettenlängen (PE-LD; 210 °C)

Wird die Stabilität des Materials gemäß Schwertz [Sch02] durch das Heranziehen des Speichermoduls in halblogarithmischer Darstellung ausgewertet (Abbildung 3-10), zeigt sich, dass bei allen Messungen im betrachteten Zeitraum ein Verlassen des Stabilitätsbereiches vorliegt und über das gesamte Molekülkettenlängenspektrum eine molekulare Änderung eintritt.

Bedingt durch die entstehende Vernetzung ist, insbesondere im Bereich niedriger Winkelgeschwindigkeiten ein schnelles Verlassen des Stabilitätsbereiches ($\pm 5\%$ Abweichung zum Anfangswert) zu erklären. Ein Verlassen wird somit als Indiz eines eintretenden Kettenwachstums angesehen.

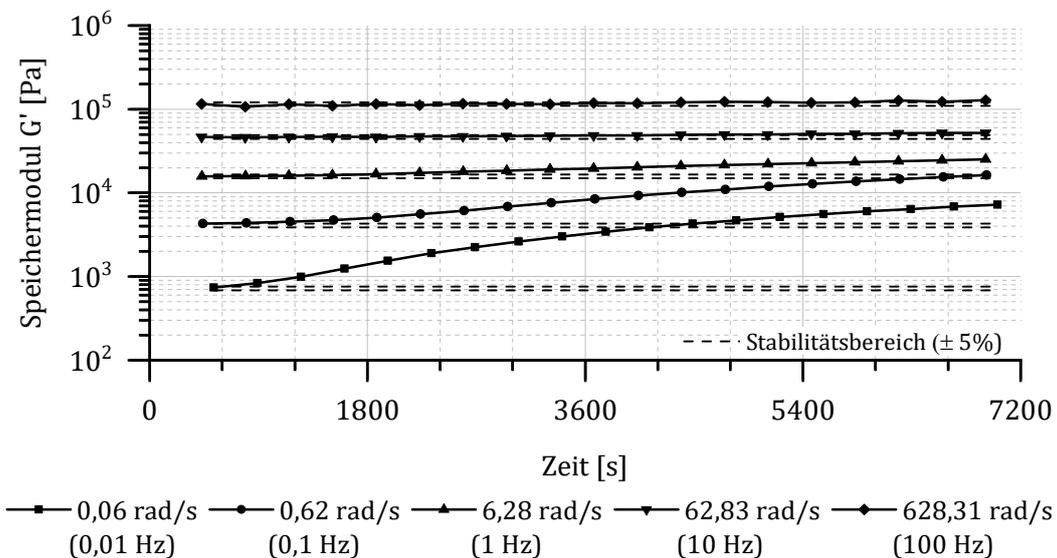


Abbildung 3-10: Resultierende Stabilität bei unterschiedliche Scherraten (PE-LD; 210 °C)

Aus den gewonnenen Ergebnissen der Time-Sweep-Messungen wird eine Korrelation zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit des Alterungsprozesses und der Molekülkettenlänge ersichtlich.

Zur weiteren Verifizierung der Messergebnisse wird nachfolgend aus den Messergebnissen abgeleiteten Fragestellungen nachgegangen.

- **Materialverhalten:**
Inwiefern entspricht der erfasste Viskositätsanstieg einem reversiblen und zeitabhängigen (rheopexen) Verhalten?
- **Messverfahren:**
Ist es möglich, einen Einfluss der Winkelgeschwindigkeit auf den Alterungsprozess unabhängig von der Molekülkettenlänge zu untersuchen?

Die nachfolgend beschriebenen Messungen erfolgen unterhalb von ω_{co} , womit sichergestellt ist, dass der größtmögliche Anteil an Makromolekülen erfasst wird. Bei allen zuvor aufgeführten Messmethoden lag eine stetige Belastung über der Versuchszeit vor. Um auszuschließen, dass ein rheopexes Materialverhalten vorliegt, bei dem unter konstanter thermischer und mechanischer Belastung ein Viskositätsanstieg durch einen temporären Aufbau von Strukturen vorliegt [TYF07], muss zwischen zwei Time-Sweep-Messung (selbe Materialprobe) eine Stillstandzeit eingehalten werden.

Zunächst wird die Materialprobe für einen Zeitraum von zwei Stunden belastet. Anschließend werden über eine Stillstandzeit der gleichen Länge unter rein thermischer Beanspruchung mögliche temporäre Strukturen abgebaut. Zuletzt wird die Materialprobe ein weiteres Mal für zwei Stunden den gleichen mechanischen und thermischen Belastungen ausgesetzt.

Wie Abbildung 3-11 belegt, unterliegt die zeit- und temperaturabhängige Aufbaurrate der Viskosität keinem rheopexen Materialverhalten und ist demnach irreversibel, da kein Abfall des Viskositätsniveaus zu Beginn der zweiten Belastungsphase vorliegt. Ferner ist ersichtlich, dass der Alterungsprozess während der Stillstandzeit unter rein thermischer Belastung weiter abläuft und einen weiteren Anstieg der erfassten Viskosität bewirkt.

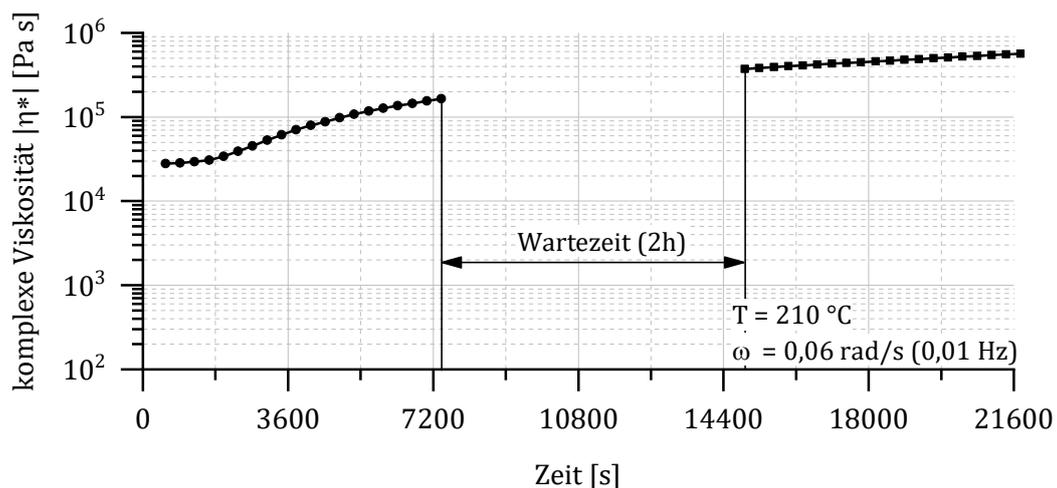


Abbildung 3-11: Untersuchung eines möglichen rheopexen Materialverhaltens (PE-LD)

Gemäß dieser Erkenntnis wird dem Einfluss von Stillstandzeiten weiter nachgegangen. Hierzu werden Materialproben einer thermischen Belastung von 0, +1 und +4 Stunden ausgesetzt und nachfolgend thermisch-mechanisch (210 °C; 0,01 Hz/0,06 s⁻¹) für weitere zwei Stunden belastet.

Erwartungsgemäß führen Stillstandzeiten zu strukturellen Änderungen und damit einhergehenden Viskositätsänderungen, wie in Abbildung 3-12 dargestellt. Durch Vergleich der Messungen wird ersichtlich, dass bei einer Stillstandzeit von +1h, unter Berücksichtigung von Materialschwankungen, die gleichen Materialalterungsprozesse, wie unter konstanter mechanischer Beanspruchung, auftreten. Demnach ist davon auszugehen, dass die Alterungsprozesse analog über kontinuierliche Messungen erfasst werden können.

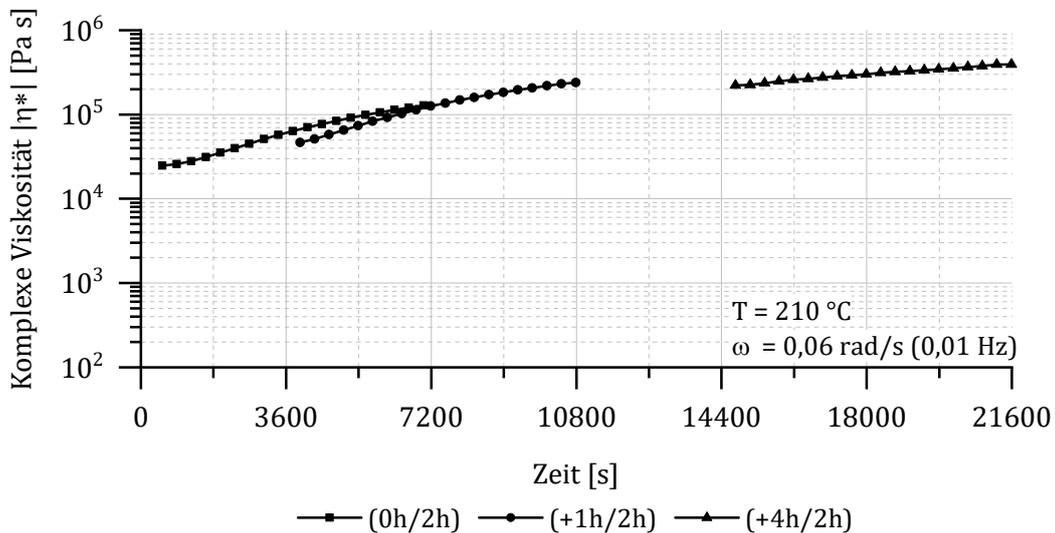


Abbildung 3-12: Einfluss von Stillstandzeiten auf die Viskosität (PE-LD)

Eintretende Veränderungen auf molekularer Ebene sind zeit- und temperaturabhängig, wobei die Einflussnahme der mechanischen Belastung auf den Alterungsprozess, wie in Abschnitt 2.3.3 angeführt, nicht eindeutig ist. Der aktuelle Kenntnisstand umfasst neben dem Einfluss der mechanischen Belastung auf thermisch-oxidative Abbauprozesse, die Initiierung von Abbauprozessen durch eine Überbeanspruchung der Molekülketten infolge von Dehn- und Scherbeanspruchung, dessen Ursache in [CP78] durch verschiedene Modelle erläutert werden. Nachfolgend wird daher sowohl geprüft, inwiefern mittels des Messverfahrens die Möglichkeit besteht, Materialalterungsprozesse in Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit zu untersuchen als auch das im Winkelgeschwindigkeitsbereich $\omega < \omega_{co}$ beobachtete Reaktionsverhalten bei Messungen mit $\omega > \omega_{co}$ bestand hat. Sofern strukturelle Änderungen des Materials und die zugrundeliegende Reaktionskinetik unabhängig von der Winkelgeschwindigkeit sind, müssen die Reaktionen gleichbleibend bleiben.

Um dies zu prüfen und einen zeitabhängigen Aufbau bei hohen Winkelgeschwindigkeiten nachzuweisen, werden zwei Time-Sweep-Messungen hintereinander durchgeführt. Hierzu wird zunächst in einem Zeitraum von einer Stunde die Materialprobe bei 210 °C und 628,31 rad/s (100 Hz) belastet. Um zu einer Aussage über die Möglichkeit einer Materialalterung während dieser Zeit zu kommen, wird die bereits belastete Probe ein weiteres Mal bei 0,06 rad/s (0,01 Hz) vermessen. Als Referenzmessungen werden die Time-Sweep-Messungen unter konstanter mechanischer Beanspruchung herangezogen. Würde bereits bei 628,31 rad/s eine strukturelle Änderung auftreten, muss die gemessene Viskosität bei 0,06 rad/s zur Referenzmessung nach einer Stunde auf dem gleichen Niveau liegen (unter Berücksichtigung von Materialschwankungen).

Wie in Abbildung 3-13 abgebildet, sind zunächst bei 628,31 rad/s keine signifikanten Änderungen im Viskositätsverlauf, im Vergleich zur Referenzmessung, zu erkennen. Nach einer einstündigen

Belastung und dem Wechsel auf 0,06 rad/s liegen jedoch Unterschiede vor. Wird zunächst die prozentuale Änderung gegenüber der Referenzmessung über den gesamten Zeitraum von zwei Stunden betrachtet, weist diese nach einer Stunde Messzeit eine Änderung von 144,61 % ($\Delta\eta_{(0-1h)}$) zum Ausgangswert auf. Wird derselbe Vergleich zwischen der ersten und der zweiten Stunden angestellt, nimmt die Aufbaurrate auf 94,10 % ($\Delta\eta_{(1-2h)}$) ab.

Wird die prozentuale Abweichung zwischen den Anfangswerten der Referenzmessung und der vorbelasteten Probe betrachtet, weist diese bereits eine um 75,93 % höhere Viskosität zu Beginn der Messung auf und lässt auf eine stattfindende strukturelle Änderung während der Messung bei 100 Hz schließen. Dennoch ist im Vergleich zu der Referenzmessung nach einer Stunde die Viskosität um 28,08 % geringer. Wird darüber hinaus die Aufbaurrate der Viskosität beider Messkurven verglichen, so zeigt sich, dass innerhalb der ersten Stunde ein Aufbau von 144,61 % bei der Referenzkurve zu 132,18 % $\Delta\eta_{(+1/1h)}$ der vorbelasteten Probe vorliegt.

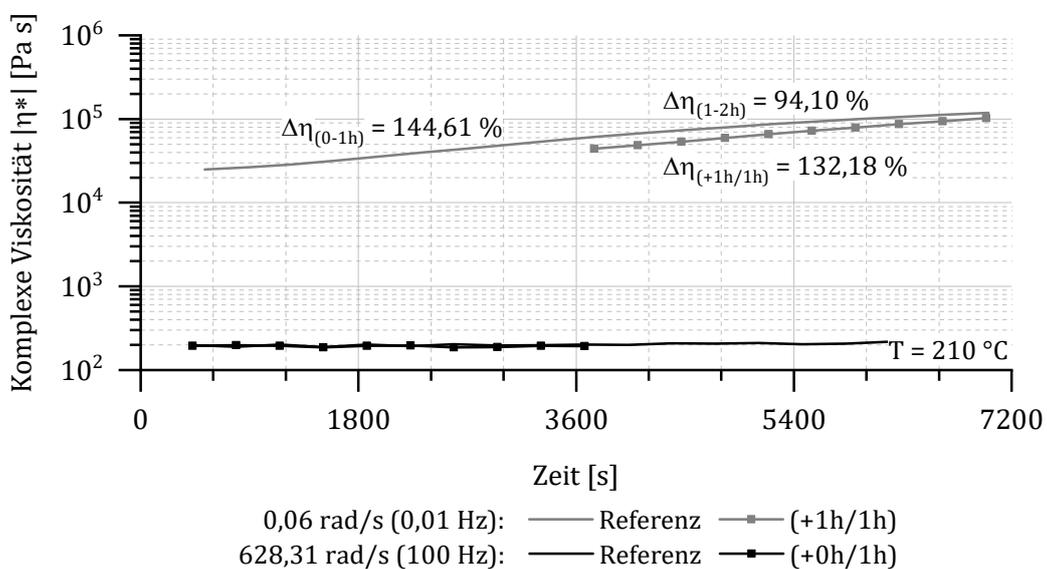


Abbildung 3-13: Einfluss der Schergeschwindigkeit auf die Reaktionskinetik (PE-LD)

Wie die Messergebnisse aufweisen, besteht ein Einfluss der mechanischen Belastung auf die Reaktionskinetik des Alterungsprozesses, welcher in qualitativer Hinsicht nachgewiesen wurde. Wie der Vergleich der Messungen bei 0,06 rad/s aufzeigt, ist folglich davon auszugehen, dass mit ansteigender Winkelgeschwindigkeit eine Verringerung der Reaktionskinetik einhergeht. Analog zu diesem Versuch müssten weitere Versuche durchgeführt werden, bei denen eine Variation der Schergeschwindigkeit in der ersten Stunde erfolgt, um einen detaillierten Überblick auf den Einfluss der mechanischen Belastung auf den Alterungsprozess zu gewinnen.

Zusammenfassend belegen die verschiedenen Time-Sweep-Messungen sowohl eine Abhängigkeit des Alterungsprozesses von der Molekülkettenlänge als auch eine Begünstigung von niedrigen Winkelgeschwindigkeiten bzw. Stillstandzeiten auf die Materialalterung. Das Messverfahren eignet sich folglich, um strukturelle Änderungen unterschiedlicher Belastungsszenarien zu erfassen. Eine Aussage hinsichtlich des Einflusses der Winkelgeschwindigkeit kann bedingt durch das oszillatorische Messprinzip nicht erfolgen. Die einzelnen Viskositätsverläufe der Time-Sweep-Messungen bilden nur Änderungen von verschiedenen Molekülkettenlängen ab.

Vergleich von Frequenz- & Time-Sweep-Messungen

Ein Vergleich der beiden vorgestellten Messmethoden erfolgt durch die Gegenüberstellung der jeweiligen Messdaten in einem gemeinsamen 3D-Diagramm, bei dem die drei Achsen die Winkelgeschwindigkeit (x-Achse), Zeit (y-Achse) und komplexe Viskosität (z-Achse) abbilden. Es wird geprüft, inwiefern die Art der Belastung der jeweiligen Messmethode zu Unterschieden im Materialverhalten führen. Es ist demnach nicht eindeutig, ob das wirkende Belastungskollektiv während der Frequenz-Sweep-Messung einen anderen Einfluss auf den Materialalterungsprozess nimmt, als eine konstante Belastung über derselben Versuchszeit während der Time-Sweep-Messung.

Zur besseren Vergleichbarkeit werden in den Frequenz-Sweep-Messungen die Messpunkte hervorgehoben, die bei gleicher Winkelgeschwindigkeit wie die Time-Sweep-Messungen erfasst wurden. Wie exemplarisch in Abbildung 3-14 für 210 °C dargestellt, stimmt das erfasste Materialverhalten zwischen den beiden Messmethoden überein. Lediglich die Time-Sweep-Messung bei 628,31 s⁻¹ (100 Hz) weisen eine Abweichung zu den Messpunkten des sequenziellen Frequenz-Sweeps auf, welche auf die grundlegende Inhomogenität zwischen den einzelnen Granulatkörnern des Materials zurückzuführen ist. Die zeitliche Änderung der Viskosität über der Versuchszeit stimmt jedoch in quantitativer Hinsicht überein. Eine Übereinstimmung zwischen Frequenz- und Time-Sweep-Messungen ist ebenfalls bei 230 °C gegeben und kann im Anhang eingesehen werden.

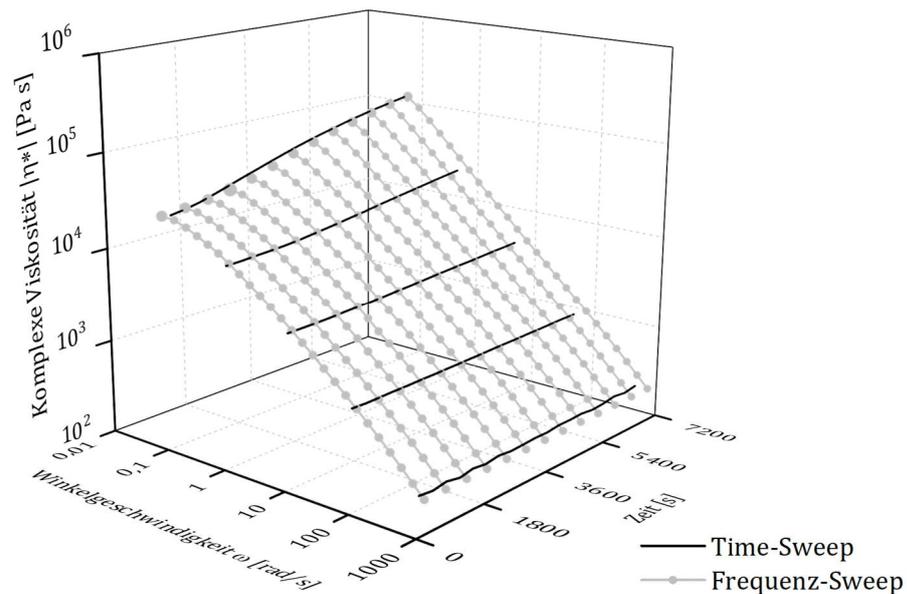


Abbildung 3-14: Vergleich Frequenz- und Time-Sweep-Messungen (PE-LD; 210 °C)

Wie gezeigt eignen sich beide Messverfahren zur Charakterisierung des Materialverhaltens und führen zu einem gleichen Ergebnis. Während Frequenz-Sweep-Messungen einen Überblick auf das Verhalten unterschiedlicher Molekülkettenlängen über die Variation der Winkelgeschwindigkeiten geben und eine Aussage auf das mittlere Molekulargewicht, Molmassenverteilung und den grundlegenden strukturellen Aufbau (unvernetzt/vernetzt) ermöglichen, ist eine grundlegende Analyse des Stabilitätsverhaltens des Materials einfacher und schneller mittels Time-Sweep-Messungen bei spezifischen Winkelgeschwindigkeiten möglich. Es muss jedoch beachtet werden, dass eine Änderung der Versuchsparameter bei einer der beiden Messmethoden, wie bspw. eine Änderung der thermischen Ausgleichzeit, zu einer Abweichung zwischen den Frequenz- und Time-Sweep-Messungen führen kann. Lediglich analoge

Einstellungen zwischen den beiden Messmethoden führen zu einem übereinkommenden Ergebnis.

3.1.2 Darstellung der Ergebnisse für weitere Materialien (PE-HD, EVOH)

Die grundlegende Ausarbeitung zur Erfassung von Änderungen auf molekularer Ebene erfolgte mittels PE-LD. Aufbauend auf den messtechnischen Erkenntnissen werden weitere thermo-rheologische Untersuchungen vorgestellt, welche sich auf die Materialien EVOH und PE-HD beziehen. Der eintretende Alterungsprozess wird mittels sequenziellen Frequenz-Sweep-Messung beurteilt, welche bei 210 °C und 230 °C erfolgen.

Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere gelten als thermisch sensible Materialien, welche während des Extrusionsprozesses molekulare Änderungen unterliegen. Untersuchungen von Miethlinger und Aigner [MA13] zeigen für verschiedene EVOH-Typen auf, dass es sowohl zu einem Kettenabbau als auch zu Quervernetzungen während der Verarbeitung kommt. Entsprechend des dominierenden Alterungsprozesses resultiert ein Anstieg bzw. Abfall der Viskosität.

Abbildung 3-15 stellt die Ergebnisse der durchgeführten Frequenz-Sweep-Messungen vor.

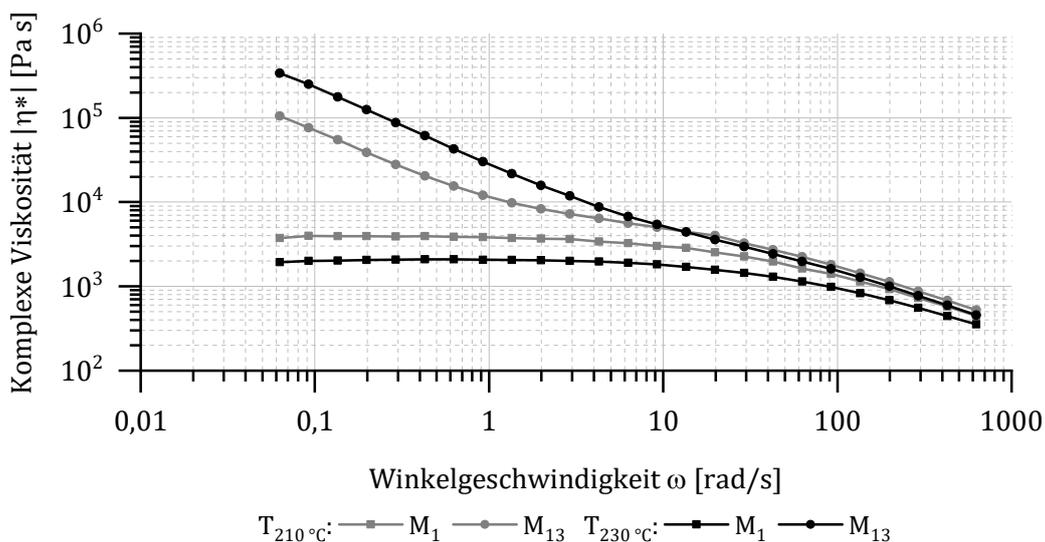


Abbildung 3-15: Thermo-rheologisches Materialverhalten (EVOH; 210°C/230 °C)

Wie aus der Abbildung zu entnehmen ist, decken sich die Erkenntnisse mit den Untersuchungen von Aigner und Miethlinger, bei denen das erfasste Materialverhalten sowohl auf Quervernetzungen als auch auf einem Kettenwachstum schließen lässt. Ein Kettenabbau ist mit den vorhandenen Viskositätskurven nicht eindeutig nachzuweisen.

Unabhängig von der Temperatur zeichnen sich messtechnisch durch eine Änderung der Viskositätsfunktion die entstehenden Vernetzungsstrukturen im Bereich niedriger Winkelgeschwindigkeiten ab. Bedingt durch zeitabhängige strukturelle Änderungen geht der in den Ausgangsmessungen ersichtliche newtonsche Fließbereich mit voranschreitender Versuchszeit in ein strukturviskos ähnliches Verhalten über ($\omega \leq 4$ rad/s).

Mit ansteigender Winkelgeschwindigkeit tritt eine erneute Änderung des Viskositätsverlaufes ein, bei dem der Verlauf der Viskositätskurve in ein Fließen mit bekannten strukturviskosen Verhalten übergeht. Demnach ist davon auszugehen, dass die entstehenden Vernetzungsstrukturen nicht das gesamte Probenvolumen umfassen und somit das sich bildende molekulare Netzwerk nicht über den gesamten molekularen Aufbau der Materialprobe Bestand

hat. Des Weiteren ist auf ein Kettenwachstum im Bereich hoher Winkelgeschwindigkeiten zu schließen. Dies wird darauf zurückgeführt, dass ein Anstieg des Viskositätsniveaus aufkommt, der außerhalb des Winkelgeschwindigkeitsbereiches von abbildbaren Vernetzungsstrukturen liegt.

Bei einer gesonderten Betrachtung des strukturellen Aufbaus anhand des Speichermoduls, zeichnet sich auch hier das entstehende Vernetzungsnetzwerk ab (Abbildung 3-16). Wie bereits beim PE-LD ist der spezifische Verlauf des Speichermoduls über der Winkelgeschwindigkeit für vernetzte Kunststoffe ersichtlich.

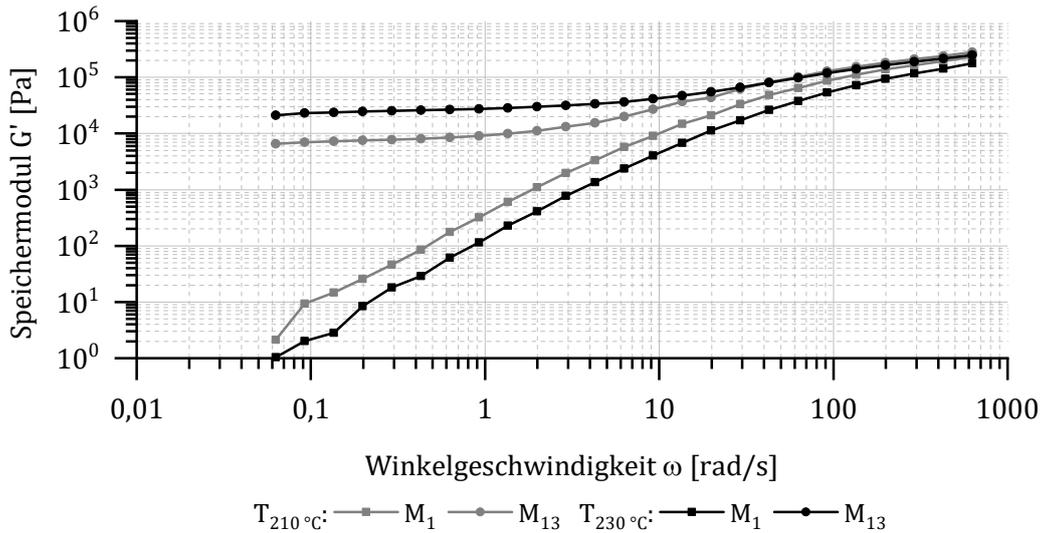


Abbildung 3-16: Nachweis eines Vernetzungsnetzwerkes (EVOH; 210/230°C)

Des Weiteren zeigt der Verlauf der Viskositätsfunktion eine Analogie zu hochgefüllten oder mehrphasigen Kunststoffschmelzen, bei denen Füllstoffe als Fließbehinderungen wirken und zu einem Anstieg der Viskosität bei kleinen Winkelgeschwindigkeiten führen. Mit ansteigender Winkelgeschwindigkeit nimmt dieser Effekt wieder ab und die Fließeigenschaft der Matrix dominiert das Fließverhalten [Bon14, N.N.]. Eine ausführliche Darstellung des Füllstoffeinflusses auf die Viskosität ist in [She99] gegeben.

Das gemessene Materialverhalten des EVOH spiegelt, wie bereits das PE-LD, ein thermo-rheologisch komplexes Materialverhalten wider, bei dem zeitabhängige molekulare Änderungen zu einer Änderung des Fließverhaltens führen. Verarbeitungsanweisungen des Materialherstellers sehen vor, dass abhängig von der Verweilzeitdauer des Materials in der Extrusionsanlage eine Anpassung der Prozessführung erfolgen muss. Während Stillstandzeiten von < 30 Minuten als praktikabel deklariert werden, erfordern Zeiträume, die darüber hinaus gehen, eine Senkung der Prozesstemperatur und eine reduzierte Drehzahl der Extruderschnecke bzw. eine Reinigung des Extruders [Kur18]. Diese Prozessanweisungen lassen sich mit dem gemessenen Materialverhalten erklären, bei dem die Faktoren Zeit und Temperatur einen signifikanten Einfluss auf die Verarbeitbarkeit des Materials nehmen.

Anders als die vorherigen beiden Materialien entspricht das PE-HD einem Reaktorblend, bei dem im Advanced Cascade Process (ACP) durch hintereinander geschaltete und mit jeweils spezifischen ablaufenden Teilprozessen eine bi-/multimodale Molmassenverteilung erreicht wird [BD+02, VD+10]. Eine solche Verteilung wird exemplarisch in Abbildung 3-17 dargestellt.

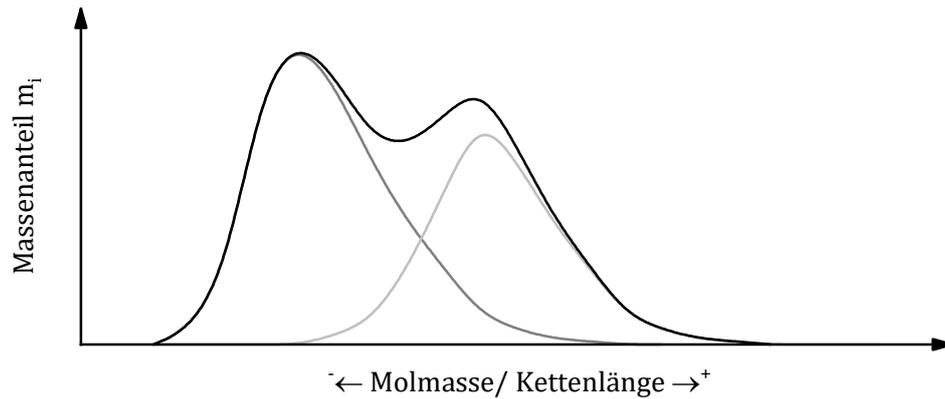


Abbildung 3-17: Exemplarische Abbildung einer bimodalen Molmassenverteilung

Demnach weist das Material sowohl niedermolekulare Anteile für die kristallinen Strukturen als auch hochmolekulare amorphe Bereich auf [BD+02]. Entsprechend des Polymerisationsprozesses weist das PE-HD eine trimodale Molmassenverteilung auf, bei dem sich die Viskositätskurven jeder spezifischen Molmassenverteilung nach dem Superpositionsprinzip überlagern. Nachfolgend wird deshalb geprüft, inwiefern ein Alterungsprozess für Materialien mit multimodalen Molmassenverteilungen mittels des Messverfahrens abbildbar ist und wie dieses sich von einer unimodalen Verteilung unterscheidet. Das über sequenzielle Frequenz-Sweep erfasste thermo-rheologische Materialverhalten wird in Abbildung 3-18 aufgeführt.

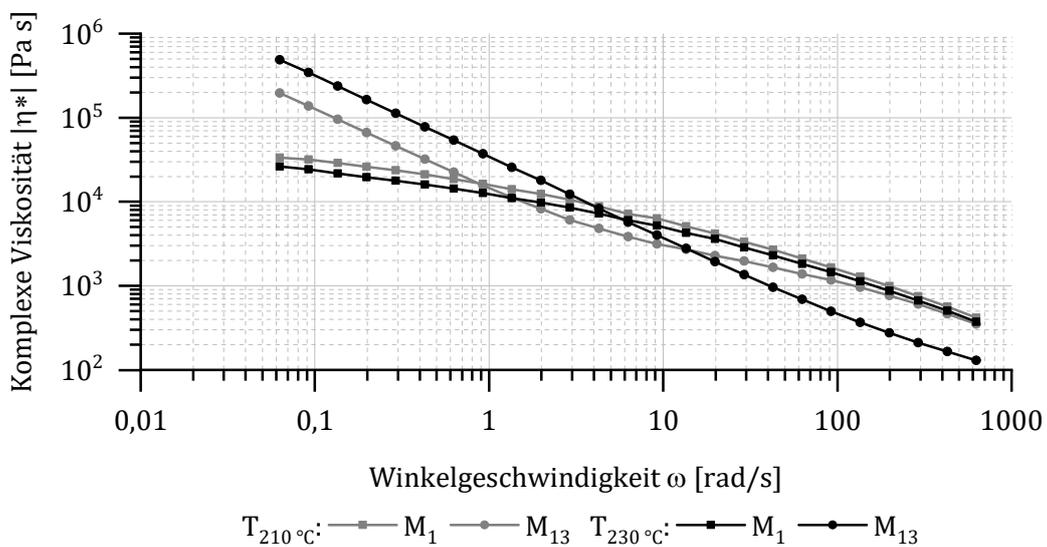


Abbildung 3-18: Thermo-rheologisches Materialverhalten (PE-HD; 210°C/230 °C)

Wie die Messergebnisse aufzeigen, ist für eine eindeutige Charakterisierung und Interpretation eine genaue Kenntnis über die Molmassenverteilung erforderlich. Es ist ersichtlich, dass bei einer multimodalen Molmassenverteilung ein stärkerer Einfluss auf den charakteristischen Verlauf der Viskositätskurve existiert, als bei einer einfachen Verteilung. Dies ist damit zu begründen, dass sich die der jeweiligen Veränderungen der einzelnen Molmassenverteilung überlagern und zu einem Gesamtverhalten akkumulieren. Ausgehend von einer einfachen Molmassenverteilung ist daher das erfasste Materialverhalten nur schwer zu deuten. Dieses Ergebnis zeigt auf, dass eine alleinige Beschreibung des thermo-rheologischen Materialverhaltens über rheologische

Messungen nicht zulässig ist. Zur Interpretation der Messergebnisse ist es zwingend notwendig, weitere Informationen bezüglich der Molmassenverteilung heranzuziehen.

3.1.3 Oberfläche-Schmelze-Interaktion

Das Verhalten von Kunststoffschmelzen in gemeinsamen Grenzflächen mit metallischen Fließkanaloberflächen unterliegt komplexen, verschiedenartigen Wechselwirkungen. Während in Kapitel 4 der Fokus auf die Einflussnahme der Oberflächenstruktur bei Farbwechselprozessen gerichtet ist, wird nachfolgend eine katalytische Wirkung zwischen Kunststoffschmelze und metallischer Fließkanaloberfläche nachgegangen. Folglich wird der Erkenntnisstand von Einflussfaktoren auf den Materialalterungsprozess im Randschichtbereich erweitert und ein weiterer Blickwinkel zur Bewertung von Beschichtungen in der Kunststofftechnik erbracht.

Beschichtungen in der Kunststoffverarbeitung unterliegen verschiedenen Anforderungen. Neben der Verschleißminimierung von Anlagenkomponenten [ML08], werden mittels modifizierten Oberflächentopologien wie bspw. bei einer Topocrom-Beschichtung das Wechselverhalten positiv beeinflusst [Szö14] oder eine Reduzierung des Gegendruckes sowie Wandgleiten zur Vermeidung von Schmelzebrücherscheinungen erzielt [Met05]. Eine mögliche katalytische Wirkung und der Einfluss auf den Alterungsprozess werden jedoch vernachlässigt. In den Untersuchungen von Baldinger [Bal02] und Sonnenberg et al. [SG+15] steht der Nachweis von Wechselwirkung zwischen Kunststoffschmelze und metallischen/keramischen Oberflächen und deren Auswirkung auf die Verfahrenstechnischen Anlagenkomponenten im Blickpunkt.

Weitere Untersuchungen zeigen, dass metallische Verunreinigungen in Kunststoffschmelzen zu einer Beschleunigung des Kunststoff-Alterungsprozesses führen. Diese gelangen bereits während des Reaktionsprozesses, in Speichersilos oder durch Reibung zwischen Kunststoffschmelze und metallischer Fließkanalwand während des Extrusionsprozesses in den Kunststoff [Ep07]. Die vorhandenen freien Metalle und Metallionen führen, durch katalytische Wirkung, zu Zersetzungs Vorgängen von Hyperoxiden, die eine Freisetzung von Radikalen bewirken [RS71]. Als Metallionen, die eine Oxidation von Kunststoffen beschleunigen, gelten Eisen (Fe^{2+}/Fe^{3+}), Cobalt (Co^{2+}/Co^{3+}), Kupfer (Cu^+/Cu^{2+}) und Chrom (Cr^{2+}/Cr^{3+}) [EP07], bei der jedoch in [SBB92, Sch00] eine gegensätzliche Wirkung von Kupfer und Eisen auf die thermisch-oxidative aufgeführt wird.

Gemäß diesen beiden Erkenntnissen wird nachfolgend der katalytischen Wirkung von verschiedenen metallischen und keramischen Oberflächen nachgegangen. Zum Nachweis einer solchen Interaktion werden am Rotationsrheometer Time-Sweep-Messungen bei 0,01 Hz (0,06 rad/s) aufgrund der bestmöglichen Abbildbarkeit der wirkenden Alterungsprozesse bei unterschiedlichen Molekülkettenlängen durchgeführt. Die zu untersuchenden Temperaturen sind analog zu denen der vorherigen rheologischen Messungen. Zur Analyse der Oberfläche-Schmelze-Interaktion werden verschiedene obere Messplatten des Platte-Platte-Systems des Rotationsrheometers mit Kupfer (Cu), Chrom (Cr) und Chromoxid (CrOx) beschichtet. Während Chrom und Chromoxid gängige in der Kunststoffverarbeitung zum Einsatz kommende Beschichtungen darstellen [MAR03, ML08], tritt Kupfer in Legierung oder auf Kupferphthalocyanin basierenden organischen Farbbatch auf. Demnach ist davon auszugehen, dass es bei einer Verwendung eines auf solchen Farbpigmenten basierenden Farbbatch oder Legierungen, es zu einer Änderung der Reaktionskinetik des Alterungsprozesses kommt und diesen fördert [BW17a].

Um den Einfluss der jeweiligen Beschichtung darzustellen, referenzieren diese sich auf das erfasste Materialverhalten unter Verwendung der standardmäßig aus Edelstahl gefertigten Messplatte. Die Untersuchungen erfolgen, stellvertretend für das Polyethylen mittels PE-LD sowie für das EVOH als Beispiel eines thermisch sensiblen Materials.

Wie die Messergebnisse für das PE-LD darlegen, ist abhängig von der Beschichtung ein Einfluss auf die Reaktionskinetik der strukturellen Änderung des Materials zu erkennen, wodurch sich die Wirkung von metallischen Oberflächen als Katalysator abzeichnet.

Grundlegend weisen alle untersuchten Oberflächen einen gleichartigen Einfluss auf den Alterungsprozess des Polyethylens auf, welcher sich durch den bereits bekannten Viskositätsanstieg über der Versuchszeit ausdrückt. Ein katalytisch hervorgerufener Abbauprozess durch eine Wechselwirkung liegt demnach nicht vor. Messungen mit der Chrom und Chromoxid beschichteten Messplatte weisen im Vergleich zur Referenzmessplatte (Edelstahl) ein zu Beginn nahezu identisches Materialaufbau auf. Erst mit fortschreitender Versuchszeit tritt ein stärkerer Alterungsprozess ein. Ferner weisen beide Beschichtungen ein identisches Verhalten auf, bei dem sich keine signifikanten Unterschiede abzeichnen. Darüber hinaus ist der katalytische Effekt der Kupferbeschichtung erwartungsgemäß am stärksten ausgeprägt. Bereits nach 20 Minuten (1200 s) zeichnet sich eine deutliche Änderung der Aufbaurrate der Viskosität ab. Das zeitabhängige Materialverhalten für die jeweilige Messplatte wird in Abbildung 3-19 dem Referenzverhalten der Messplatte aus Edelstahl bei einer Temperatur von 210 °C gegenübergestellt

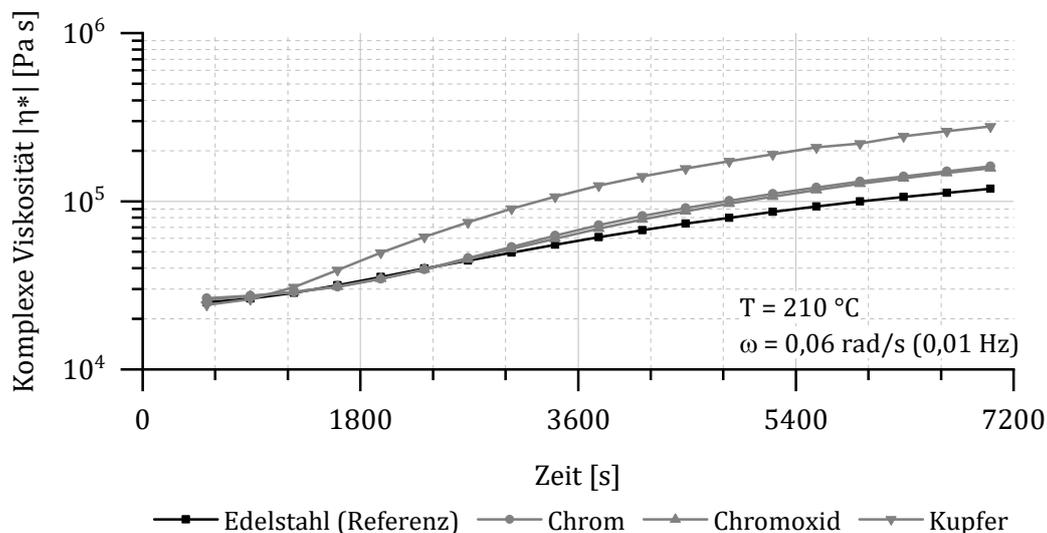


Abbildung 3-19: Katalytische Wirkung verschiedener Oberflächen (PE-LD; 210 °C)

Der Einfluss der verschiedenen Metallionen führt, wie bereits angeführt, zu einem beschleunigten Materialaufbau, der durch die Anwesenheit von Radikalen begünstigt und initiiert wird. Folglich decken sich Ergebnisse der unterschiedlich katalytisch wirkenden metallischen Fließkanaloberflächen, mit den von Gorghiu et al. [GJ+04] angestellten Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Metalle (Cu, Fe, Mo, Pb, Ti, Zn) auf den thermisch-oxidativen Abbau bei Polyethylenen. Die Ergebnisse spiegeln erwartungsgemäß wieder, dass Kupfer die stärkste Materialänderung von den herangezogenen Metallen bewirkt.

Während sich bei 210 °C der Einfluss der einzelnen metallischen Oberflächen am deutlichsten abzeichnet, überwiegt der thermische Einfluss bei 230 °C (Abbildung 3-20) den katalytischen

Effekt, wodurch eine differenzierte Aussage für die einzelnen Oberflächen nicht möglich ist. Ferner ist die, bereits aus den Frequenz- und Time-Sweep-Messung bekannte, starke Aufbaurrate der Viskosität und der Wechsel der temperaturbedingten Viskositätsniveaus zwischen 210 °C und 230 °C ersichtlich.

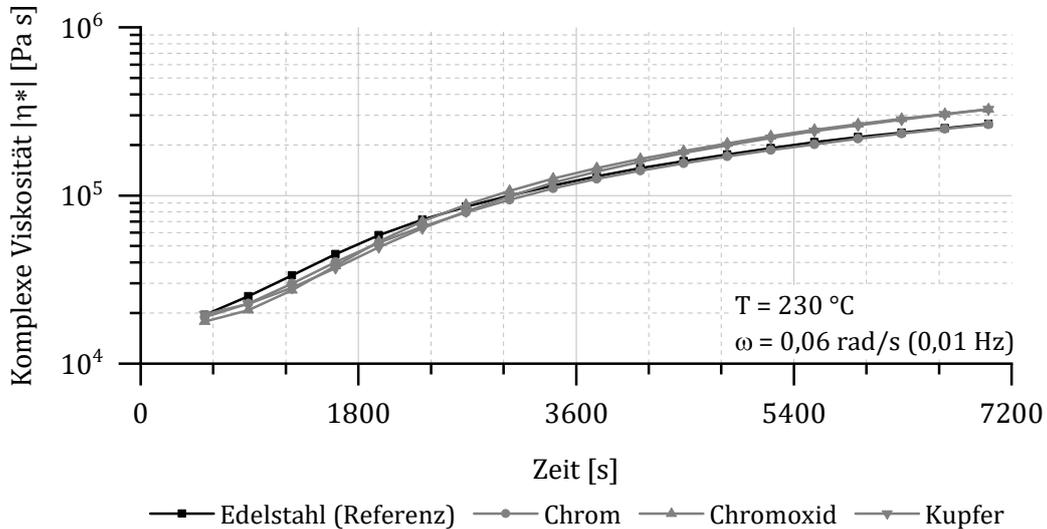


Abbildung 3-20: Katalytische Wirkung verschiedener Oberflächen (PE-LD; 230 °C)

Das Ausmaß der katalytischen Wirkung der metallischen Oberfläche hinsichtlich der eintretenden strukturellen Änderungen ist materialspezifisch und variiert zwischen den einzelnen Kunststofftypen. Während beim PE-LD die Kupferbeschichtung einen signifikanten Einfluss auf den Alterungsprozess bei 210 °C hat, zeigt sich beim EVOH ein gleichbleibendes Materialverhalten bei den untersuchten Beschichtungen. Unabhängig von der Oberfläche ist eine nahezu gleichbleibende Änderung der molekularen Struktur bei 210 °C zu erkennen (Abbildung 3-21). Aufgrund des gleichen Verhaltens bei Chromoxid und Chrom wird nachfolgend lediglich die Messkurve für das Chromoxid dargestellt.

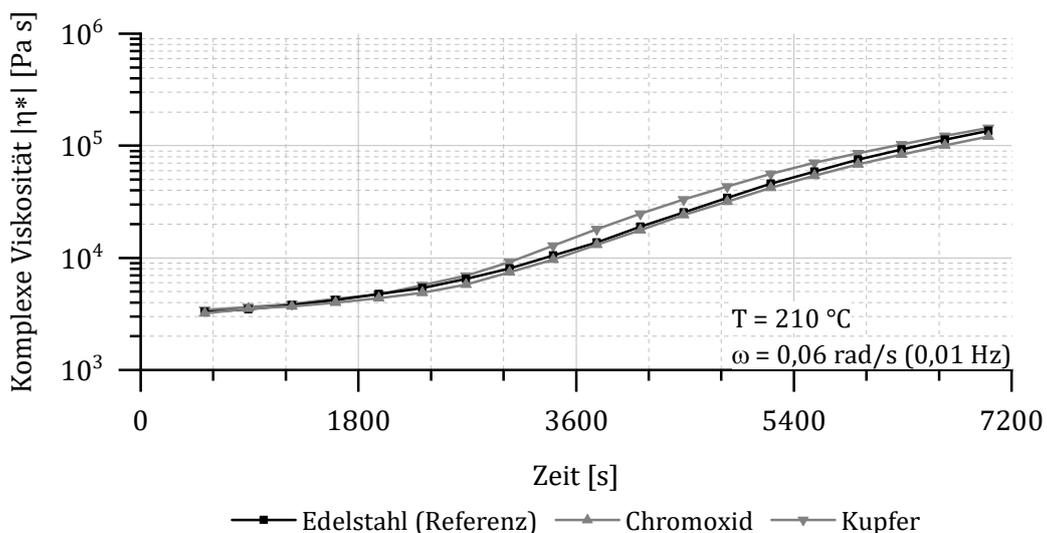


Abbildung 3-21: Katalytische Wirkung verschiedener Oberflächen (EVOH; 210 °C)

Erst durch eine Erhöhung der Temperatur auf 230 °C (Abbildung 3-22) zeichnet sich eine unterschiedliche katalytische Wirkung der metallischen Oberflächen im erfassten Materialverhalten ab. Eine höhere Prüftemperatur begünstigt ablaufende Reaktionen und führt zu einem schnelleren Viskositätsanstieg im betrachteten Zeitraum. Während der Einfluss auf die strukturelle Änderung bei der Referenz- und Chromoxidoberfläche gleichbleibend ist, zeichnet sich bei der Kupferbeschichtung eine andere Reaktionskinetik ab und weist einen langsameren Anstieg der Viskosität auf. Eine Erklärung der Ursache kann ein simultan zum Aufbauprozess stattfindender Abbauprozess sein. Gemäß der Überlagerung zwischen den zwei Alterungsprozessen, wird der Aufbauprozess durch den Abbauprozess gemindert.

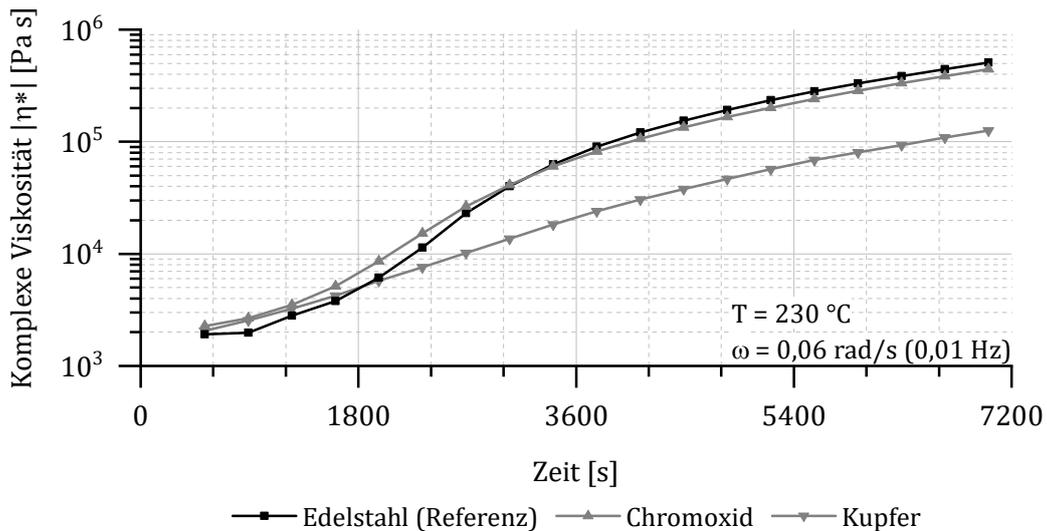


Abbildung 3-22: Katalytische Wirkung verschiedener Oberflächen (EVOH; 230°C)

Zusammenfassend belegen die Versuche eine in der Grenzfläche stattfindende Oberflächen-Schmelze-Interaktion zwischen der Kunststoffschmelze und der jeweiligen Oberfläche. In Abhängigkeit von der Beschichtung und des Kunststofftyps treten katalytische Effekte auf, die einen Einfluss auf die Reaktionskinetik haben. Die Ausprägung dieses Effektes ist ferner abhängig von den thermischen Gegebenheiten, bei dem der katalytische Einfluss mit ansteigender Temperatur abnimmt. Es ist demnach davon auszugehen, dass der katalytische Effekt den Materialalterungsprozess beeinflusst, die gesteigerte Temperatur jedoch die Reaktionskinetik dominiert.

Aus diesen Ergebnissen wird abgeleitet, dass bei den eingesetzten Beschichtungen in der Extrusion der Aspekt einer Begünstigung von Materialalterungsprozessen nicht außer Acht gelassen werden darf. Bedingt durch strukturelle Änderungen und damit einhergehenden Viskositätsanstieg wirkt sich dies negativ auf Wechselprozesse aus bzw. fördert die Bildung von Belägen auf der Fließkanaloberfläche.

3.1.4 Zwischenfazit - Rotationsrheometer

Beide vorgestellten und angewandten Messmethoden (Frequenz-/Time-Sweep) erfassen den Alterungsprozess, unabhängig eines Aufbau- bzw. Abbauverhaltens, und zeigen, dass es innerhalb des untersuchten Zeit- und Temperaturbereichs zu materialspezifischen Alterungsprozessen kommt. Sowohl über die Änderung des charakteristischen Verlaufes der Viskositätskurve, als auch über den Schnittpunkt zwischen Speicher- und Verlustmodul sind Änderung des Molekulargewichtes sowie der Molmassenverteilung nachweisbar. Zudem wird durch

Betrachtung der zeitlichen Änderung des Speichermoduls gewährleistet, entstehende Vernetzungen nachzuweisen bzw. das Stabilitätsverhalten zu bewerten. Diese Erkenntnisse beziehen sich auf eine unimodale Molmassenverteilung. Wie die Messungen mittels des PE-HD jedoch belegen, ist es notwendig, qualitative Informationen hinsichtlich der Molmassenverteilung vorliegen zu haben, um das rheologische Materialverhalten über die Viskositätskurven deuten zu können.

Abhängig von der Messmethode ist zu berücksichtigen, dass eine variierende (Frequenz-Sweep) oder eine konstante thermisch-mechanische Belastung (Time-Sweep) auf die Materialprobe wirkt. Mittels Frequenz-Sweep-Messungen wird das zeitabhängige Deformationsverhalten untersucht. Über die Variation der Messfrequenz, welche dem inversen Wert der Zeit entspricht, erfolgt die Untersuchung des Langzeitverhaltens (kleine Frequenzen) sowie des Kurzzeitverhaltens (hohe Frequenzen) der Materialprobe [Met14]. Das Materialverhalten wird demnach über ein Spektrum unterschiedlicher Winkelgeschwindigkeiten abgebildet. Im Gegensatz dazu ermöglichen Time-Sweep-Messungen, Rückschlüsse auf das Stabilitätsverhalten bei einer spezifischen Winkelgeschwindigkeit zu ziehen.

Bedingt durch das Erfassen unterschiedlicher Molekülkettenlängen, infolge der Winkelgeschwindigkeitsvariation, sind die resultierenden Viskositätskurven hinsichtlich des auftretenden realen Strömungsverhaltens im Extrusionsprozess zu hinterfragen. Eine Anwendbarkeit der Cox/Merz-Relation zur Übertragbarkeit der oszillatorischen Messungen auf das Fließverhalten setzt ein thermisch stabiles Material voraus, welches keiner zeitabhängigen strukturellen Änderungen unterliegt. Wie die Messungen belegen ist dies mit voranschreitender Zeit nicht gegeben. Demnach würde lediglich eine zulässige Anwendbarkeit der Cox/Merz-Relation für die erste Messreihe vorliegen.

Eine Aussage hinsichtlich des Einflusses der Scherung auf den Alterungsprozess kann, bedingt durch die messtechnischen Restriktionen des oszillatorischen Messprinzips, bei beiden Messmethoden nicht getätigt werden. In Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit werden spezifische Molekülkettenlängen der Molmassenverteilung erfasst und deren zeitlichen strukturellen Änderungen über die Viskosität abgebildet. Einen vollständigen Einfluss der mechanischen Belastung auf den Alterungsprozess für die gesamte Molmassenverteilung ist somit nicht erfassbar. Folglich ist es demnach nicht von Relevanz, welche Methode zur Untersuchung des Materialverhaltens herangezogen wird. Um den Einfluss der mechanischen Belastung auf den Alterungsprozess dennoch zu untersuchen, sollten sequenziell durchgeführte Time-Sweep-Messungen bei denen unterschiedliche Winkelgeschwindigkeiten auf derselben Materialprobe wirken, herangezogen werden. Hierzu sollte, wie vorgestellt, stets ein Wechsel von hohen zu niedrigen Winkelgeschwindigkeiten erfolgen. Die Einflussnahme der höheren mechanischen Belastung auf das Gesamtverhalten des Alterungsprozesses wird über die daran anschließende niedrigere Winkelgeschwindigkeit abgebildet.

Weitere Untersuchungen von Einflussfaktoren auf das thermo-rheologische Materialverhalten ist durch die Variation der Beschichtung der oberen Messplatte des Platte-Platte-Rheometers gegeben. Ein Nachweis einer Wechselwirkung zwischen der Kunststoffschmelze und der metallischen bzw. beschichteten Oberfläche kann über das Rotationsrheometer erbracht werden. Wie die Ergebnisse zur Untersuchung eines katalytischen Effektes zeigen, bewirkt eine Grenzflächeninteraktion eine Änderung der Reaktionskinetik des Materialalterungsprozesses.

Abhängig von der Beschichtung ist demnach ein Einfluss auf den Materialalterungsprozess zu erwarten.

Zusammenfassend ermöglichen es beide Messmethoden am Rotationsrheometer strukturelle Änderungen zu erfassen und ein zeitabhängiges Materialverhalten aus den Ergebnissen abzuleiten. Besonders Alterungsprozesse, die auf einer Kettenvernetzung/-verzweigung beruhen, sind aufgrund des oszillatorischen Messprinzips abbildbar. Infolge der zufriedenstellenden Übereinstimmung der Messergebnisse zwischen beiden Messmethoden ist es ratsam, mittels sequenziellen Frequenz-Sweep-Messungen das thermo-rheologische Materialverhalten zu analysieren. Diese Methode ermöglicht es strukturelle Änderungen über einen Bereich unterschiedlicher Winkelgeschwindigkeiten abzubilden. Zeitaufwendige Time-Sweep-Messungen sind daher für Detailuntersuchungen von Einflussfaktoren wie bspw. der katalytischen Wirkung von Oberflächen heranzuziehen oder bei der Analyse des Stabilitätsverhaltens bei unterschiedlichen Winkelgeschwindigkeiten.

3.2 Messkneteter

Ein alternatives Messverfahren zur Stabilitätsmessung von Kunststoffschmelzen bietet der in Abschnitt 2.4 angeführte Messkneteter. Wie bereits bei den Messungen am Rotationsrheometer wird das Material über einen definierten Zeitraum von zwei Stunden unter inerten Bedingungen thermisch-mechanisch belastet. Die Variation der mechanischen Belastung des Materials erfolgt über die Drehzahl der Knetschaufeln, welche mit einer Übersetzung von 3:2 zueinander rotieren. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass nachfolgende Drehzahlangaben sich auf die langsamer drehende Knetschaufel beziehen. In Folge des sich ändernden Durchmessers der Knetschaufeln variieren, trotz gleichbleibender Drehzahl des Antriebes, die Schergeschwindigkeiten in den einzelnen Bereichen der Knetkammer. Eine genaue Abbildung des Einflusses der verschiedenen Schergeschwindigkeiten auf den Alterungsprozess kann somit nicht erfolgen. Lediglich ein resultierendes Gesamtverhalten des Materials wird über das Drehmoment erfasst und beschrieben. Um das Kollektiv der unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten während der Versuchsbedingung abzuschätzen, wird, wie in Abbildung 3-23 schematisch dargestellt, die Knetkammer in drei Zonen unterteilt. Bereich I und III berücksichtigen jeweils die Rotationsgeschwindigkeiten der dort befindlichen Knetschaufel sowie den Spalt zur Messkammerwand. Darüber hinaus ist der stattfindende Materialaustausch an der Knetschaufel und Messkammerwand in diesen Bereichen analog der „Selbstreinigung“ bei dichtkämmenden Doppelschneckenextrudern anzusehen. Für eine Erörterung dessen sei an dieser Stelle auf [Bas10, GMW13, Rau14] verwiesen. Die mechanische Belastung des Materials in Bereich II erschließt sich aus der relativen Geschwindigkeit sowie dem variierenden Abstand zwischen den Knetschaufeln.

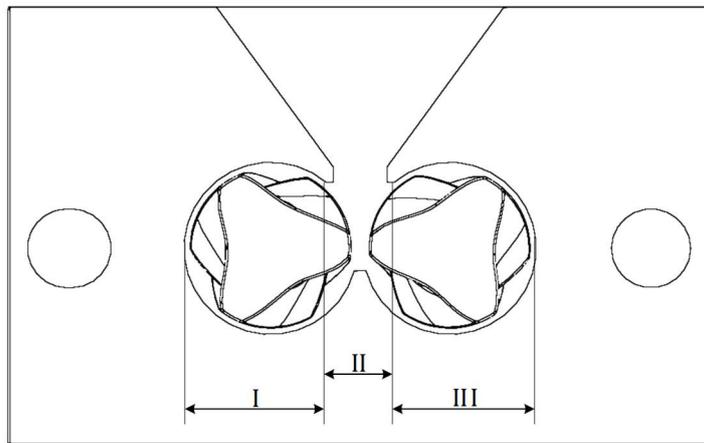


Abbildung 3-23: Schergeschwindigkeitsbereiche in der Knetkammer des Messkneteters

Zum Abschätzen der vorherrschenden Schergeschwindigkeiten während der Messung werden die Extrema (min./max. Radius) der Schaufelgeometrie herangezogen, die Abstände der Schaufeln sowohl zueinander als auch zur Messkammerwand, sowie das Übersetzungsverhältnis zwischen den beiden Knetschaufeln. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Drehzahlen werden die mittels des zwei-Platten-Modell nach Newton berechneten Schergeschwindigkeiten für die einzelnen Knetkammerbereiche in Tabelle 5 aufgeführt.

Bedingt durch den Aufbau der Messkammer liegt eine zeitlich ungleichmäßige Beanspruchung des Materials durch verschiedene ortsbezogene Verweilzeiten in der Knetkammer vor. Ein gleichbleibender Anteil der verschiedenen Schergeschwindigkeiten über der Versuchsdauer, wie

bei den Frequenz-Sweep-Messungen am Rotationsrheometer, ist nicht gegeben. Darüber hinaus unterliegen die Molekülketten durch die kontinuierliche Rotation der Knetschaufeln einer stetigen Orientierung und eines Umlagerungsprozesses. Der gewonnene Einblick ins Materialverhalten unterscheidet sich somit vom Rotationsrheometer und ergänzt dieses. Aufgrund des wirkenden mechanischen Belastungskollektives ist dieses analog zum Extrusionsprozess anzusehen, bei dem abhängig von der Position im Fließkanal verschiedene Scherbeanspruchungen auf das Material wirken.

Tabelle 5: Abgeschätzte Schergeschwindigkeiten in der Knetkammer

Drehzahl [min ⁻¹]	Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ [s ⁻¹]					
	Zone I		Zone II		Zone III	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max
1	0,11	1,37	0,03	0,23	0,17	2,05
25	5,08	34,13	0,67	5,83	4,28	51,19
50	10,17	68,25	1,34	11,65	8,56	102,38
150	30,50	204,76	4,01	34,96	25,69	307,15

3.2.1 Materialcharakterisierungen

Unabhängig von der Wahl der Temperatur oder des Materials wird zu Beginn einer jeden Messung ein Drehmomentmaximum detektiert, welches aus dem Befüllvorgang der Messkammer mit dem zu testenden Kunststoffgranulat resultiert. Entsprechend des Standardvorgehens zur Befüllung wird das Material über eine Speisevorrichtung zugeführt und anschließend mit einem zum Einfüllen genutzten Stempel verschlossen. Aufgrund der erzeugten Friktion der Knetschaufeln wird das Material plastifiziert, welches sich anhand eines abfallenden Drehmomentverlaufes im Plastogramm widerspiegelt.

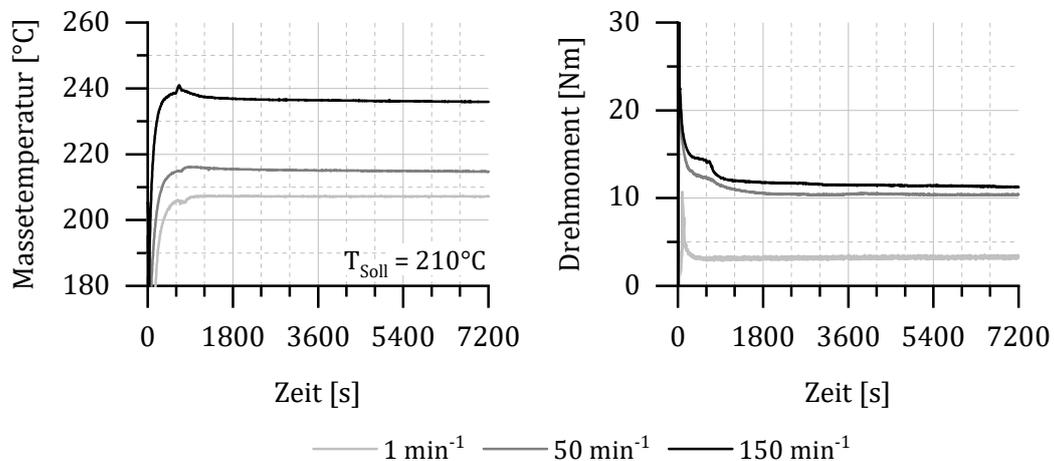
Gemäß Herstellerangaben bleibt die Knetkammer für zehn Minuten verschlossen, um einen stationären Zustand zu erreichen, bevor im Anschluss daran ein Wechsel zwischen der Einfüllvorrichtung und einer zum Verschließen und Fluten der Kammer mit Stickstoff genutzte Ventilplatte erfolgt. Dieser Wechselvorgang zeichnet sich in einem kurzzeitigen Schwanken der Temperatur und des Drehmoments wieder. Des Weiteren muss beachtet werden, dass trotz der Verwendung des Inertgases, die Befüllung der Knetkammer unter nicht inerten Bedingungen erfolgt. Zwischen den Granulatkörnern eingeschlossener Luftsauerstoff gelangt während der Befüllung mit in die Knetkammer und kann zu einem kurzzeitigen oxidativ bedingten Auf-/Abbauprozess innerhalb der ersten zehn Minuten führen. Nach diesem Zeitraum herrschen inerte Bedingungen vor, die thermo-oxidative Alterungsprozesse unterbinden.

Alle durchgeführten Materialcharakterisierungen erfolgen in dem vom Hersteller vorgegebenen Temperaturbereich für die Verarbeitung. Um dies zu gewährleisten, werden die untersuchten Drehzahlen aufgrund der dissipativen Erwärmung materialspezifisch angepasst. Eine thermische Überbeanspruchung und damit einhergehende Alterungsprozesse werden somit unterbunden. Ferner beträgt das Volumen der Knetkammer 55 cm³, weshalb abhängig vom Material, die Füllmenge angepasst wird. Tabelle 6 führt das Füllgewicht sowie die herangezogenen Drehzahlen für die jeweiligen Materialien auf.

Tabelle 6: Materialspezifische Füllgewichte und Drehzahlen

Kunststofftyp [-]	Füllgewicht [g]	Drehzahlen [min ⁻¹]
PE-LD	35	1/ 50/ 150
PE-HD	35	
EVOH	45	1/ 25/ 50
PA 6	40	

Die Charakterisierung des thermo-rheologischen Materialverhaltens mittels des Messkneters zeigt sowohl für PE-LD als auch für PE-HD ein gleiches Verhalten auf. Gegensätzlich zu den Messungen am Rotationsrheometer sind, unabhängig von der Drehzahl, keine signifikanten strukturellen Änderungen durch thermisch-mechanisch initiierte Alterungsprozesses zu erkennen. Das zur Beurteilung erfasste Drehmoment weist demnach über dem gesamten Versuchszeitraum von zwei Stunden keine signifikanten Änderungen auf. Lediglich nach zehn Minuten erfolgt nach dem Verschließen und Speisen der Messkammer mit Stickstoff mittels der Ventilplatte ein Abfall in der Drehmomentkurve des PE-LD. Dies wird darauf zurückgeführt, dass das in der Knetkammer befindliche Material nach der Entnahme der Einfüllvorrichtung in Richtung der Einfüllöffnung expandiert. Darüber hinaus zeichnet sich eine dissipative Schererwärmung mit steigender Drehzahl ab, welche beim Vergleich der Messergebnisse beachtet werden muss. Aufgrund des gleichen Materialverhaltens wird an dieser Stelle auf die vollständige Darstellung der Messergebnisse für beide Materialien verzichtet (alle weiteren Ergebnisse für beide Polyethylentypen sind im Anhang hinterlegt). Das erfasste Materialverhalten wird exemplarisch in Abbildung 3-24 bei einer Temperatur von 210 °C für das PE-LD dargestellt.

Abbildung 3-24: Plastogramm PE-LD ($T_{\text{Soll}} = 210 \text{ °C}$, 35g)

Wie die Messungen zeigen, werden die nachgewiesenen Vernetzungsstrukturen am Rotationsrheometer mittels des Messkneters nicht erfasst. Während am Rheometer oszillatorisch gemessen wird, erfolgt dies beim Messkneter rotatorisch, wodurch ein grundlegend anderes Messprinzip zum Tragen kommt. Zudem findet aufgrund der gegenläufig und mit verschiedenen Drehzahlen rotierenden Knetschaufeln eine stetig erzwungene Durchmischung der Schmelze statt. Einen weiteren Erklärungsansatz liefert die Betrachtung des Einflusses des molekularen Aufbaus auf Strömungsvorgänge. Während Vernetzungsstrukturen und Verzweigungen in einem zweidimensionalen Netzwerk aneinander abgleiten können und lediglich einen Einfluss auf die Strukturviskosität haben, führt ein dreidimensionales, geschlossenes molekulares Netzwerk, wie bei Elastomeren, zu einem gänzlich anderen Verhalten [Bar00, Hep02, Wol62]. Es ist davon

auszugehen, dass dieses sich in einem Anstieg des Drehmomentes abzeichnet und ein Aushärten des Materials abbilden würde. Der eintretende Vernetzungsgrad der beiden Polyethylene ist demnach nicht ausreichend, um signifikante Änderungen eines sich bildenden Netzwerkes auf molekularer Ebene über das Drehmoment darzustellen.

Darüber hinaus unterliegt das Material einer uniaxialen (Scher-)Beanspruchung, bei der die komplexen Strömungsgegebenheiten während des Verarbeitungsprozesses auf eine eindimensionale (Scher-)Strömung heruntergebrochen wird. Wie bereits in Abschnitt 2.2 erörtert, gleiten bei einer reinen Scherströmung einzelne Schichten innerhalb des Fluidvolumens aneinander ab. Erst bei einer Dehnströmung wird das Volumenelement abhängig von orthogonal angreifenden Belastungen in den drei Raumrichtungen gedehnt oder gestaucht [Böh00]. Demnach würden sich die Vernetzungsstrukturen erst bei einer messtechnischen Berücksichtigung von zweidimensionalen Strömungen (Scher- und Dehnströmungen) abzeichnen.

Im Gegensatz zum Polyethylen decken sich die thermo-rheologischen Messungen des EVOH zwischen dem Messkneteter und dem Rotationsrheometer. Mittels des Messkneteters wird eine Materialänderung detektiert, die über die bekannte Korrelation zwischen Viskosität, Schergeschwindigkeit und Temperatur hinausgeht und folglich durch zeitabhängige Aufbau- und Abbauprozesse gekennzeichnet ist. Im betrachteten Zeitraum von zwei Stunden tritt, unabhängig von der Drehzahl, ein Anstieg des Drehmomentes ein. Infolge der nicht abbildbaren Vernetzungsstrukturen beim PE-LD wird belegt, dass der erfasste Drehmomentanstieg aus einem Kettenwachstum resultiert. Abbildung 3-25 stellt das erörterte Materialverhalten bei einer Prüftemperatur von 210 °C dar.

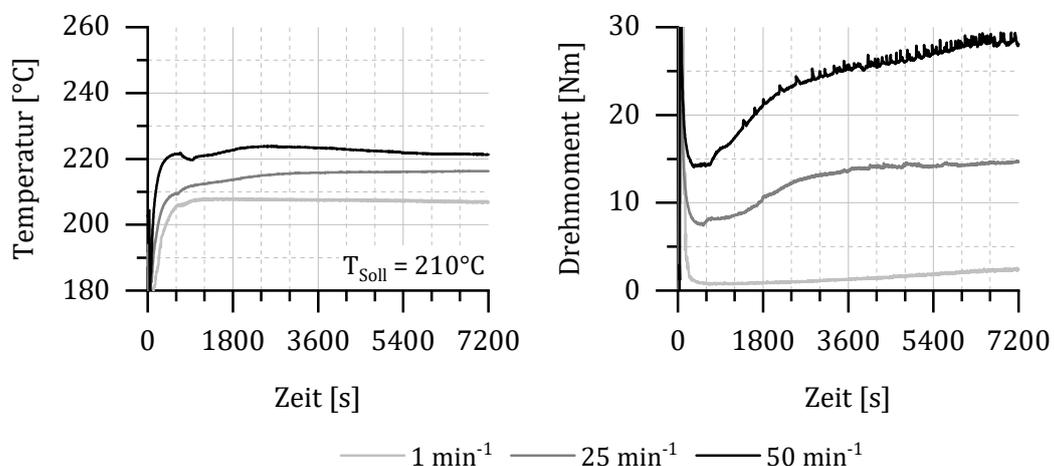


Abbildung 3-25: Plastogramm EVOH ($T_{\text{Soll}}=210\text{ °C}$, 45g)

Wie ersichtlich, ändert sich mit der Drehzahl der Knetschaufeln die Aufbaurrate des Drehmomentes. Abhängig von dieser wird sowohl die Scherung des Materials als auch die Häufigkeit der Umlagerung der Schmelze in der Knetkammer und die damit einhergehende Änderung der räumlichen Position der Makromoleküle beeinflusst. Infolge der Überlagerung kann nur das Kollektiv aus Umlagerung und Scherung bewertet werden. Es ist anzunehmen, dass mit der Umlagerung der Schmelze Reaktionen zwischen den reaktiven Anteilen der Makromoleküle gefördert werden. Des Weiteren kommt es bei den Drehzahlen von 25 min^{-1} sowie 50 min^{-1} zu einer Änderung der Aufbaurrate des Drehmomentes über der Versuchszeit. Dies lässt zwei Interpretationsmöglichkeiten zu. Möglicherweise ist die Reaktionsgeschwindigkeit infolge von

einem nahezu vollständigen Ablauf der Reaktion vermindert und das Drehmoment strebt einem außerhalb des abgedeckten Zeitraumes von zwei Stunden liegenden Grenzwert entgegen. Alternativ kann es zu einer Änderung des ablaufenden Alterungsprozesses kommen, welcher sich über das erfasste Drehmoment abzeichnet. Werden die Messungen am Rotationsrheometer zur weiteren Bewertung des Materialverhaltens herangezogen, wird der bereits formulierte Erklärungsansatz eines simultanen Ablaufes von Aufbau- sowie Abbauprozessen bestätigt und gestützt. Dies unterstreicht die Notwendigkeit eine Materialcharakterisierung mittels verschiedener Messmethoden zu vollziehen und deren Ergebnisse in ein Gesamtverhalten zu überführen.

Ferner muss beachtet werden, dass eine mechanische Überbeanspruchung der Molekülketten vorliegen kann und dies zu einer Initiierung von Abbauprozessen führt. Darüber hinaus sind die thermischen Gegebenheiten infolge einer Schererwärmung zwischen den Drehzahlen und über der Versuchszeit nicht konstant, weshalb die Änderung der Reaktionskinetik, bedingt durch die RGT-Regel, nicht allein auf die mechanische Belastung bzw. den Umlagerungsprozess zurückzuführen sind.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionskinetik zu prüfen, werden weitere Messungen bei 230 °C (Abbildung 3-26) durchgeführt. Im Vergleich zu den Ergebnissen bei 210 °C findet zunächst ein stärkerer Anstieg des Drehmomentes statt, welcher schneller in eine Änderung der Aufbaurrate übergeht. Folglich wird hieraus abgeleitet, dass die dissipative Schererwärmung bei den unterschiedlichen Drehzahlen einen signifikanten Einfluss auf die stattfindende Reaktion zu Beginn der Messungen hat.

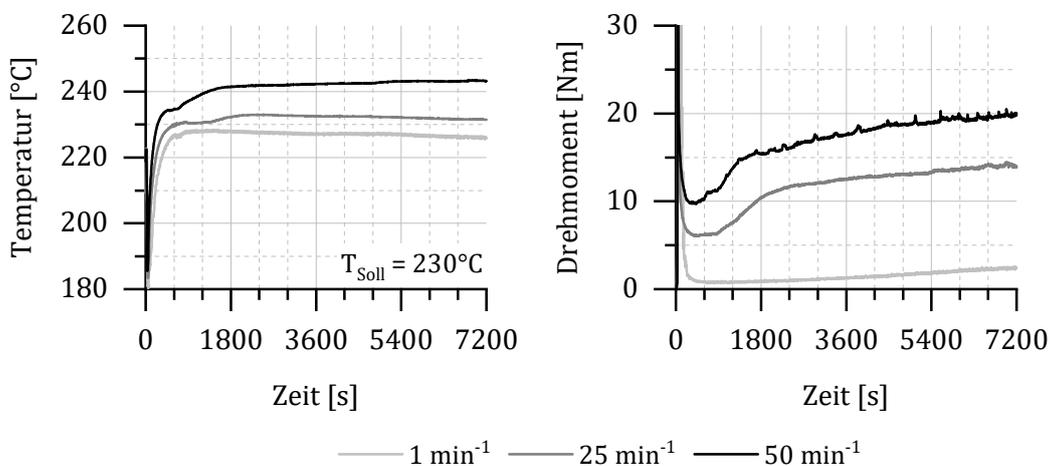


Abbildung 3-26: Plastogramm EVOH ($T_{\text{Soll}}=230\text{ °C}$, 45g)

Um den Einfluss einer thermisch induzierten Materialalterung ohne dissipative Einflüsse zu untersuchen, werden die Drehmomentverläufe bei 1 min⁻¹ zwischen den beiden Prüftemperaturen verglichen. Dem liegt zugrunde, dass bei beiden Messungen die Soll-Temperatur über der Versuchszeit eingehalten wird. Wie in Abbildung 3-27 dargestellt, bewirkt ein Temperaturanstieg einen schnelleren Anstieg des Drehmomentes und fördert die zugrunde liegende Reaktionskinetik. Wie bereits in den Messungen am Rotationsrheometer beobachtet, findet ein temporärer Wechsel des Viskositäts- bzw. Drehmomentniveaus zwischen den beiden Temperaturen über den betrachteten Zeitbereich statt. Es stützt die bereits angeführte Erklärung, dass der Alterungsprozess sowohl einem dominierenden Aufbau- als auch einem gleichzeitigen Abbauprozess unterliegt. Eine höhere Temperatur bewirkt zunächst eine Beschleunigung der

Reaktionskinetik des Aufbauprozesses. Über der Versuchszeit nimmt jedoch dieser immer weiter ab und der Einfluss eines simultanen Abbauprozesses nimmt an Gewichtung im Gesamtverhalten zu, wodurch es über der Versuchszeit zu einer Änderung des Drehmomentverlaufes kommt.

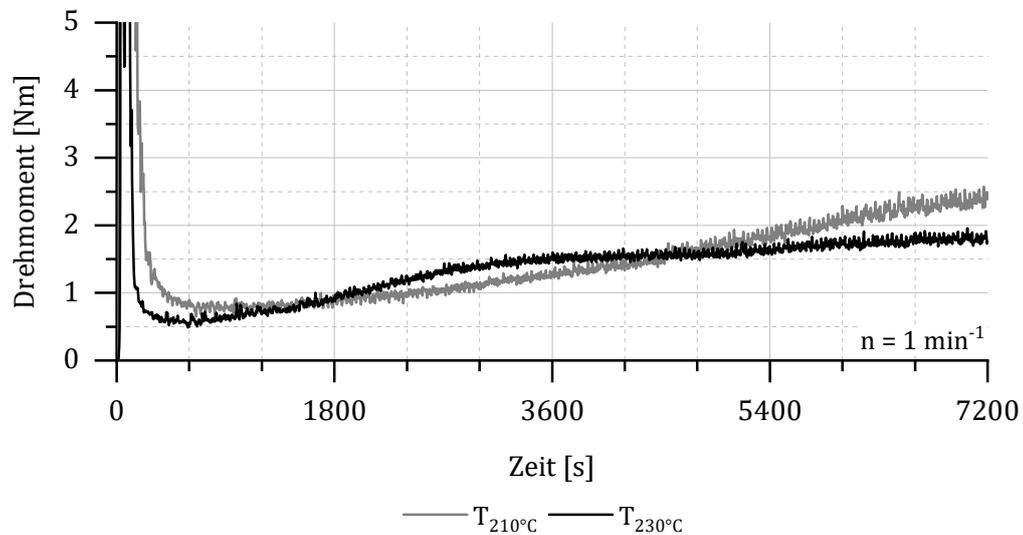


Abbildung 3-27: Einfluss der Temperatur auf die Reaktionskinetik (EVOH, $n=1 \text{ min}^{-1}$)

Die Anwendbarkeit des Messkneters zur Beurteilung des Stabilitätsverhaltens von thermoplastischen Kunststoffen belegen ferner die Messungen mit PA 6. Wie in Abbildung 3-28 für eine Prüftemperatur von 250 °C dargestellt, findet ein Anstieg des Drehmomentes über der Versuchszeit statt. Dieses Verhalten deckt sich mit Literaturangaben. Polyamide gelten in ihren chemischen Bindungen als thermisch stabil, weisen jedoch in Abhängigkeit der Sättigung ihrer Endgruppen eine Affinität zur Nachkondensation auf, wodurch es zu einem Viskositätsanstieg kommt [EP07]. Entsprechend liegt der Drehmomentanstieg darin begründet, dass in Folge der Nachkondensation ein Viskositätsanstieg eintritt.

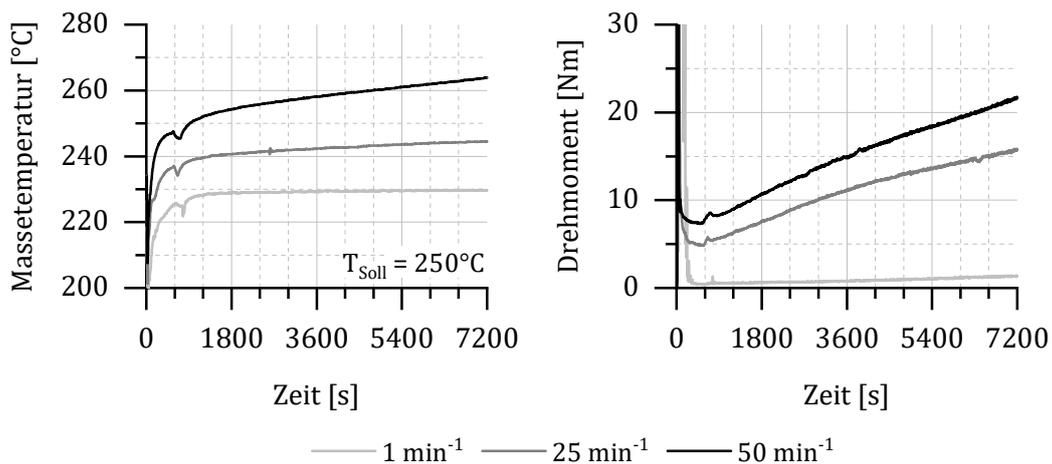


Abbildung 3-28: Plastogramm PA 6 ($T_{\text{Soll}}=250 \text{ °C}$, 40g)

3.2.2 Zwischenfazit - Messkneter

Wie die Messungen darlegen, eignet sich das Messverfahren des Messkneters zur Untersuchung des Stabilitätsverhaltens von thermoplastischen Kunststoffen. Demnach sind Alterungseffekte detektierbar, welche einen Einfluss auf die Scherviskosität nehmen. Entsprechende zum Tragen

kommende chemische Reaktionen müssen zu einer Änderung der Molmasse und damit einhergehender Veränderung der Viskosität führen. Aufgrund des wirkenden mechanischen Belastungskollektives ist eine Veränderung des charakteristischen Verlaufes der Viskositätskurve durch eine Änderung der Molmassenverteilung nicht über das Drehmoment, welches das Gesamtverhalten berücksichtigt, abbildbar. Ergänzend zeigen die Versuche mittels der beiden Polythylentypen, dass eine Erfassung von Vernetzungsreaktionen im vorliegenden Vernetzungsgrad nicht erfasst werden.

Ferner kann nur implizit auf den Einfluss der mechanischen Belastung über die Variation der Knetschaufeldrehzahl geschlossen werden. Aufgrund der gleichzeitigen Scherung und Umlagerung der Schmelzen in der Knetkammer, kommt es zu einer Überlagerung zwischen den resultierenden Effekten. Es ist daher anzunehmen, dass die Orientierung der Molekülketten eine untergeordnete Rolle für die Reaktionskinetik spielt. Vielmehr ist davon auszugehen, dass bedingt durch die Umlagerung der Schmelze die reaktiven Anteile der Molekülkette zueinander geführt werden und Reaktionen eingehen, welche zu einem Anstieg der Viskosität führen. Erst beim Erreichen einer materialspezifischen Grenzbeanspruchung treten Abbauprozesse ein, welche jedoch aufgrund des wirkenden Belastungskollektives nicht eindeutig identifizierbar sind.

Des Weiteren muss beachtet werden, dass es abhängig von der Drehzahl zu einem dissipativen Anstieg der Massetemperatur kommt und es folglich bei gleichbleibender Soll-Temperatur zu einer weiteren Überlagerung mit thermisch induzierten Effekten führt. Es muss daher angestrebt werden, die Überlagerung von verschiedenen Einflussfaktoren zu minimieren, weshalb es ratsam ist, die Messungen bei Drehzahlen durchzuführen, die mit einer geringen Schererwärmung des Materials einhergehen.

3.3 ExtruStab

Nachfolgend wird ein im Rahmen dieser Arbeit ausgearbeitetes neuartiges Messsystem „ExtruStab“ („Extrusionsstabilität“), zur prozess- und verarbeitungsnahen Analyse des Stabilitätsverhaltens von thermoplastischen Kunststoffen vorgestellt. Das Messsystem ermöglicht sowohl Untersuchungen des thermo-rheologischen Materialverhaltens, als auch der Oberfläche-Schmelze-Interaktionen in Form von katalytischen Effekten oder verschiedenartigen Verschleißmechanismen (abrasiv/korrosiv).

Wie in Abbildung 3-29 gezeigt, besteht das Messsystem aus verschiedenen Komponenten. Zur Plastifizierung des Materials wird ein Laborextruder (25/18D) genutzt, welcher das Material unter geringen Verweilzeiten und damit einhergehenden thermischen und mechanischen Belastungen in einen Bilanzraum extrudiert. In diesem findet unter definierten Prozessbedingungen (*Scherung/ Temperatur/ Verweilzeit*) die thermo-rheologische Charakterisierung des Materials statt. Über ein Breitschlitzwerkzeug können mit dem thermisch-mechanisch belastetem Material aus dem Ringspalt Testfolien extrudiert werden. Etwaige Materialalterungsprozesse, die zu Verunreinigungen, Fehlstellen oder einer Minderung der Produktqualität führen, sind folglich über die extrudierte Folie nachweisbar.

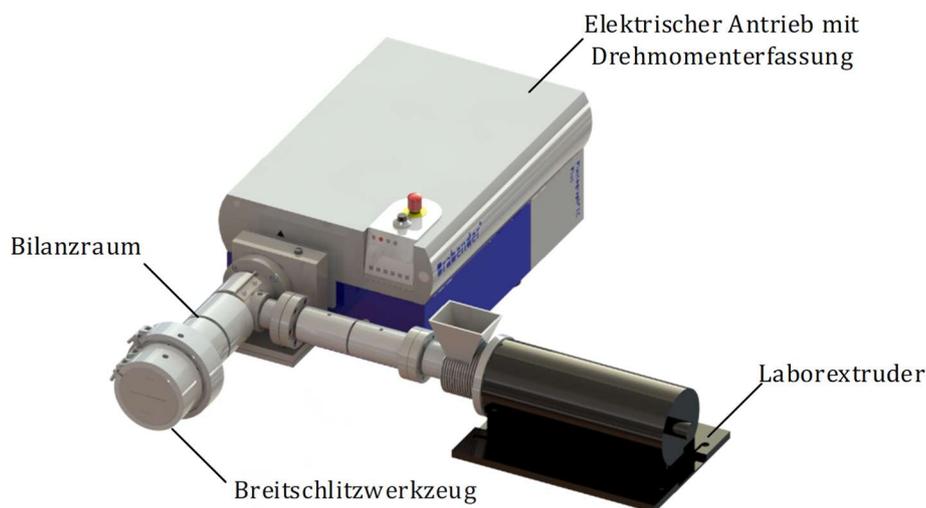


Abbildung 3-29: ExtruStab-Messsystem (3D-CAD-Modell)

Der Aufbau des Bilanzraumes basiert auf einem beheizten Hohlzylinder mit einem Innendurchmesser von $\varnothing 25$ mm. Innerhalb dessen rotiert ein zylindrischer, über einen externen Antrieb angetriebenen Probenkörper ($\varnothing 22,6$ mm). Entsprechend des konstanten Ringspaltes liegt eine definierte Schergeschwindigkeit vor. Tabelle 7 führt die sich ergebenden Schergeschwindigkeiten, bei denen zur Materialcharakterisierung herangezogenen Drehzahlen, auf.

Tabelle 7: Korrelation Drehzahl und Schergeschwindigkeit im Ringspalt

Drehzahl [min ⁻¹]	0	1	25	50	100	150
Schergeschwindigkeit [s ⁻¹]	0	0,99	24,65	49,31	98,61	147,91

Sowohl der Extruder, als auch der Zylinder des Bilanzraumes sind aus korrosionsfesten Stählen gefertigt, wodurch auftretende Reaktionen zwischen der Kunststoffschmelze mit den Fließkanaloberflächen unterbunden und diese in den Bilanzraum verlagert werden. Etwaige

Oberfläche-Schmelze-Interaktionen finden mit dem Probenkörper statt und werden über diesen untersucht. Folglich kann ein abrasiver Verschleiß, tribochemische Reaktionen, oder eine mögliche katalytische Wirkung von Beschichtungen untersucht werden.

In dem realisierten Aufbau wird der Fokus auf den Einfluss der thermisch-mechanischen Belastung auf das thermo-rheologische Materialverhalten gelegt, weshalb der Probenkörper aus einem zur Extrusion gängig eingesetzten Werkzeugstahl (1.2316/X36CrMo17) gefertigt ist. Die geometrische Gestaltung ist einfach gehalten und weist, neben der grundlegenden zylindrischen Ausführung, im hinteren Bereich Rückfördernuten auf. Diese unterbinden ein Zurückströmen der Schmelze während des Befüllvorganges bzw. der Messung. Die geometrische Gestalt des Probenkörpers wird in Abbildung 3-30 anhand eines 3D-CAD-Modells gezeigt.

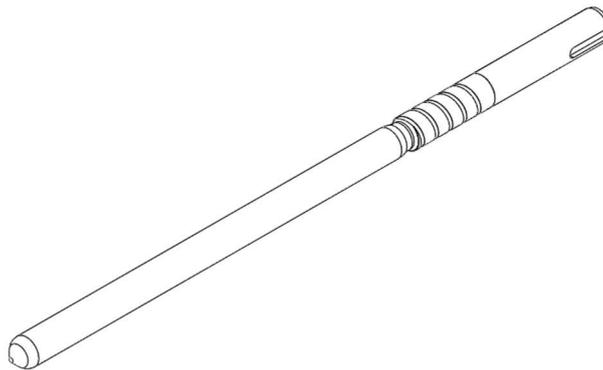


Abbildung 3-30: Geometrie des Probenkörpers (3D-CAD-Modell)

3.3.1 Materialcharakterisierungen

Die Speisung des Ringspaltes des Bilanzraumes mit dem zu testenden Material erfolgt mittels des Extruders, bei der die Massetemperatur der anschließenden Prüftemperatur während der Versuchsdurchführung entspricht und vor dem Eintritt in den Ringspalt über einen Temperatursensor erfasst und gegengeprüft wird. Sofern bereits aus einem vorherigen Versuch der Bilanzraum mit Schmelze befüllt ist, wird das bereits thermisch-mechanisch belastete Material mit dem neu zu testendem Material verdrängt. An den Wechsel- bzw. Befüllprozess anschließend wird der Extrusionsvorgang beendet und der Probenkörper mit der vorab festgelegten Drehzahl über den definierten Zeitraum angetrieben. Wie bereits beim Messkneten erfolgt die Charakterisierung des Materialverhaltens über das erfasste Drehmoment des verwendeten Antriebes des Probenkörpers.

Die Prüftemperatur entspricht der Soll-Temperatur (T_{Soll}) der Heizzone des Bilanzraumes und ist analog zu den rheologischen Untersuchungen am Messkneten und Rotationsrheometer gewählt. Über die durchgängig erfasste Ist-Temperatur (T_{Ist}) wird während der thermo-rheologischen Untersuchung indirekt auf die Schmelzetemperatur geschlossen. Infolge eines möglichen radialen Temperaturprofils innerhalb des Ringspaltes, kann trotz gleichbleibender Ist-Temperatur, nicht von einer isothermen Schmelzetemperatur ausgegangen werden.

Darüber hinaus sei angemerkt, dass anders als zum Messkneten die Probenkörperrotation keinen radialen Austausch des Materials im Ringspalt bewirkt. Lediglich eine relative Bewegung zwischen den Molekülketten liegt vor. Diese resultiert aus einem Abgleiten einzelner Schmelzeschichten infolge einer laminaren Schichtenströmung, welche während der Versuchsdurchführung eine Schermischung im Ringspalt bewirkt.

Aufgrund von Normalspannungsdifferenzen und dem daraus resultierenden Weissenberg-Effekt entsteht eine Förderung des Materials, welches folglich aus dem Breitschlitzwerkzeug austritt. Dies hat zur Folge, dass über der Versuchszeit ein teilgefüllter Ringspalt vorliegt und zu einem

Abfall des Drehmomentes führt. Um dies zu unterbinden, wird bei den nachfolgend vorgestellten Versuchen der Bilanzraum durch einen Blindflansch verschlossen, um eine konstante Befüllung im Ringspalt über der Versuchszeit zu gewährleisten.

Die Erfassung des zur Auswertung herangezogenen Drehmomentes sowie der Zylindertemperatur des Bilanzraumes erfolgt mit einer Abtastrate von 1 Hz. Aufgrund von Rauschanteilen im Signal, wird ein gleitender Mittelwert zur Glättung verwendet. Die Reproduzierbarkeit der Messdaten mittels des Messsystems wurde durch Vorversuche gewährleistet.

Im Vergleich zu den vorherigen Messverfahren liegen während der Versuchsdurchführung keine inerten Bedingungen vor. Bedingt durch den vorangehenden Extrusionsprozess wird Luftsauerstoff mit dem Granulat eingeblasen. Der hierdurch induzierte Alterungsprozess wird nicht wie bei den vorherigen Messverfahren durch das Zuführen von Stickstoff unterbunden. Demnach erfasst es das resultierende Materialverhalten unter prozessnahen Gegebenheiten, ähnlich denen während des Extrusionsprozesses.

Unabhängig von den untersuchten Materialien, ist ein gleichbleibender charakteristischer Verlauf im Drehmoment zu Beginn der Messungen zu erkennen. Beim Anlaufen des Antriebes auf die definierte Probenkörperdrehzahl zeichnet sich zu Beginn ein zeitabhängiges viskoelastisches Materialverhalten ab, welches auf einer Antwortreaktion des Materials auf die erzwungene Deformation beruht [MH+11]. Daran anschließend geht das Drehmoment regressiv in eine Plateauphase über. Dieser Abfall ist auf der sich einstellenden Ausrichtung der Makromoleküle in Scherrichtung zurückzuführen.

Des Weiteren muss, wie bereits beim Messknetter, zur Analyse des Materialverhaltens eine simultane Auswertung der Heizzonentemperatur und des erfassten Drehmomentes erfolgen. Bedingt durch eine dissipative Erwärmung des Materials treten Abweichungen zur vorgegebenen Soll-Temperatur auf, die zu einem Abfall des Drehmoments führen. Somit erfolgt die Beurteilung des Alterungsprozesses, welcher auf einer mechanischen, thermischen oder einer kombinierten Beanspruchung resultiert, über das Drehmoment und der Ist-Temperatur der Heizzone des Bilanzraumes.

Bedingt durch die Messprinzipien und dem messtechnischen Aufbau ist es mit den vorherigen Messverfahren nicht möglich, den Einfluss der mechanischen Belastung auf das thermo-rheologische Materialverhalten zu untersuchen. Während beim Rotationsrheometer nur Fraktionen der Molmassenverteilung berücksichtigt werden und beim Messknetter ein mechanisches Belastungskollektiv auf das Material wirkt, ist es nachfolgend mittels des Extrustab-Messsystems möglich, eine explizite Untersuchung vorzunehmen. Diese wird durch eine Variation der Probenkörperdrehzahl und damit verknüpfte Schergeschwindigkeit im Ringspalt vorgenommen. Demnach wird der thermische sowie mechanische Einfluss bei den verschiedenen Kunststofftypen ersichtlich.

Analog zu den Messungen am Messknetter weisen die beiden Polyethylentypen ein vergleichbares Verhalten auf. Unabhängig von der thermischen und mechanischen Belastung zeichnet sich ein stabiles Materialverhalten im Verlauf des Drehmomentes über der Versuchszeit ab. Stellvertretend für die beiden Polyethylentypen wird nachfolgend das Materialverhalten anhand des PE-LD erörtert. Die Ergebnisse des PE-HD sind im Anhang einzusehen. Abbildung 3-31 stellt das Materialverhalten bei unterschiedlichen Drehzahlen des Probenkörpers bei einer Soll-Temperatur von 210 °C gegenüber.

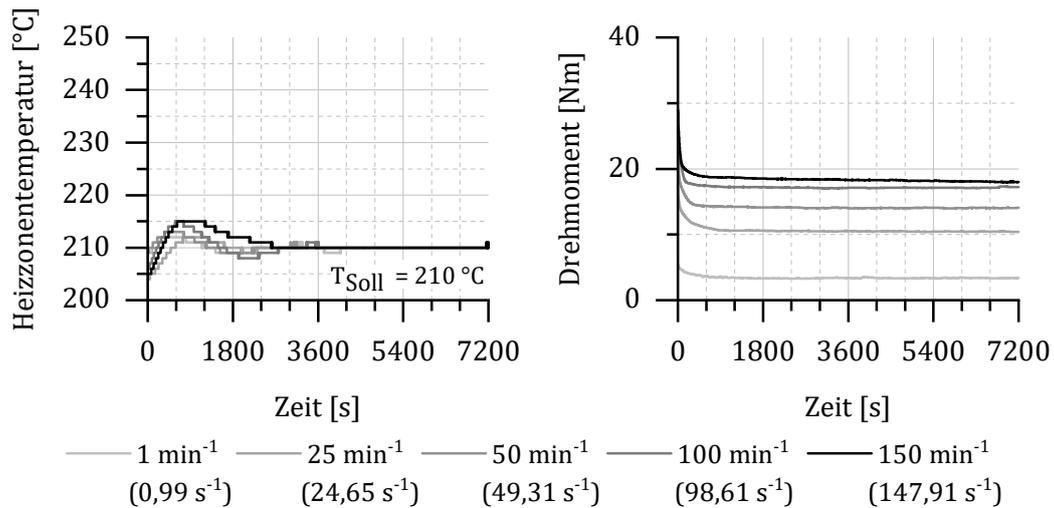


Abbildung 3-31: Drehzahlvergleich (PE-LD; $T_{Bilanzraum, Soll} = 210 \text{ °C}$)

Wie es aus den Temperaturverläufen der Ist-Temperatur der Heizzone des Bilanzraumes bei den jeweiligen Drehzahlen ersichtlich ist, liegt in den ersten 45 Minuten (2.700 s) ein instationärer Prozess infolge einer Temperaturänderung im Ringspalt vor, bevor konstante thermische Gegebenheiten vorliegen. Trotz des anschließenden konstanten Verlaufes der Ist-Temperatur, können aufgrund der Wärmeleitung des Kunststoffes im Ringspalt abweichende Temperaturen auftreten, die zu einer Änderung der Viskosität und damit des Drehmomentes führen. Ein detektieren der Schmelztemperatur durch einen im Ringspalt befindlichen Temperaturfühler ist aufgrund der Spaltgröße nicht möglich.

Wie bei den vorherigen Messverfahren wird die Prüftemperatur auf 230 °C angehoben, um auf thermisch induzierte Alterungseffekte zu schließen. Wie in Abbildung 3-32 dargestellt, treten zwischen den beiden Temperaturniveaus keine zeitlichen Änderungen im erfassten Drehmoment auf, welche Rückschlüsse auf die Art der strukturellen Änderung zulassen. Lediglich der erwartungsgemäße temperaturspezifische Abfall der Viskosität für ansteigende Temperaturen spiegelt sich in einem Absenken des Drehmomentniveaus auf der Ordinate nach. Darüber hinaus ist, wie bereits bei der Soll-Temperatur von 210 °C, ein zunächst instationärer Prozess infolge des Einschwingens der Zylindertemperatur des Bilanzraumes zu erkennen.

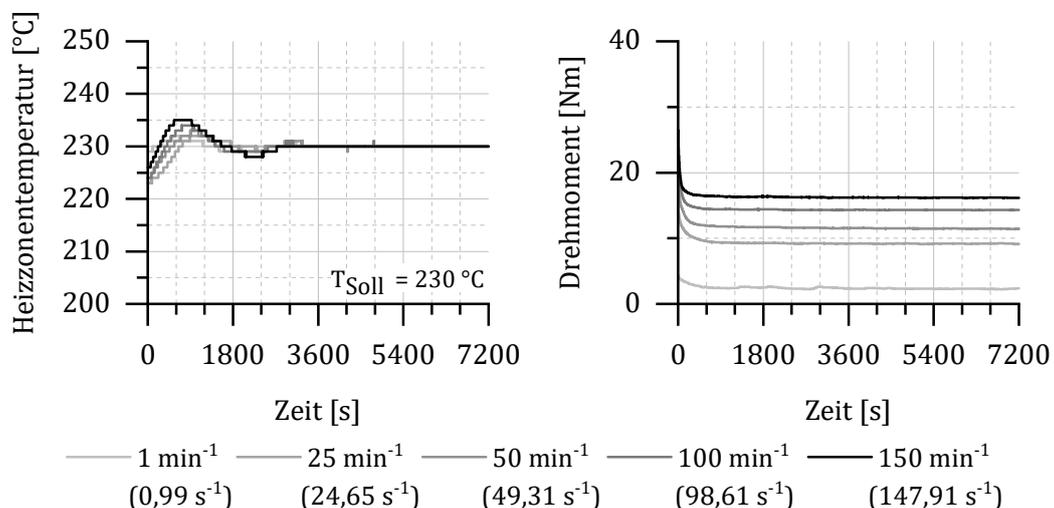


Abbildung 3-32: Drehzahlvergleich (PE-LD; $T_{Bilanzraum, Soll} = 230 \text{ °C}$)

Durch die konstant bleibenden Drehmomentverläufe beim PE-LD und PE-HD wird darauf geschlossen, dass in diesem Fall der durch den vorangestellten Extrusionsprozess mit eingeogene Luftsaerstoff zu keinem signifikanten thermisch-oxidativen Abbau führt. Zudem wird durch die Variation der Probenkörperdrehzahl und die damit einhergehende Änderung der Schergeschwindigkeit im Ringspalt kein mechanisch induzierter Alterungsprozess bewirkt. Dieser wäre nach dem Erreichen eines thermisch stationären Zustandes zwischen den einzelnen Drehzahlen im dazugehörigen Drehmomentverlauf erkennbar. Des Weiteren sei angeführt, dass die am Rotationsrheometer nachgewiesenen Vernetzungsstrukturen auf Grund des Messprinzips nicht im Drehmomentverlauf nachweisbar sind.

Wie bereits bei den Messknetermessungen zeichnet sich beim EVOH ein thermisch-mechanisch induzierter Alterungsprozess ab, bei dem nicht eindeutig ist, welchen Einfluss die mechanische Belastung bzw. das Schermischen der Schmelze mit steigender Drehzahl hat. Es wird deshalb davon auszugehen sein, dass die Reaktionskinetik des Aufbauprozesses primär durch die kontinuierliche Schermischung der Schmelze und dadurch zusammengeführten reaktiven Anteilen der Makromoleküle beeinflusst wird. Der mit steigender Drehzahl einhergehende Anstieg der mechanischen Belastung nimmt hierbei eine untergeordnete Rolle ein. Erst nach dem Erreichen einer Grenzbeanspruchung, welche zu Kettenabbau führt, ist von einem dominanten Verhalten der Scherung gegenüber dem Schermischen auszugehen.

Die Möglichkeit zur Analyse des Einflusses der Scherung auf den Materialalterungsprozess mittels des Extrustab-Messsystems wird anhand des EVOH ersichtlich. Gemäß Herstellerangaben [Kur18] wird eine maximal zulässige Schergeschwindigkeit von 100 s^{-1} während der Verarbeitung vorgegeben. Wie die Messungen bei einer Soll-Temperatur von 210 °C darlegen, liegt ein gleichbleibendes Materialverhalten bis zum Erreichen der Grenzbeanspruchung vor ($n < 100 \text{ min}^{-1}$), bei dem der Alterungsprozess einem Aufbauprozess aufweist und damit die bereits aufgeführten Ergebnisse der vorherigen Messverfahren entspricht.

Gegensätzlich hierzu zeigt sich, dass es nach einem Überschreiten einer Drehzahl von 100 min^{-1} und damit Erreichen der maximal zulässigen Scherbelastung eine Änderung des Alterungsprozesses eintritt. Nach einem zu Beginn der Messung vorliegenden Anstieg des Drehmomentes fällt dieses über die verbleibende Versuchszeit ab. Von einer vollständig abgelaufenen Reaktion als Ursache wird als Erklärungsansatz abgesehen. In diesem Fall würde es zu einem Konvergieren und damit Erreichen eines Grenzwertes des Drehmomentes führen, welches fortan über die restliche Versuchszeit bestand hat. Demnach ist davon auszugehen, dass durch eine mechanische Überbeanspruchung ein Abbauverhalten begünstigt und indiziert wird, welcher simultan zum Aufbauprozess abläuft. Dieses Verhalten deckt sich folglich mit den Messungen am Messkneteter. Das beschriebene Materialverhalten wird in Abbildung 3-33 für eine Soll-Temperatur von 210 °C dargestellt.

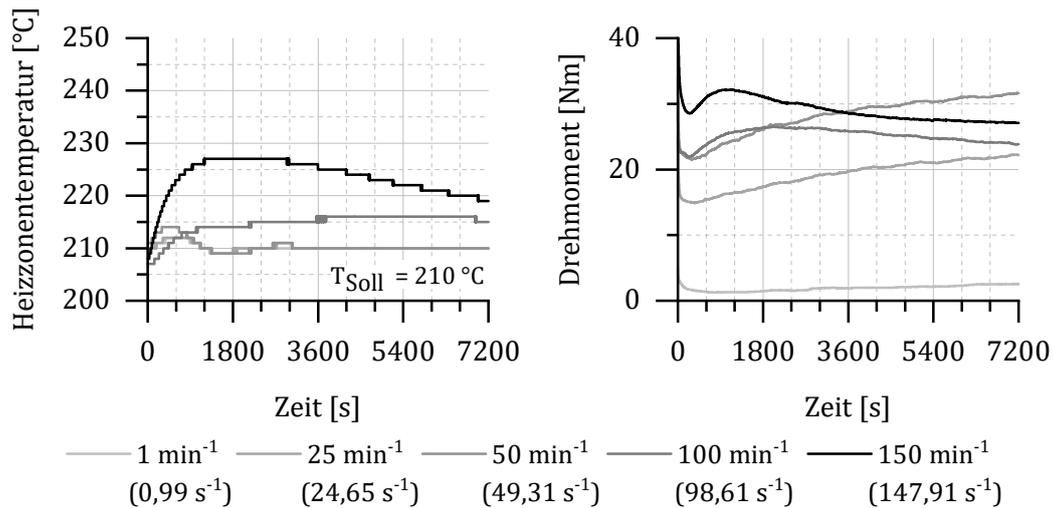


Abbildung 3-33: Drehzahlvergleich (EVOH; $T_{\text{Bilanzraum, Soll}} = 210 \text{ } ^\circ\text{C}$)

Ferner ist aus der Abbildung ersichtlich, dass zu Beginn der Messungen keine isothermen Bedingungen vorliegen. Aufgrund der höheren Scherung des Materials mit zunehmender Drehzahl steigt die dissipativ eingebrachte Energie an. Diese führt dazu, dass das vorgegebene Soll-Temperatur über der Versuchszeit nicht für alle Drehzahlen eingehalten werden kann. Wie bereits bei PE-LD liegen nahezu zeitlich konstante thermische Verhältnisse ab einer Versuchszeit von 30 Minuten bei Drehzahlen bis 50 min^{-1} vor.

Während unterhalb der Grenzbeanspruchung ein gleichbleibendes Materialverhalten vorliegt und der Temperatureinfluss sich nur in der Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn abzeichnet, ist der Einfluss bei den Drehzahlen von 100 min^{-1} sowie 150 min^{-1} zu prüfen. Infolge der abfallenden Temperatur über der Versuchszeit, müsste ein Anstieg in der Viskosität, und somit im erfassten Drehmoment, detektiert werden. Da das Drehmoment jedoch stetig weiter über der Versuchszeit abfällt, wird auf Abbauprozesse auf molekularer Ebene geschlossen, die nicht thermisch bedingt sind. Zudem wird die maximal zulässige Verarbeitungstemperatur nicht überschritten, weshalb eine thermische Überbeanspruchung und damit einhergehende Abbauprozesse auszuschließen sind.

Bedingt durch die dissipative Schererwärmung des Materials liegen über der Versuchszeit keine isothermen Bedingungen zwischen den Messungen vor. Der Temperatureinfluss auf den erfassten Alterungsprozess ist somit nicht quantifizierbar, wodurch lediglich qualitative Aussagen möglich sind. Durch die Betrachtung der Ergebnisse bei $230 \text{ } ^\circ\text{C}$ (Abbildung 3-34) wird der Einfluss durch einen direkten Vergleich zu den Ergebnissen bei $210 \text{ } ^\circ\text{C}$ ersichtlich.

Wie bereits bei den Messknetermessungen liegt der Verlauf der Drehmomentkurven bei $230 \text{ } ^\circ\text{C}$ unter denen von $210 \text{ } ^\circ\text{C}$ und spiegelt den aus der Rheologie bekannten Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Viskosität wider. Eine Beschleunigung der Reaktionskinetik des Aufbauprozesses, welche zu einem Wechsel des Drehmomentniveaus zwischen den beiden Prüftemperaturen führt, liegt nicht vor. Es legt daher die bereits angeführte Vermutung nahe, dass simultan zum Aufbau- ein Abbauprozess vorliegt, bei dem davon auszugehen ist, dass die Temperaturerhöhung den stattfindenden Abbauprozess stärker beeinflusst.

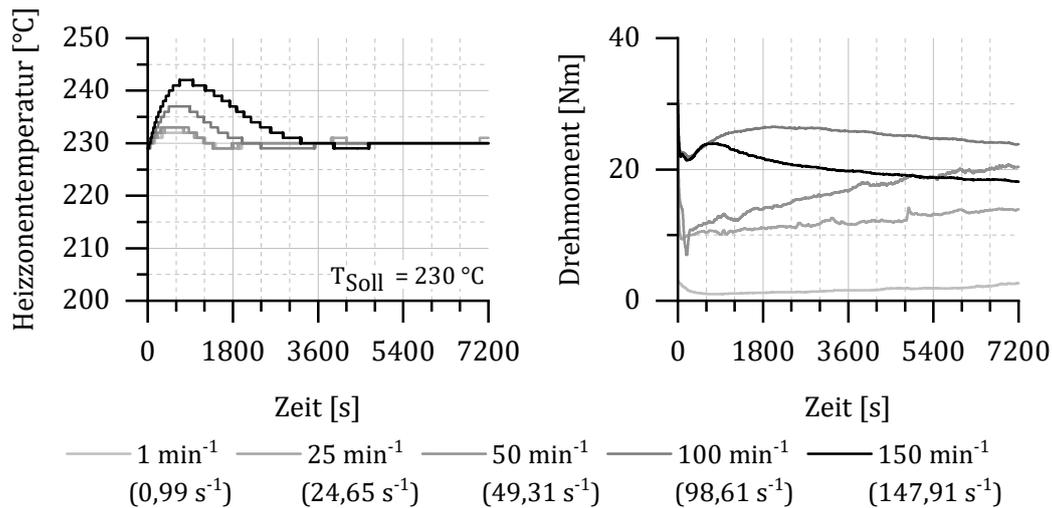


Abbildung 3-34: Drehzahlvergleich (EVOH; $T_{\text{Bilanzraum, Soll}} = 230 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Wie bereits beim EVOH, zeigen auch die Messungen des Polyamid 6 (Abbildung 3-35), dass sich mittels des ExtruStab-Messsystems maximal zulässige Beanspruchungen identifizieren und quantifizieren lassen. Zunächst weisen die Messungen einen Alterungsprozess nach, welcher zu einem Anstieg der Viskosität des im Ringspalt befindlichen Materials führt und dem am Messkneter erfassten Verhalten analog ist. Bei einer Probenkörperdrehzahl im Bereich zwischen 50 min^{-1} und 100 min^{-1} tritt ein Wechsel des zum Tragen kommenden chemischen Alterungsprozesses auf, bei dem fortan ein Abbauprozess einen noch möglichen simultan ablaufenden Aufbauprozess überlagert. Als eine erdenkbare Ursache ist eine mechanische Überbeanspruchung des Materials anzusehen. Dies belegen Shah, Steward und Yazbak in [SSY94] bei dem die Auswirkung der Schneckenengeometrie und der Schneckendrehzahl auf den Abbau von Polyamiden nachgewiesen wurde. Shah führt zudem in [Sha94] anhand von rheologischen Untersuchungen auf, dass die Temperatur und Schergeschwindigkeit einen Einfluss auf die Degradation des Materials nehmen. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass in dem Drehzahlbereich von 50 min^{-1} bis 100 min^{-1} eine Grenzbeanspruchung überschritten wird, ab der ein mechanisch induziertes Abbauverhalten eintritt.

Der nicht zu beobachtende Eintritt des Abbauverhaltens am Messkneter ist auf das geringere mechanische Belastungskollektiv zurückzuführen. Bereits ab einer Probenkörperdrehzahl von 100 min^{-1} (ExtruStab) liegt das Belastungsniveau im Bereich der im Messkneter vorherrschenden Maximalwerte (Zone I + III) der erreichbaren Drehzahl von 50 min^{-1} . Eine höhere Drehzahl ist aufgrund thermischer Restriktion nicht zu erreichen. Es kann angenommen werden, dass die wahre Beanspruchung eines Makromoleküls im Messkneter weit unter den analytisch berechneten Maximalwerten liegt. Die genaue zeitliche sowie örtliche Beanspruchung der Schmelze im Kneter kann jedoch nicht bestimmt werden, sodass die zeitlich gemittelte Schergeschwindigkeit nicht genau quantifiziert werden kann. Daher wird gefolgert, dass die Grenzbeanspruchung des Materials, ab welcher ein Abbauverhalten indiziert wird, im Messkneter nicht erreicht wird.

Einen von der mechanischen Belastung entkoppelten Erklärungsansatz liefert die Betrachtung der aufkommenden chemischen Alterungsvorgänge bei Polyamiden. Wie bereits bei den Messknetermessungen angeführt, weisen Polyamide eine Nachkondensation auf. Diese kann einen denkbaren vielschichtigen Einfluss auf das Materialverhalten nehmen und somit zugleich

für den detektierten Drehmomentanstieg bzw. -abfall verantwortlich sein. Im Fokus der Ursache steht das als Nebenprodukt beim Polykondensationsprozess abgespaltene Wasser [HHB10], welches zu einem hydrolytischen Abbau und einer damit einhergehenden Depolymerisation des Materials führt.

Der zunächst erfasste Drehmomentanstieg ist auf eine Erhöhung der Molmasse, als Resultat der ablaufenden Nachkondensation, zurückzuführen. Simultan hierzu steigt mit voranschreitender Versuchszeit der im Material vorhandene Wasseranteil an und nimmt einen vielfältigen Einfluss auf das Materialverhalten. Aus rheologischen Untersuchungen ist bekannt, dass die Restfeuchte bei hygroskopischen Kunststoffen die Fließeigenschaften beeinflusst. Demnach bewirkt diese eine Reduzierung der Viskosität, worüber einen Einfluss auf die Verarbeitung des Materials genommen wird. [Sch18] Dies kann somit als eine Ursache für das abfallende Drehmoment angesehen werden. Neben dem direkten Einfluss des Wassergehaltes auf die Viskosität beeinflusst die zur Reaktion zur Verfügung stehende Konzentration des Wassers unter den vorherrschenden thermischen Gegebenheiten die Hydrolysegeschwindigkeit und die damit verbundene Depolymerisation des Materials [EP07].

Dementsprechend nimmt der über die Versuchszeit ansteigende Wasseranteil sowohl einen Einfluss auf das gemessene Drehmoment als auch auf die ablaufenden chemischen Alterungsprozesse. Während das entstehende Wasser beim Messkneteter die Möglichkeit hat, aus der Schmelze in das Schutzgas überzutreten, ist beim ExtruStab-Messsystem das Wasser im Bilanzraum eingeschlossen, weshalb der Einfluss während der Versuchsdurchführung als stärker angesehen wird.

Ferner muss beachtet werden, dass die Betrachtung des Materialverhaltens bei lediglich einer Prüftemperatur keine explizite Aussage hinsichtlich des Temperatureinflusses auf die Reaktionskinetik des Alterungsprozesses bzw. auf die zum Tragen kommenden chemischen Prozesse ermöglicht. Infolge der konstanten thermischen Gegebenheiten nach einer Versuchszeit von 30 Minuten ist jedoch ein thermisch induzierter Kettenabbau ab einer Drehzahl von 100 min^{-1} auszuschließen. Demnach ist davon auszugehen, dass die Ursache in einer Überbeanspruchung der Makromoleküle oder in den aufkommenden chemischen Alterungsprozessen begründet liegt.

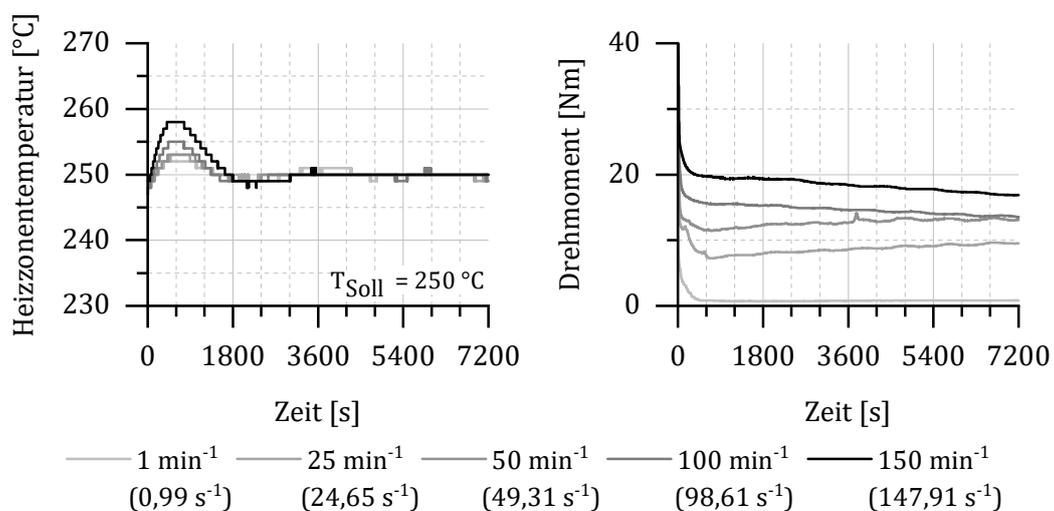


Abbildung 3-35: Drehzahlvergleich (PA 6; $T_{\text{Bilanzraum, Soll}} = 250 \text{ °C}$)

3.3.2 Zwischenfazit - ExtruStab

Bedingt durch die Neuartigkeit des Messsystems wird die Funktionsweise unter verschiedenen Aspekten betrachtet und erörtert. Hierzu wird sowohl auf die spezifischen Eigenschaften des Messsystems als auch auf die Abbildbarkeit von Alterungseffekten unter dem Fokus variierender mechanischer und thermischer Belastung eingegangen.

Wie die Ergebnisse der beiden vorherigen Messverfahren darlegen, besteht die Problematik einer eingeschränkten und diffizilen Erfassung der strukturellen Änderung durch thermisch und mechanisch induzierte Alterungsprozesse. Während am Rotationsrheometer messtechnische Restriktionen eine eingeschränkte Erfassung der strukturellen Änderung durch Variation der Winkelgeschwindigkeit bedingen, wirkt am Messknetter stets ein Belastungskollektiv. Eine eindeutige Zuordnung des Einflusses der Scherung des Materials und dessen Auswirkung auf den Alterungsprozess ist in beiden Fällen nicht möglich.

Das Messsystem ExtruStab gestattet, im Vergleich zum Messknetter und Rotationsrheometer, eine prozessnahe Charakterisierung des thermo-rheologischen Materialverhaltens. Bedingt durch den vorangestellten Extrusionsprozess wird Luftsauerstoff zwischen dem Granulat eingeschlossen und mit eingezogen. Dieser Anteil ist jedoch gegenüber den beiden anderen Messverfahren über die Versuchszeit gleichbleibend und wird nicht stetig über die Umgebung dem Material zur Reaktion bereitgestellt. Ideal geschaffene Bedingungen durch ein Inertgas liegen ferner während der Versuchsdurchführung nicht vor, weshalb das sich ergebende Materialverhalten analog zum Extrusionsprozess anzusehen ist.

Der Aufbau des Messsystems gestattet es, definierte unterschiedliche Schergeschwindigkeiten auf den Materialalterungsprozess zu untersuchen. Mittels einer systematischen Abstufung der mechanischen Belastung über die Probenkörperdrehzahl, ist eine vom Material abhängige Grenzbeanspruchung zu identifizieren, ab der eine Materialalterung einsetzt bzw. diese sich infolge der Belastung ändert. Wie die Messungen des EVOH und PA6 belegen, sind materialspezifische Grenzwerte für eine maximal zulässige Beanspruchung, welche zu einer Änderung des Alterungsprozesses führen, nachweisbar.

Analog zu bekannten Werten von kritischen Schubspannungen, ab denen Schmelzebruchphänomene zu beobachten sind, ist davon auszugehen, dass es gleichartige materialspezifische, temperaturinvariante Werte für die Materialalterung gibt. Mit Überschreitung dieser geht eine Änderung des aufkommenden Materialalterungsprozesses einher. Bedingt durch die Funktionsweise des ExtruStab-Messsystems wird zur Bewertung eine temperaturabhängige Grenzbeanspruchung über die Probenkörperdrehzahl und der korrelierenden Schergeschwindigkeit im Ringspalt detektiert. Die Messungen des EVOH zeigen, dass dieses Zulässig ist. Demnach konnte die vom Hersteller maximal zulässige Schergeschwindigkeit mittels des Messsystems detektiert und nachgewiesen werden. Entsprechend sind die Ergebnisse des Materialverhaltens auf den Extrusionsprozess zu übertragen, bei dem es während der Verarbeitung zu verschiedenen materialspezifischen Alterungsprozessen kommt.

Überdies decken sich qualitativ die Ergebnisse zwischen den einzelnen Messverfahren, wodurch die Ergebnisse und die Abbildbarkeit der strukturellen Änderungen mittels des ExtruStab-Messsystems auf molekularer Ebene bestätigt werden. Analog zum Messknetter ist es jedoch nicht möglich, sich bildende Vernetzungsstrukturen zu erfassen.

Ferner kommt es zu einer dissipativen Schererwärmung des Materials, bei der die über freie Konvektion abgeführte Wärmemenge nicht ausreicht, um isotherme Versuchsbedingungen während der Messung zu realisieren. Eine genaue Differenzierung des Einflusses der Scherung bei gleichbleibender Soll-Temperatur ist somit nur erschwert gegeben.

3.4 Nachstellung des thermo-rheologischen Materialverhaltens

Zur Validierung des erfassten thermo-rheologischen Materialverhaltens, werden Farbwechselversuche an einem Laborextruder der Firma Brabender (Kompaktextruder KE19) vorgenommen, bei denen die Materialien einer vorangestellten definierten Verweilzeit im Breitschlitzwerkzeug unterliegen. Um den Einfluss der Zeit auf die strukturelle Änderung abzubilden, werden drei verschiedene Verweilzeiten (30, 120 und 240 Minuten) untersucht. Es muss hierbei beachtet werden, dass aufgrund der ausbleibenden mechanischen Belastung während der Verweilzeit im Werkzeug nur Kettenverlängerungen, Vernetzungen sowie thermisch induzierte Abbauprozesse mittels der praktischen Versuche abgebildet werden können. Ein mechanisch induzierter Kettenabbau kann aufgrund der Stillstandzeit im Werkzeug nicht bewirkt werden.

Innerhalb der Versuchsdurchführung wird die Schmelze- als auch Werkzeugtemperatur analog zu denen der rheologischen Untersuchung gewählt, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zueinander zu gewährleisten. Zur Beurteilung des thermo-rheologischen Verhaltens dienen die Messungen am Rotationsrheometer. Dies liegt darin begründet, dass eine Abbildbarkeit von Vernetzungsstrukturen gegenüber den beiden anderen Messverfahren möglich ist. Zudem werden, wie bei den Time-Sweep-Messungen gezeigt, Stillstandzeiten über die Messungen bei kleinen Winkelgeschwindigkeiten repräsentiert.

Um auf die strukturellen Änderungen des Materials, welches eine Verweilzeit im Extrusionswerkzeug erfährt, zu schließen, wird dieses mit einem blauen Farbbatch als Tracermaterial (5 Gew.-%) versehen. Nach dem Ablauf der Verweilzeit wird das im Werkzeug befindliche Material (Ausgangsmaterial) mit dem selbigen naturbelassenen Material (Zielmaterial) verdrängt. Die Beurteilung des Wechselverhaltens erfolgt über den Farbverlauf der extrudierten Folie, wofür ein Inline-Farbmesssystem mit Transmissionssensor im Glättwerk nach dem Breitschlitzwerkzeug eingesetzt wird. Bei der Farberfassung der extrudierten Folie muss berücksichtigt werden, dass diese einer Temperaturabhängigkeit (Thermochromie) unterliegt. Abhängig von der Temperatur der Folie an der Messstelle ergeben sich, bei gleichbleibendem naturbelassenem Material, unterschiedliche Farbwerte. Eine Erklärung der zum Tragen kommenden Einflussfaktoren auf die Farbmessung sowie die zugrundeliegende mathematische Farbbeschreibung ist in [Bo15, Ho11, SLR14] gegeben.

Um die Messergebnisse nicht zu verfälschen, wird der Laborextruder während der Verweilzeit gereinigt und anschließend leer gefahren. Folglich liegt weder eine Erfassung der Verweilzeitcharakteristik des Extruders in den Messergebnissen noch ein thermo-rheologisches geändertes Zielmaterial zur Verdrängung des Materials im Werkzeug vor. Darüber hinaus erfolgt die Verarbeitung stets mit einem gleichbleibenden Massedurchsatz von 0,5 kg/h, wodurch die thermisch-mechanischen Belastungen innerhalb der Versuchsdurchführung konstant gehalten werden. Ferner werden sowohl Interaktionen zwischen dem im Farbbatch enthaltenem Farbpigmenten und der Oberflächentopologie als auch eine katalytische Wirkung der Fließkanaloberfläche als gleichbleibend angesehen.

Zur Beurteilung und Analyse von Wechselprozessen hat sich die Verwendung eines Farbmesssystems bereits in den Arbeiten [Nie06, Gro06] bewährt. Über den Farbverlauf des Extrudates erfolgt somit die Bestimmung der Wechseldauer sowie des Wechselverhaltens.

Die Beschreibung des erfassten Farbwertes erfolgt in dem von der Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) 1976 eingeführten und in Abbildung 3-36

dargestellten $L^*a^*b^*$ -Farbraum. [BB+12, Bon14] Über drei Achsen L^* (Luminanz), a^* (-grün/+rot) und b^* (-blau/+gelb) wird ein sphärischer Farbraum in einem kartesischen Koordinatensystem aufgespannt. Lediglich die L^* -Achse weist, im Vergleich zu den anderen beiden Achsen, einen definierten Start- und Endpunkt auf. Die zugrunde gelegte Farbpaarung der beiden Farbachsen a^* und b^* basiert auf der Gegenfarbtheorie nach Hering. [Eic18, Schw00, Str05]

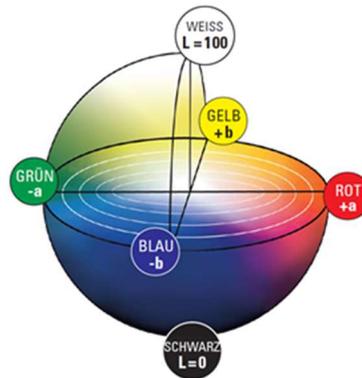


Abbildung 3-36: $L^*a^*b^*$ -Farbraum nach [Eic18]

Durch die Verwendung des Farbraumes wird sowohl die Möglichkeit gewährt, Farbunterschiede über einen mathematischen Wert (Farbabstand ΔE) auszudrücken, als auch eine gezielte Untersuchung des Wechselverhaltens über die alleinige Verwendung der b^* -Achse vorzunehmen. Eine Aussage hinsichtlich der Erkennbarkeit von Farbunterschieden zwischen einem erfassten Farbwert (MP) zu einem vordefinierten Referenzwert (Ref), welcher die Eigenfarbe des naturbelassenen Materials entspricht, erfolgt mittels des Farbabstandes ΔE (Gleichung 3-1). Eigenen Vorarbeiten [BW15a, BW15b] belegen, dass durch die Verwendung des ΔE -Farbabstandes das Ende von Farbwechselprozesse eindeutig bestimmbar ist.

$$\Delta E = \sqrt{\left(\frac{L^*_{\text{Ref}} - L^*_{\text{MP}}}{\Delta L^*}\right)^2 + \left(\frac{a^*_{\text{Ref}} - a^*_{\text{MP}}}{\Delta a^*}\right)^2 + \left(\frac{b^*_{\text{Ref}} - b^*_{\text{MP}}}{\Delta b^*}\right)^2}$$

Gleichung 3-1: ΔE -Farbabstand

In der Literatur finden sich kontroverse Angaben bezüglich eines ΔE -Grenzwertes, ab dem ein Farbunterschied durch das menschliche Auge nicht mehr merklich ist. Nach Bastian [Bas10] liegt der Grenzwert in einem Bereich von 0,7-0,8, während Gehrling [Gie06] einen Wert von $\Delta E < 1$ anführt. Erfahrungswerte hingegen zeigen, dass bei einem ΔE -Wert $\leq 0,5$ keinerlei Farbunterschiede mehr wahrgenommen werden und visuelle Unterschiede lediglich von einem geschulten Auge im Bereich von $0,5 < \Delta E \leq 1$ erkennbar sind. Für die nachfolgenden Versuche wird daher ein ΔE -Wert ≤ 1 zur Beurteilung des Wechselendes angenommen. Demnach wird sowohl dem Erfahrungswert aus der Praxis sowie der Angabe von Gehrling nachgekommen.

Während beim ΔE -Wert alle drei Achsen zur Beschreibung der Farbe berücksichtigt werden und lediglich eine Aussage über die benötigte Wechselzeit erbracht wird, erfolgt eine genaue Analyse des Wechselverhaltens über die alleinige Betrachtung der zeitlichen Änderung des b^* -Wertes. In den Arbeiten von Niemeier [Nie06] und Groß [Gro06] wird aufgezeigt, dass eine alleinige Betrachtung der b^* -Achse aufgrund des Wechsels von blau zu naturbelassen Material zulässig ist. Darüber hinaus bedienten sich Szöke [Szö14] und Overbeck [Ove13] dieser Methode und bestätigen die Zulässigkeit für die Auswertung.

Über die Farbwechselversuche konnten für alle Materialien das erfasste thermo-rheologische Verhalten am Rotationsrheometer nachgewiesen werden, weshalb das Materialverhalten stellvertretend für die anderen Kunststofftypen anhand dem PE-LD vorgestellt wird.

Bei den oszillatorischen Messungen am Rotationsrheometer zeichneten sich für PE-LD Vernetzungsreaktionen ab, die zu einem Viskositätsanstieg führen. Gemäß dessen muss folglich ein solcher Alterungsprozess sowohl bei den verschiedenen Verweilzeiten im Werkzeug, als auch bei den beiden Temperaturen eine Änderung in den Messergebnissen herbeiführen.

Bezogen auf die rheologischen Untersuchungen, ist von einem Viskositätsanstieg in der Randschicht auszugehen, wodurch sich das von Overbeck [Ove13] sowie Szöke [Szö14] aufgestellte Viskositätsverhältnis (η_Z/η_A) zwischen Ausgangs- (η_A) und Zielmaterial (η_Z) ändert. Dieses stellt ein quantitatives Bewertungskriterium für Wechselprozesse in einfachen Fließkanalgeometrien dar. Die Effizienz von Materialwechselprozessen ist abhängig vom Viskositätsniveau zwischen dem Ausgangs- und Zielmaterial, bei dem ein Wechsel von niedrig zu hochviskos ($\eta_Z/\eta_A > 1$) gegenüber hochviskos zu niedrigviskos ($\eta_Z/\eta_A < 1$), anzustreben ist.

Ausgehend von der Überlegung, dass bei isothermen Bedingungen und keiner zeitlichen Veränderung des Materials die Viskosität zwischen dem Ausgangs- und Zielmaterial gleichbleibt, ergeben sich b^* -Wertverläufe, welche bis auf Schwankungen die aufs Material sowie auf die Messtechnik zurückzuführen sind, identisch verlaufen. Ferner entspricht das gebildete Verhältnis einem mathematisch temperaturinvarianten Wert, womit für die durchgeführten Versuche unter den zuvor beschriebenen Restriktionen gilt:

$$\frac{\eta_Z}{\eta_A} = \frac{\eta_{Z,210\text{ °C}}}{\eta_{A,210\text{ °C}}} = \frac{\eta_{Z,230\text{ °C}}}{\eta_{A,230\text{ °C}}} = 1$$

Abbildung 3-37 stellt die Ergebnisse für die verschiedenen Verweilzeiten bei einer thermischen Belastung von 210 °C dar. Eine Beurteilung des Wechselprozesses erfolgt über den erfassten b^* -Wert der extrudierten Folie.

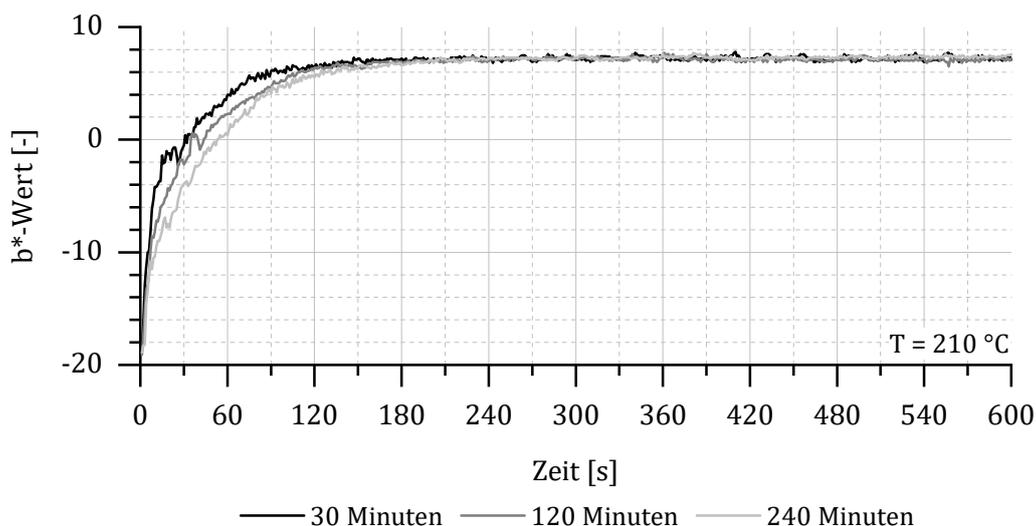


Abbildung 3-37: Verweilzeitversuche bei 210 °C (PE-LD; 30/120/240 Minuten)

Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, ändert sich das Materialverhalten mit voranschreitender Verweilzeit im Werkzeug und bewirkt eine Änderung in der Steigung des b^* -Wertes zu Beginn der Messung. Folglich liegt während des Wechselzeitraumes zu denselben Messzeitpunkten eine höhere Farbintensität vor. Dies ist ein Indikator dafür, dass ein langsamerer Austrag der Schmelze

aus dem Randbereich stattfindet und demnach eine Änderung des Viskositätsniveaus zwischen Ausgangs- und Zielmaterial vorliegt.

Es gilt daher in Bezug auf die Viskosität des Ausgangsmaterials, dass diese mit ansteigender Verweilzeit zunimmt. Der hieraus resultierende langsamere Wechselprozess ist darauf zurückzuführen, dass sich die Viskosität des Ausgangsmaterials über dem Niveau des Zielmaterials befindet und folglich den Wechselprozess negativ durch einen Wechsel von hoch- zu niedrigviskos, beeinflusst. Demnach gilt bezogen auf das Viskositätsverhältnis folgender Zusammenhang:

$$\frac{\eta_{30',210\text{ °C}}}{\eta_{210\text{ °C}}} > \frac{\eta_{120',210\text{ °C}}}{\eta_{210\text{ °C}}} > \frac{\eta_{240',210\text{ °C}}}{\eta_{210\text{ °C}}}$$

Wie die Versuche bei selbiger thermischer Belastung, jedoch alternativen Verweilzeiten, darlegen werden die Erkenntnisse aus den Messungen am Rotationsrheometer bestätigt.

Eine selbige Verschiebung der b^* -Wertkurven zu kleineren Werten mit ansteigender Verweilzeit ist bei 230 °C zu beobachten (Abbildung 3-38). Etwaige Unterschiede zu den Versuchen bei 210 °C im b^* -Wert des naturbelassenen Ausgangsmaterial zum Ende der Versuchszeit, ist auf die bereits angeführte Thermochemie zurückzuführen. Aufgrund der gleichbleibenden Walzentemperatur und Abzugsgeschwindigkeit liegt am Zeitpunkt der Messwerterfassung eine unterschiedliche Folientemperatur zu den Versuchen bei 210 °C vor.

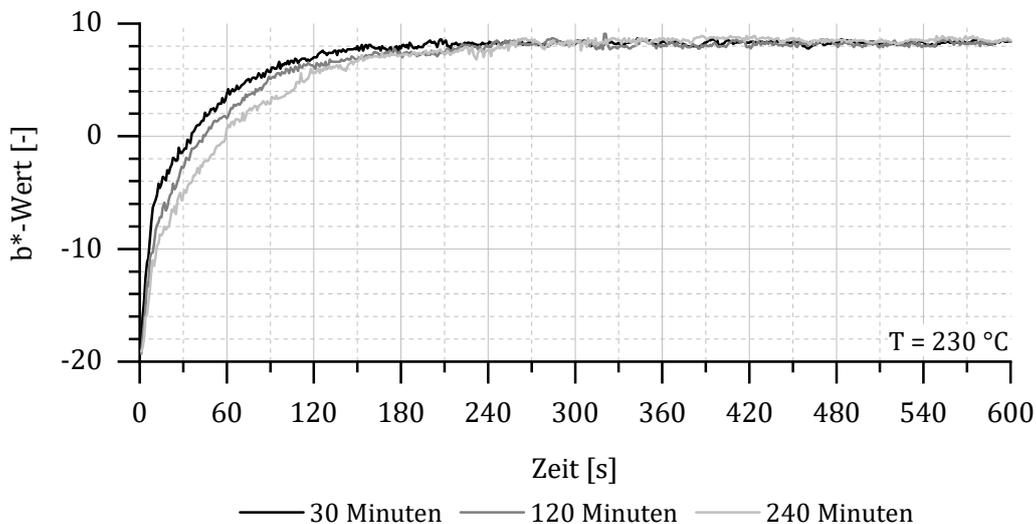


Abbildung 3-38: Verweilzeitversuche bei 230 °C (PE-LD; 30/120/240 Minuten)

Zur Beurteilung des Einflusses der Temperatur auf die Reaktionskinetik werden, analog zu den Viskositätsmessungen am Rotationsrheometer, die Ergebnisse der Farbwechselversuche mit einer Verweilzeit von 120 Minuten miteinander verglichen (Abbildung 3-39). Bedingt durch den Einfluss der Folientemperatur auf die Farbwerterfassung liegt ein Offset zwischen den beiden Kurvenverläufen des b^* -Wertes vor. Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den Messdaten zu erzielen, wird die Messkurve bei 230 °C um den Wert -1 auf der Ordinatenachse verschoben. Als Bewertungskriterium für die Verschiebung dient der Farbwert des naturbelassenen Materials zum Ende der Messung, da dieser aufgrund des selbigen Materials zwischen den Messungen identisch sein muss.

Im Vergleich zur Messung bei 210 °C wird, wie bereits beim Einfluss der Zeit unter isothermen Bedingungen, ein langsamerer Austrag aus der Randschicht bei 230 °C ersichtlich. Dies zeichnet sich wie zuvor durch kleinere Blauwerte in den Messergebnissen ab und lässt auf eine stärkere Alterung und damit einhergehenden Viskositätsanstieg schließen. Demnach muss das Viskositätsniveau, trotz höherer Temperatur, bei 230 °C oberhalb von dessen bei 210 °C liegen und bestätigt somit die am Rotationsrheometer erfassten Viskositätsverläufe mittels den sequenziellen Frequenz-Sweep-Messungen.

Bezugnehmend auf das eingeführte Viskositätsverhältnis bedeutet dies, dass aufgrund des beschleunigten Materialalterungsprozesses, die beiden Viskositätsverhältnisse sich unterscheiden müssen und daraus ein unterschiedliches Wechselverhalten in der Randschicht resultiert. Folglich gilt folgende Beziehung zwischen den beiden Messreihen:

$$\frac{\eta_{120',210\text{ °C}}}{\eta_{210\text{ °C}}} > \frac{\eta_{120',230\text{ °C}}}{\eta_{230\text{ °C}}}$$

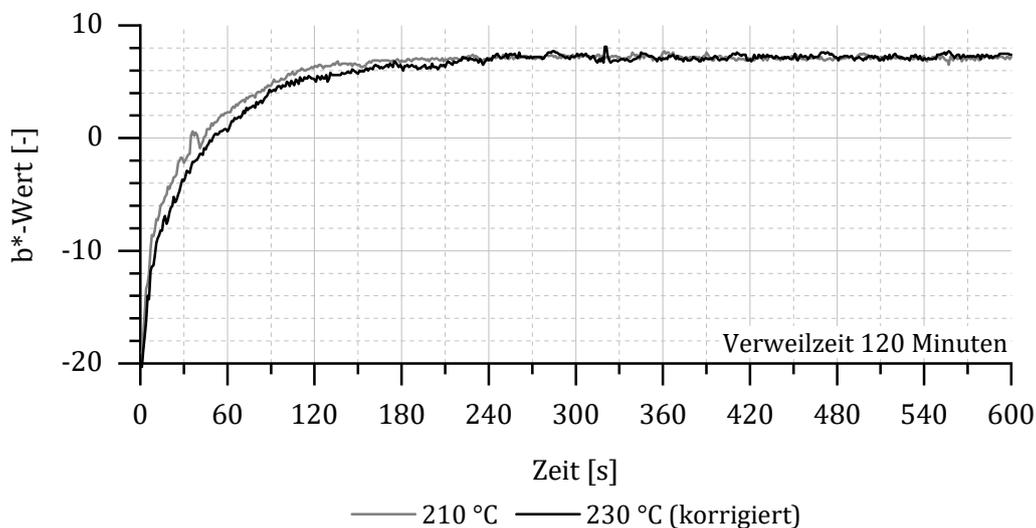


Abbildung 3-39: Vergleich der Verweilzeitversuche bei 210/230 °C (PE-LD; 120 Minuten)

Gemäß den vorgestellten Ergebnissen kann das am Rotationsrheometer erfasste Materialverhalten mittels den Verweilzeitversuchen belegt werden. Sowohl unter isothermen Bedingungen und verschiedenen Verweilzeiten als auch unter gleichbleibender Belastungszeit und unterschiedlichen Temperaturen ist das Materialverhalten aus den rheologischen Untersuchungen bewiesen und bestätigt. Neben der Änderung des b*-Wertes sind in der Folie Stippen ersichtlich, welche mit ansteigender Verweilzeit des Materials im Werkzeug zunehmen. Bedingt durch die vor jeder Messung durchgeführte Demontage und mechanische Reinigungen des Werkzeuges, sind die Oberflächenfehler auf strukturelle Änderungen des Materials zurückzuführen und als weiteren Indiz dafür anzusehen, dass sich an der Fließkanaloberfläche ein Belag ausbildet und sich während des Wechselprozesses ablöst.

3.5 Fazit thermo-rheologische Materialcharakterisierung

Die komplexen Zusammenhänge der wirkenden Belastungsfaktoren während des Extrusionsprozesses wurden auf die einzelnen Einflüsse *Scherung*, *Temperatur* und *Zeit* heruntergebrochen und über die angeführten Messverfahren untersucht. Eine Untersuchung des Druckeinflusses ist aufgrund der aktuellen messtechnischen Restriktionen nicht möglich.

Werden die erfassten Alterungsprozesse miteinander verglichen, zeichnen sich Unterschiede im rheologischen Materialverhalten ab. Diese resultieren aus den unterschiedlichen zugrunde liegenden Messprinzipien (*oszillierend/rotierend*) sowie der davon abhängigen Abbildbarkeit struktureller Materialänderungen.

Bei dem oszillatorischen Messprinzip des Rotationsrheometers werden, bedingt durch die von der jeweiligen Winkelgeschwindigkeit erfassbaren Molekülketten, nur Anteile der Molmassenverteilung berücksichtigt und deren Verhalten über der Zeit abgebildet. Ein Gesamtverhalten unter Einbezug nahezu aller Makromoleküle ist demnach nur im Bereich kleiner Winkelgeschwindigkeiten unterhalb von ω_{co} möglich. Somit ist eine explizite Untersuchung der Scherung auf den Alterungsprozess nicht möglich. Abgrenzend zu den weiteren Messverfahren ist eine zeitliche Änderung des Molekulargewichtes, der Molmassenverteilung sowie des sich bildenden Vernetzungsnetzwerk nachweisbar, wodurch ein Aufschluss auf das materialspezifische Strukturverhalten möglich ist.

Ein gänzlich anderer Einblick in den molekularen Aufbau gewähren die Messungen am Extrustab und Messkneteter, bei denen alle Makromoleküle einbezogen werden und sich in einem Gesamtverhalten ausdrücken. Wie die Messungen des PE-LD bzw. PE-HD mittels beider Messverfahren zeigen, sind entstehende Vernetzungsstrukturen im vorliegenden Vernetzungsgrad nicht detektierbar. Eine Veränderung der charakterisierenden Größe der Fließeigenschaft (Drehmoment) über der Versuchszeit ist demnach ein Resultat eines Kettenwachstums oder einer Kettenspaltung. Eine Untersuchung des Einflusses der mechanischen Beanspruchung auf die Materialalterung ist mittels des Extrustab-Messsystems als auch des Messkneteters vorzunehmen. Beide Messverfahren erlauben durch Variation der mechanischen Beanspruchung diese implizit (Messkneteter) oder explizit (Extrustab) zu untersuchen. Während beim Messkneteter ein Spektrum unterschiedlicher Schergeschwindigkeiten auf das Material wirkt und eine qualitative Aussage hinsichtlich des Einflusses ermöglicht, geschieht dies beim Extrustab unter einer definierten Schergeschwindigkeit. Dieser bildet quantitativ unter konstanten mechanischen Bedingungen und unter Einbeziehung aller Makromoleküle das resultierende Materialverhalten ab. Demnach können qualitativ mit dem Messkneteter und quantitativ mittels des Extrustab-Messsystems Grenzbeanspruchungen identifiziert werden. Darüber hinaus liegt bei beiden Messverfahren zumeist kein gleichbleibender Temperatureinfluss zwischen den Messungen bei selbiger Soll-Prüftemperatur vor, weshalb ein alleiniger Rückschluss auf die mechanische Belastung zwischen den herangezogenen Drehzahlen nur erschwert möglich ist. Demnach zeichnet sich stets ein Kollektiv aus thermischer und mechanischer Beanspruchung in den Messungen ab. Eine quantitative Aussage hinsichtlich des Einflusses der Temperatur auf die Reaktionskinetik erfolgt durch eine gezielte Variation derselben. Des Weiteren ist es durch einen Vergleich zwischen zwei Temperaturniveaus möglich, den Einfluss der dissipativen Schererwärmung zu beurteilen.

Demnach werden mit den vorgestellten Messverfahren verschiedene Einblicke in das thermo-rheologische Materialverhalten gewonnen, welche sich hinsichtlich der Erfassung zeitabhängiger molekularer Strukturänderungen unterscheiden. Von einer Charakterisierung des thermo-rheologischen Materialverhaltens durch die Verwendung eines alleinigen Messverfahrens muss

abgesehen werden. In diesem Fall kann kein eindeutiger Rückschluss auf die zugrundeliegende strukturelle Änderung gezogen werden. Daher sind für eine vollständige Beschreibung und Interpretation der wirkenden Alterungsmechanismen zwei vom Wirkprinzip der mechanischen Belastung unabhängige rheologische Messverfahren zu nutzen. Während das Rotationsrheometer einen Rückschluss auf Vernetzungen und eine qualitative Beurteilung der Veränderung der Molmassenverteilung und des Molekulargewichtes zulässt, erfolgt über den Messknetter bzw. Extrustab der Nachweis eines Kettenwachstums bzw. Kettenabbaus. Durch Bündelung der Informationen erschließt sich das resultierende Gesamtverhalten. Hierdurch wird zum einen gewährt, dass Kettenwachstum und -vernetzung differenziert betrachtet werden und zum anderen, dass die resultierenden Viskositätskurven am Rotationsrheometer korrekt eingeordnet werden können. Unabhängig des genutzten Messverfahrens sind grundlegende Erkenntnisse auf das thermo-rheologische Materialverhalten in den Messergebnissen ersichtlich und werden durch den bereits vorliegenden Wissensstand aus der Literatur bestätigt. Eine Analyse des zeitabhängigen Materialverhaltens ist mit den vorgestellten Messverfahren als valide anzunehmen.

Die gewonnenen Ergebnisse aus der Materialcharakterisierung durch die verschiedenen Messverfahren müssen hinsichtlich ihrer späteren Anwendung differenziert betrachtet werden. Während für die Verarbeitung und Auslegung von Extrusionswerkzeugen die Kenntnisse über das Fließverhalten von Relevanz sind, ist es ratsam bei einer Analyse des Materialverhaltens und der zeitlichen Änderung der molekularen Struktur weitere Informationen zu generieren. Dies ist durch eine Zunahme von weiteren Messverfahren wie bspw. der Gelpermeationschromatographie zur Analyse der Molmassenverteilung und des Molekulargewichtes möglich. Somit werden quantitativ die Änderungen über die gemessenen Viskositätskurven dargestellt und qualitativ über die GPC belegt.

Unabhängig vom Material und vom Messverfahren unterliegt erwartungsgemäß der Alterungsprozess, durch den Einfluss auf die Reaktionskinetik, einer Abhängigkeit von der Temperatur (RGT-Regel). Durch Einhalten der thermischen Verarbeitungsgrenzen der Materialien, ist eine thermische Überbeanspruchung und damit einhergehende Degradation auszuschließen.

Wird das Material einer reinen thermischen Belastung ausgesetzt, wie sie bei Stillstandzeiten vorkommen, liegt auf molekularer Ebene die in Abschnitt 2.1.3 angeführte brownische Molekularbewegung vor. Diese Zufallsbewegung („random walk“) ermöglicht es, den Molekülketten ihre Position und Lage im Raum zu ändern. Infolgedessen finden sich reaktive Anteile einzelner Molekülketten und gehen Reaktionen ein, welche zu einer Änderung der molekularen Struktur und damit des Fließverhaltens führen. Mit ansteigender Temperatur nimmt die Molekülkettenschwingung zu, wodurch sich der Bewegungsraum des Makromoleküls im beschriebenen Röhrenmodell vergrößert und eine gesteigerte Beweglichkeit zur Folge hat [Bon14]. Infolgedessen nimmt die Änderung der räumlichen Lage und Position der Makromoleküle zu, wodurch sich die Wahrscheinlichkeit von Reaktionen erhöht und sich durch eine schnellere Reaktionskinetik ausdrückt.

Der Einfluss der Scherung auf den Materialalterungsprozess erfordert eine differenzierte Betrachtung hinsichtlich des Einflusses auf die Reaktionskinetik. Pahl [Pah82] beschreibt, dass mit zunehmender Scherung des Materials und damit einhergehender Orientierung der Molekülketten die brownische Molekularbewegung dominiert wird. Demnach ist als Erklärungsansatz für den schnelleren Reaktionsablauf bei den Messungen am Extrustab und Messknetter mit ansteigender Schergeschwindigkeit, der stetig stattfindende Umlagerungsprozess als Ursache anzusehen.

Infolge des Umlagerungsprozesses wird bei Aufbauprozessen, die einem Kettenwachstum unterliegen, die Reaktionskinetik beschleunigt. Lediglich bei einem Eintreten eines Abbauprozesses ist dieser auf einen Kettenabbau zurückzuführen, welcher aus einer mechanischen Überbeanspruchung des Makromoleküls oder durch mögliche Reaktionen der zur Additivierung eingebrachten Zusätze resultiert.

Neben dem Einfluss der Temperatur und Scherung auf die Reaktionskinetik zeichnen sich abhängig von der Beschichtung bzw. metallischen Oberfläche katalytische Effekte ab, die zu einer geänderten Reaktionskinetik führen. Dieser Einfluss auf den Materialalterungsprozess wird jedoch vom Einfluss der Temperatur überlagert und steht dieser gegenläufig gegenüber.

Zusammenfassend belegen die thermo-rheologischen Untersuchungen der vorgestellten Materialien, dass thermoplastische Kunststoffe als ein komplexes chemisches Kollektiv anzusehen sind, bei dem thermo-mechanische sowie katalytisch induzierte Alterungsprozesse zu materialspezifischen, zeitabhängigen strukturellen Änderungen des molekularen Aufbaus führen. Die Folge dieser Alterungsprozesse sind sich über der Zeit ändernde Fließeigenschaften, die einem Viskositätsanstieg bzw. -abfall unterliegen und somit einen Einfluss auf den Verarbeitungsprozess nehmen. Zudem wird die Bildung von Belägen auf der Fließkanaloberfläche gefördert.

4 Einfluss der Fließkanaloberfläche

Neben dem Einfluss einer katalytischen Wirkung der metallischen Fließkanaloberfläche auf das thermo-rheologische Materialverhalten, wird nachfolgend die Einflussnahme der Oberflächenrauigkeit auf den Extrusionsprozess untersucht. Während thermo-rheologische Materialänderungen zu Qualitätsminderungen wie bspw. Stippen führen [Nen06], zeichnet sich besonderes bei Farbwechselprozessen ein Einfluss der Fließkanaloberfläche auf die benötigte Wechselzeit ab.

Niemeier [Nie06] beobachtete eine Wechselseitigkeit zwischen Fließkanaloberfläche, verwendetem Farbbatch und der benötigten Wechselzeit. Darauf aufbauende Untersuchungen von Groß [Gro06] führten zu der Erkenntnis, dass die Pigmentgröße ein wesentlicher Einflussfaktor für die resultierende Wechselzeit darstellt. Demnach besteht eine Korrelation zwischen der Größe und Form, der im Farbbatch enthaltenen Farbpigmenten, und der Oberflächenrauigkeit, welche jedoch unabhängig von der chemischen Struktur (anorganisch/organisch) des Farbpigmentes selbst ist. Hierzu führt er einen Erklärungsansatz an, bei dem, abhängig von der Oberflächenrauigkeit des Fließkanals, die Farbpigmente sich in Rauheitstälern absetzen und dort aufgrund der strömungsmechanischen Gegebenheiten stagnieren. Pigmente, die in ihrer Größe kleiner als das Rauheitstal sind, lagern sich in diesem ab und unterliegen einer höheren Verweilzeit. Diese bildet folglich eine Stagnationszone aus, welche die Gesamtwechselzeit des Prozesses verlängert. Gegensätzlich dazu verhalten sich Farbpigmente, welche größer als die Rauheitstäler der Fließkanaloberfläche sind. Diese unterliegen keiner Stagnation und weisen kürzere Verweilzeiten und folglich kürzere Wechselzeiten auf.

Unabhängig von diesen Annahmen muss berücksichtigt werden, dass die im Farbbatch enthaltenen Farbpigmente einer Verteilung unterliegen und damit unterschiedliche Größen aufweisen. Einen entscheidenden Einfluss auf den Wechselprozess und die damit einhergehende benötigte Wechselmasse bzw. -zeit nehmen die kleinsten Farbpigmente, welche sich innerhalb des Farbbatches befinden, ein. Gemäß der angeführten Erklärungshypothese von Groß setzen sich diese, abhängig von der Oberflächentopologie, in den Rauheitstälern ab und verweilen dort am längsten. Neben einer Größenverteilung sind Farbpigmente in ihrer Form nicht ideal sphärisch, sondern können verschiedene geometrische Formen aufweisen. Abbildung 4-1 stellt qualitativ die Wechselwirkung zwischen Farbpigment, Oberflächenstruktur und der Fließgeschwindigkeit dar.

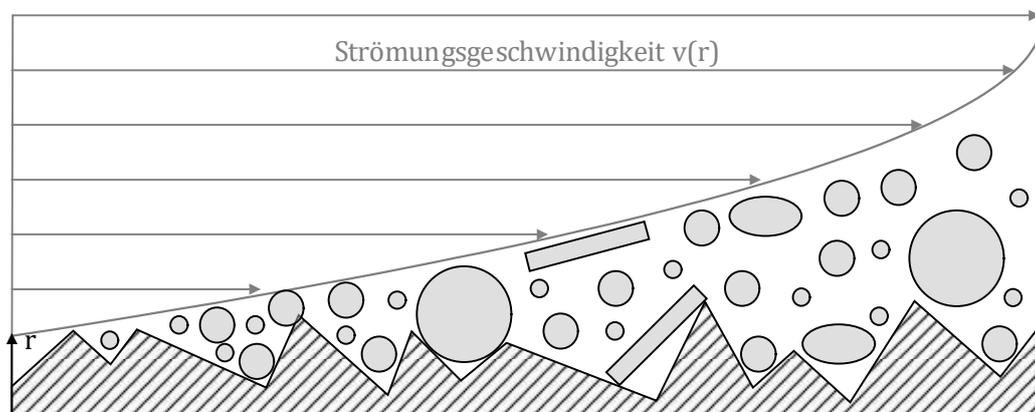


Abbildung 4-1: Korrelation zwischen Oberflächenstruktur und Farbpigmenten

Folglich unterliegt die Kunststoffschmelze und die darin befindlichen Farbpigmente in der Fließkanalrandschicht keinen stationären Strömungsbedingungen. Abhängig von der Position liegen verschiedene Fließgeschwindigkeiten vor, welche einen signifikanten Einfluss auf die

Wechselzeit und die daraus hervorgehende Wirtschaftlichkeit des Prozesses nehmen [Gro06, SW14].

4.1 Farbwechselversuche

Nachfolgend wird die aufgestellte These durch Farbwechselversuche auf einem Einschneckenextruder (30/28D) nachgestellt, welcher zur Plastifizierung des Materials eine Barrierschnecke mit Wendelscher- und Rautenmischteil zur Homogenisierung nutzt.

Um auf die Korrelation zwischen Pigmentgröße und Oberflächenrauheit zu schließen, werden zwei sich in der Fließkanaloberfläche unterscheidende Rundstrangwerkzeuge (\varnothing 20 mm, Länge 200 mm) eingesetzt, welche eine polierte ($R_z=1,47 \mu\text{m}$) bzw. korundgestrahlte Oberfläche ($R_z=16,55 \mu\text{m}$) aufweisen. Letztere Oberfläche spiegelt keine in der Extrusion praxisrelevante Oberfläche wider, wird jedoch aufgrund der höheren Rauigkeit zur besseren Analyse der Einflussnahme auf den Wechselprozess genutzt.

Um auf die Verweilzeit des Materials in der Randschicht des Werkzeuges schließen zu können, befindet sich zwischen dem Extruder und dem eingesetzten Rundstrangwerkzeug ein Bypass (Abbildung 4-2). Abhängig von der Ausrichtung des Stellbolzens wird die Schmelze durch das nachfolgende Extrusionswerkzeug geleitet oder vor der Speisung um 90° umgelenkt und abgeführt. Hierdurch ist es möglich vor Beginn des Farbwechselversuchs aus dem Extruder und der Schmelzeleitung das eingefärbte Ausgangsmaterial mit dem naturbelassenem Zielmaterial zu verdrängen, sodass während des Versuchs ausschließlich das Werkzeug gespült wird [Nie06].

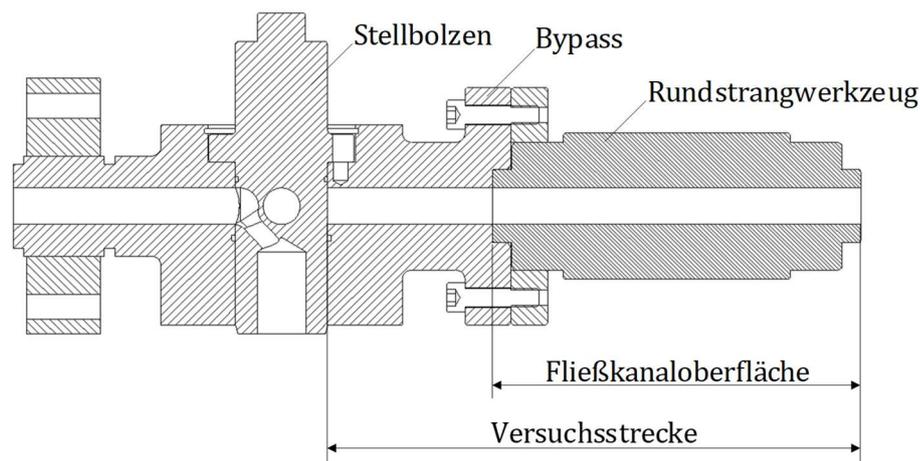


Abbildung 4-2: Schnittdarstellung der Versuchsstrecke (geschlossener Bypass)

Die auszuwertende Versuchsstrecke umfasst neben dem Extrusionswerkzeug einen Teil des Fließkanals des Bypasses, welcher jedoch einen gleichbleibenden Einfluss auf die gewonnenen Ergebnisse beider Fließkanaloberflächen nimmt. Die Unterschiede in der Wechselzeit werden auf die jeweilige Oberflächentopologie des Werkzeuges zurückgeführt.

An den Extrusionsprozess anschließend wird mittels eines Glättwerkes der austretende runde Schmelzestrang mit 5 m/s abgezogen und zu einem gleichmäßigen, rechteckigen Profil ausgeformt, wodurch eine zur Farbmessung erforderliche gleichmäßige Oberflächengüte erzielt wird. Die Abzugsgeschwindigkeit ist ferner an der Fließgeschwindigkeit des Extrudates angepasst, wodurch weder ein Einschnüren noch ein Anstauen des Materials vor den Glättwerkwalzen vorliegt.

Als Versuchsmaterial dient Lupolen 2420 D (PE-LD), welches bei einer Temperatur von 190°C und einem Massedurchsatz von 5 kg/h verarbeitet wird. Zur Variation der Pigmentgröße werden zwei verschiedene Farbbatchtypen eingesetzt. Diese basieren zum einen auf anorganischen (Polybatch Blue 4500) als auch auf organischen (Polybatch Blue 4020) Farbpigmenten, die in eine

Kunststoff-Matrix gebettet sind. Beide Farbbatche entsprechen der Farbe „Blau“, unterscheiden sich jedoch hinsichtlich der Partikelgröße. In der Literatur wird für anorganische Farbpartikel eine Partikelgröße von zumeist $>1\ \mu\text{m}$ angeführt, während für organische Farbpartikel Partikelgrößen $< 1\ \mu\text{m}$ angegeben werden [Bas10, Gro06, KS06]. Es wird dementsprechend für die Versuchsauswertung angenommen, dass die organischen Farbpigmente kleiner sind als die anorganischen.

Neben der Variation der Partikelgröße wird der Einfluss der Anzahl an Farbpigmenten in der Randschicht mittels verschiedener Mischungsverhältnisse zwischen PE-LD und Farbbatch untersucht. Hierzu wird neben dem maximal vom Hersteller empfohlenen Gewichtsanteil von 5 %, ferner 1 % dem Ausgangsmaterial beigemischt, wodurch die Einflussnahme der Menge an Farbpigmenten in der Fließkanalrandschicht auf die resultierende Wechselzeit ersichtlich wird. Sowohl die sich ergebene Farbtintensität zwischen den beiden Farbbatchanteilen als auch thermorheologische Materialänderung, aufgrund der Verweilzeit im Werkzeug während des vorangestellten Wechselprozesses im Extruder und Bypass, werden vernachlässigt. Die sich ergebenden Unterschiede hinsichtlich verschiedener Wechselzeiten werden hauptsächlich auf die Korrelation zwischen Farbpigment und Oberflächentopologie zurückgeführt. Aus praktischen Versuchen ist bekannt, dass durch das Beimengen des anorganischen Farbbatches das Fließverhalten des Materials nicht beeinflusst wird [Ove13]. Ein selbiges Verhalten wird dem organischen Farbbatch zugeschrieben.

Gemäß den in Tabelle 8 aufgelisteten Versuchen, wird der Einfluss der Pigmentgröße und -anzahl sowie die Oberflächenrauheit auf die daraus resultierender Wechselzeit analysiert.

Tabelle 8: Versuchsmatrix der Farbwechselversuche

Versuchsnummer [-]	Pigmentart [-]	Gewichtsanteil [%]	Oberfläche [-]
V 01	anorganisch	1	korundgestrahlt
V 02	anorganisch	5	korundgestrahlt
V 03	anorganisch	1	poliert
V 04	anorganisch	5	poliert
V 05	organisch	1	korundgestrahlt
V 06	organisch	5	korundgestrahlt
V 07	organisch	1	poliert
V 08	organisch	5	poliert

Für die Erfassung der Farbe des extrudierten Profils wird ein Offline-Farbmessgerät (Spektralphotometer) herangezogen und über eine Kreisfläche mit einem Durchmesser von 8 mm erfasst. Die Messpunkte werden stets im selben Abstand von 50 mm aufgenommen, um die Vergleichbarkeit der Messdaten untereinander zu gewährleisten. Willkürlich gesetzte Messpunkte entsprechen anderen Zeitpunkten im Wechselprozess und bewirken eine Verschiebung der Messkurven auf der Zeitskala. Ein Vergleich der einzelnen Versuche untereinander wäre folglich nicht möglich.

4.1.1 Experimentelle Nachstellung der Erklärungshypothese

Um der wirtschaftlichen Bedeutung des Wechselprozesses nachzukommen und diesen effizienter zu gestalten, sind sowohl Kenntnisse über das Materialverhalten und mögliche Einflussfaktoren auf dieses (Kapitel 3) als auch von (strömungs-)mechanischen Gegebenheiten in der Randschicht notwendig.

Hierzu werden aus der Erklärungshypothese von Groß die nachfolgenden Annahmen abgeleitet, derer mittels Farbwechselversuche experimentell nachgegangen wird.

- **Einfluss des Farbbatchanteils:**
Durch Zunahme der Pigmentanzahl über das Mischungsverhältnis sollte sich die Wechselzeit, bedingt durch mehr Partikel in der Randschicht, verlängern
- **Einfluss der Pigmentgröße:**
Aufgrund der größeren Farbpigmente im anorganischen Farbbatch sollten die hieraus resultierenden Wechselzeiten kürzer gegenüber denen des organischen Farbbatches sein
- **Einfluss der Oberflächenrauheit:**
Bedingt durch die kleineren Rauheitstäler sollte die aufkommende Wechselzeit bei der polierten Oberfläche, im Vergleich zur korundgestrahlten Oberfläche, kürzer sein

Die einzelnen Versuche werden hinsichtlich des jeweiligen Einflussfaktors vorgestellt und erörtert. Hierzu werden qualitative Aussagen hinsichtlich des Wechselverhaltens über den Farbverlauf des b^* -Wertes getätigt.

Einfluss des Farbbatchanteils

Um den Einfluss des Farbbatchanteils zu untersuchen, wird die Fließkanaloberfläche beim Vergleich der Messergebnisse konstant gehalten. Wie bereits von Groß vermutet, besteht eine Korrelation zwischen der Pigmentanzahl, welche über den verwendeten Gewichtsanteil beeinflusst wird und der resultierenden Wechselzeit. Sowohl bei der Verwendung des anorganischen als auch des organischen Farbbatches ist das selbige Verhalten zu erkennen. Unabhängig der Fließkanaloberfläche geht mit steigender Pigmentanzahl ein Anstieg der Wechselzeit einher und spiegelt sich durch eine Änderung des b^* -Werteverlaufes wider (Abbildung 4-3). Durch Zunahme der Pigmentanzahl über das Mischungsverhältnis ändert sich die Steigung des b^* -Wertes und führt zu einem flacheren Kurvenverlauf. Daraus lässt sich schließen, dass zum selben Zeitpunkt weniger Pigmente aus der Randschicht verdrängt werden und ein langsamerer Austausch zwischen pigmentbehaftetem und pigmentfreiem Material vorliegt.

Ferner ist bei jeder Messkurve zu Beginn ein Abfall des Blauwertes zu erkennen, bevor daran folgend ein Anstieg eintritt. Zu Beginn der Messung ist das blau eingefärbte Material opak und ändert sich mit sinkendem Farbbatchanteil zu leicht transparent infolge der Teilkristallinität. Durch die steigende Transparenz des Materials ist davon auszugehen, dass sich die Messtiefe des Spektralphotometer ändert und so auch tieferliegende eingefärbte Bereiche erfasst und ein Abfall des Blauwertes zufolge hat.

In Abbildung 4-3 werden exemplarisch für das organische/anorganische Farbbatch, unter Verwendung des korundgestrahlten Werkzeuges, die jeweiligen Verläufe des b^* -Wertes dargestellt. Die Ergebnisse der polierten Fließkanaloberfläche stehen analog zu diesen und sind im Anhang einzusehen.

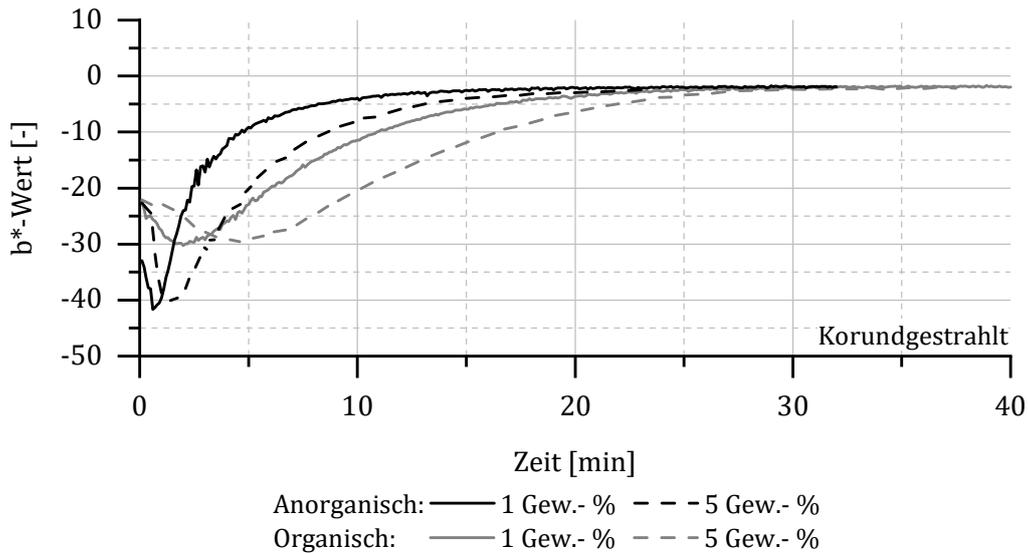


Abbildung 4-3: 1/ 5 Gew.-% Polybatch Blue 4020/ 4500 (korundgestrahlte Oberfläche)

Einfluss der Pigmentgröße

Eine Untersuchung der Korrelation zwischen Pigmentgröße und Oberflächenrauheit erfolgt durch den direkten Vergleich zwischen den beiden Farbatches unter Berücksichtigung des gleichen Gewichtanteils und der gleichen Fließkanaloberfläche. Gemäß der Annahme, dass die Relation zwischen Partikelgröße und Rauheitstiefe die Verweilzeit in der Fließkanalrandschicht beeinflusst, muss die resultierende Wechselzeit zwischen den anorganischen und organischen Farbatches variieren und sich in unterschiedlichen Verläufen des b^* -Wertes abzeichnen.

Werden die jeweiligen Versuche gegenübergestellt, zeigt sich, dass unabhängig der Fließkanaloberfläche der Materialaustausch in der Randschicht unter Verwendung des anorganischen Farbatches schneller ablaufen. Dies lässt darauf schließen, dass die kleineren Farbpigmente des organischen Farbatches einer Stagnation in den Rauheitstälern unterliegen und folglich zu längeren Wechselzeiten führen. Abbildung 4-4 stellt dies anhand der korundgestrahlten Oberfläche und einem Gewichtsanteil des Farbatches von 1 % dar.

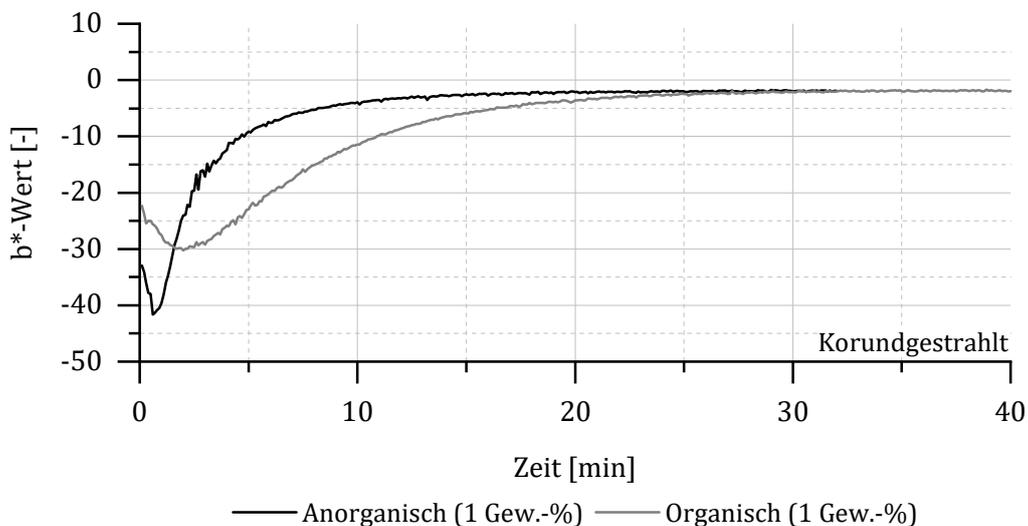


Abbildung 4-4: Einfluss der Pigmentgröße (korundgestrahlte Oberfläche)

Ein selbiges Verhalten hinsichtlich der benötigten Wechselzeit zwischen den beiden Pigmentarten spiegelt sich in den Versuchen mit der polierten Fließkanaloberfläche wider (Abbildung 4-5). Wie bereits bei der korundgestrahlten Oberfläche verläuft der Wechselprozess schneller unter Verwendung des anorganischen Farbbatch ab. Die Ergebnisse der vorgestellten Wechselversuche unter Anwendung eines Farbbatchanteils von 5 Gew.-% sind im Anhang einzusehen.

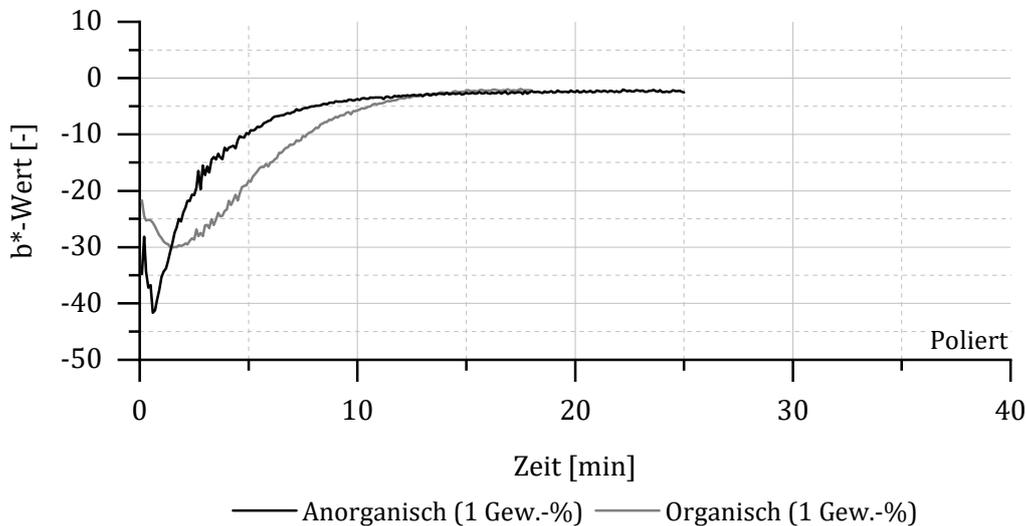


Abbildung 4-5: Einfluss der Pigmentgröße (polierte Oberfläche)

Einfluss der Oberflächenrauheit

Einen detaillierten Einblick in das Randschichtverhalten geben die Versuche unter Verwendung desselben Farbbatches und Gewichtsanteils, wodurch sich der Einfluss der Oberflächenrauheit auf die Verweilzeitcharakteristik abzeichnet. Während bei den vorherigen Versuchen stets eine Analogie zwischen den beiden Farbbatches vorlag, muss zum Stützen der These von Groß ein unterschiedliches Verhalten zwischen den beiden Farbbatches vorliegen.

Unter Verwendung des anorganischen Farbbatches (Abbildung 4-6) zeichnet sich kein Einfluss der Oberflächenrauheit auf den Wechselprozess ab. Dieses Verhalten wird darauf zurückgeführt, dass ein hoher Anteil der Pigmente größer als die Rauheitstäler der beiden Oberflächen ist. Somit unterliegen diese einer kürzeren Verweilzeit in der Randschicht.

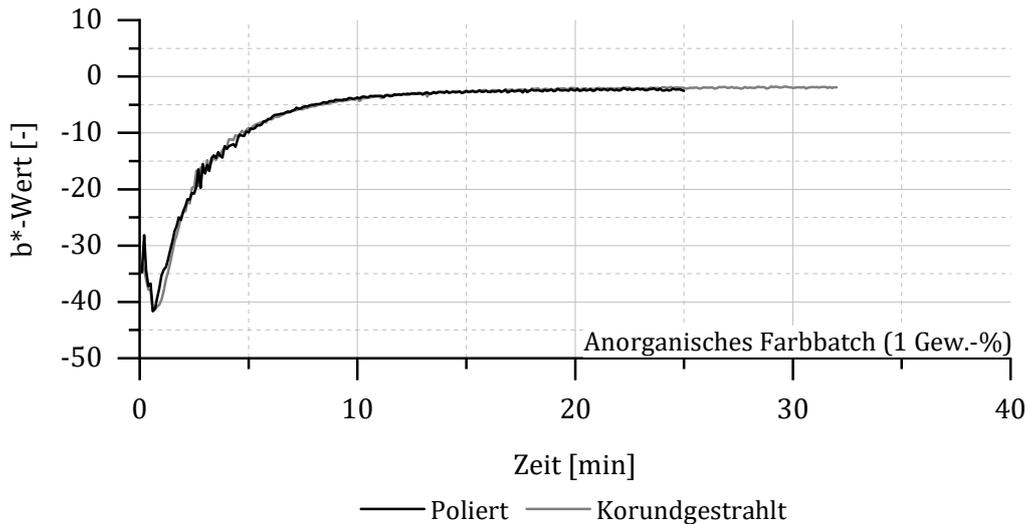


Abbildung 4-6: Einfluss der Fließkanaloberfläche (anorganisches Farbbatch)

Die Vermutung einer Stagnation der Farbpigmente in den Rauheitstälern zeichnet sich bei den Versuchen durch Zugabe des organischen Farbbatches ab. Aufgrund der feineren Farbpigmente ist der Einfluss der Oberflächenrauheit am stärksten ausgeprägt und ersichtlich. Folglich liegt bei der polierten Oberfläche ein im Vergleich zur korundgestrahlten Fließkanaloberfläche schnelleres Wechselverhalten in der Randschicht vor. Dies stützt die These von Groß, dass tiefere Rauheitstäler der korundgestrahlten Oberfläche mehr Farbpigmente beinhalten und diese dort einer längeren Stagnation unterliegen. Wie in Abbildung 4-7 dargestellt, verläuft der Wechselprozess bei einem polierten Fließkanal schneller ab, als beim korundgestrahlten. Eine Darstellung der Ergebnisse bei einem Gewichtsanteil von 5% erfolgt im Anhang dieser Arbeit.

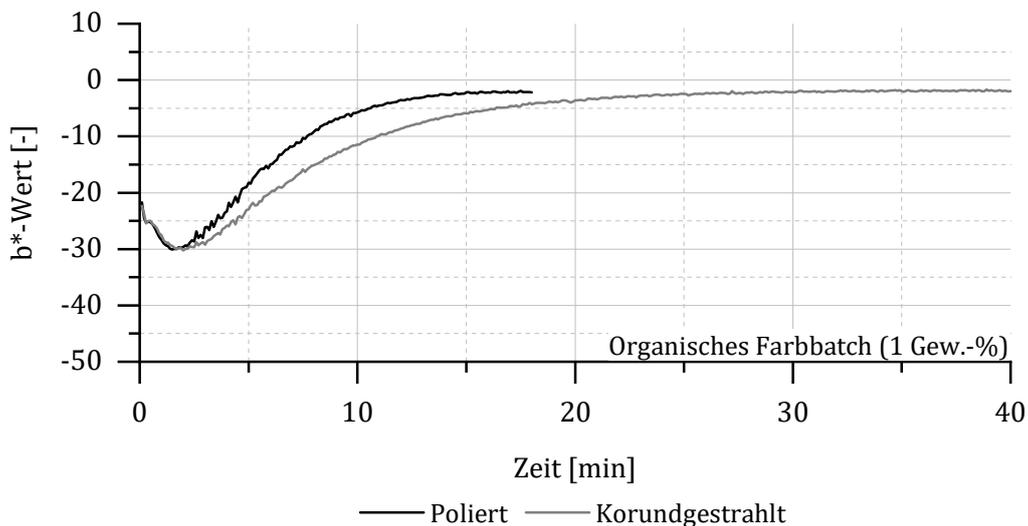


Abbildung 4-7: Einfluss der Fließkanaloberfläche (organisches Farbbatch)

4.1.2 Zwischenfazit - Farbwechselversuche

Entsprechend den vorgestellten Ergebnissen lässt sich die aufgestellte These von Groß stützen, dass mit der Größe des Farbpigmentes bzw. deren Relation zur Oberflächenrauigkeit die Verweilzeit von Farbpartikeln im Randbereich variiert. Die durchgeführten Versuche belegen,

dass unter Zugabe des anorganischen Farbpigmentes, welches im Vergleich zwischen den beiden Farbbatches die größeren Pigmente aufweist, die Wechselzeit unabhängig der beiden betrachteten Fließkanaloberflächen ist und nur durch die Farbbatchkonzentration beeinflusst wird. Dies lässt darauf schließen, dass sich der größte Anteil der Farbpigmente nicht in der Oberflächenstruktur absetzt und keiner Stagnation unterliegt.

Gegensätzlich hierzu zeichnen sich Unterschiede in den Wechselzeiten zwischen der polierten und korundgestrahlten Oberfläche unter Verwendung des organischen Farbbatches ab. Das Wechselverhalten wird hierbei, neben dem Gewichtsanteil, maßgeblich durch die Fließkanaloberfläche beeinflusst. Bedingt durch die Oberflächentopologie des korundgestrahlten Werkzeuges, können sich in den Rauheitstälern gegenüber der polierten Oberfläche mehr Farbpigmente ablagern, welches sich negativ auf die Wechselzeit auswirkt.

Ferner muss von einer alleinigen Betrachtung der Oberflächenrauigkeit als Einflussfaktor und charakterisierender Größe auf die Verweilzeit in der Fließkanalrandschicht abgesehen und die Oberflächentopologie mitberücksichtigt werden. Wie in [Szö14] angeführt, können sich bei gleichem R_z -Wert die Oberflächentopologien stark unterscheiden. Demnach ist das Kollektiv aus Oberflächenrauigkeit und -topologie als Einflussfaktor auf das Wechselverhalten anzusehen.

Für den Verarbeitungsprozess bedeutet dies, dass Fließkanäle geringe Oberflächenrauigkeiten bzw. Oberflächentopologien aufweisen sollten, um eine Stagnation der im Farbbatch enthaltenen Farbpigmenten zu vermeiden. Darüber hinaus sollte nicht nur aus Kostengründen der geringstmögliche Anteil an Farbbatch verwendet werden, welcher die geforderten farblichen Vorgaben des Produktes ermöglichen. Neben diesen aus den Versuchen abgeleiteten Bedingungen für die Oberflächenbearbeitung und Materialzusammensetzungen, sollten ferner Farbwechsel innerhalb einer Kampagne stets von hellen zu dunkleren Farben erfolgen.

4.2 Numerische Berechnung des instationären Randschichtverhaltens

Während bei den praktischen Versuchen qualitativ auf den Wechselvorgang in der Fließkanalrandschicht mittels eines Indikators (Farbverlauf) geschlossen wird, beschreiben analytische Gleichungen nur unzureichend die strömungsmechanischen Gegebenheiten in der Fließkanalrandschicht. Mittels numerischer Berechnungen (engl. **Computational Fluid Dynamics**, CFD) wird die Möglichkeit zur Analyse und Optimierung von Strömungsprozessen in analytisch nicht mehr beschreibbaren Anwendungen gegeben. Diese ermöglichen die Visualisierungen von stationären sowie instationären (transienten) dreidimensionalen Strömungen, bei denen die Folge einer Variation physikalischer Eigenschaften oder geometrischer Änderungen des Fließkanals untersucht werden [Akk15]. Für eine ausführliche Herleitung der zugrunde gelegten numerischen Mathematik sowie der Beschreibung des Ablaufes zur Durchführung von CFD-Simulationen sei auf Grundlagenliteratur [Lec18, LO13, Sch13] verwiesen.

In den Arbeiten von Ketteler, te Heesen sowie Szöke [KH+13, SKW14] wurden bereits Materialwechselprozesse im Makrobereich numerisch berechnet und deren Genauigkeit experimentell nachgewiesen und bestätigt. Somit konnte sowohl das Wechselverhalten als auch die strömungsmechanischen Vorgänge innerhalb von komplexen Werkzeuggeometrien analysiert werden. Abgrenzend zu diesen Berechnungen wird nachfolgend der Farbwechselprozess im Mikrobereich mittels numerischer Berechnungen abgebildet. Fokus dieser Strömungssimulation ist die Untersuchung der strömungsmechanischen Vorgänge unter Berücksichtigung der Oberflächentopologie und verschiedener Pigmentgrößen, mit dem Ziel, die bereits aus den praktischen Versuchen gewonnen Erkenntnisse qualitativ nachzustellen und zu analysieren. Mittels nachfolgend beschriebener Verfahren soll das Verständnis von druckgetriebenen Strömungen im Randschichtbereich ausgebaut und die Visualisierung der dort vorherrschenden strömungsmechanischen Gegebenheiten ermöglicht werden.

Bedingt durch den Einfluss der Oberflächentopologie auf die Strömungssituation in der Grenzschicht des Fließkanals wird eine Mehrphasensimulation vorgenommen, um den Farbwechselprozess numerisch abzubilden. Hierzu wird die Kunststoffschmelze als eine flüssige und die darin befindlichen Farbpartikel als feste Phase definiert.

Es existieren verschiedene mathematische Ansätze, die sich in ihrer Berechnung und Anwendbarkeit teils stark unterscheiden. Durch die Verwendung des CFD-Ansatzes ist das Abbilden von flüssigen (Kunststoffschmelze) sowie festen Phasen (Farbpartikel) möglich. Die Bewegung beider Phasen wird dabei in einem Kontinuum beschrieben, bei dem eine gegenseitige Interaktion zwischen diesen nicht erfolgt und erst durch die **Discrete-Element-Method** (DEM) berücksichtigt wird. Hierbei wird die Partikeltrajektorie explizit berechnet, wodurch die Bewegung einzelner Partikel und gegenseitige Interaktionen beachtet werden [JK+17, KG+09]. Mehrphasensimulationen erfolgen durch Kombination von CFD und DEM, bei dem der Euler-Lagrange-Ansatz genutzt wird [NZ+16].

Bedingt durch die zugrunde gelegte Partikelanzahl resultiert eine zeitaufwendige Berechnung mittels der DEM. Um dem entgegenzuwirken wird das **Discrete-Phase-Model** (DPM) verwendet. Analog zur DEM wird ein translatorisches Kräftegleichgewicht für jeden Partikel aufgestellt. Um die Rechenleistung zu minimieren, wird jedoch nur die Bewegung von „Parcels“ (Pakete) berechnet, welche einem Zusammenschluss von einem bis hin zu hunderten Partikeln entsprechen [JK+17]. Des Weiteren werden, im Unterschied zur DEM, interpartikuläre Kollisionen sowie die Fluidverdrängung aufgrund der Partikel vernachlässigt, was einen gleichbleibenden

Volumenanteil der Flüssigphase zur Folge hat. Mit diesen Annahmen und Vereinfachung wird die DPM auf die vorliegende Mehrphasenströmung angewandt

4.2.1 Randbedingungen der Simulation

Die getroffenen Randbedingungen der Simulationen orientieren sich an jenen der praktischen Wechselversuche. Neben der Oberflächentopologie und der Fließkanalgeometrie des Werkzeuges (Abbildung 4-8), werden die Verarbeitungstemperatur, der Massedurchsatz, das Material sowie verschiedene Partikelgrößen zur Abbildung einer Partikelgrößenverteilung herangezogen. Das Vorgehen zur Berücksichtigung der Oberflächentopologie im Rahmen der numerischen Berechnung unterliegt keinem Standardvorgehen und wird deshalb nachfolgend näher erläutert.

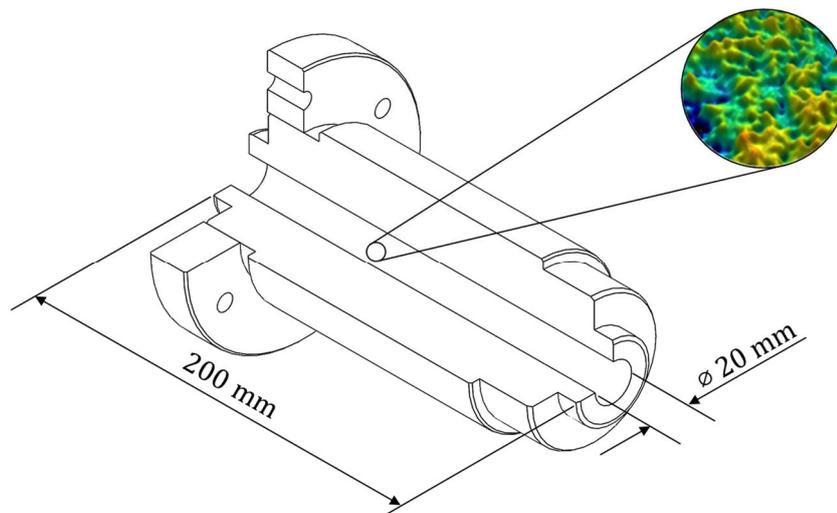


Abbildung 4-8: Schnittdarstellung des Extrusionswerkzeuges

Zur Berücksichtigung des rheologischen Materialverhaltens wird ein Ansatz des von Carreau [Car68] formulierten mathematischen Werkstoffmodells verwendet (Gleichung 4-1), welcher eine gute Übereinstimmung zum real erfassten Stoffverhalten aufweist [Wor96]. Mittels dreier Stoffparameter wird sowohl das newtonsche als auch das strukturviskose Verhalten von Kunststoffschmelzen abgebildet. Der Parameter A korreliert mit der Nullviskosität des Materials, während der Übergang von newtonschen zum strukturviskosem Fließverhalten durch den Parameter B repräsentiert wird. Über den Parameter C wird die Steigung der Viskositätsfunktion im strukturviskosen Bereich berücksichtigt. Die Stoffgrößen zur Beschreibung des Fließverhaltens des zugrunde gelegten Materials Lupolen 2420D sind im Anhang einzusehen. Ferner werden für die Simulationen die Annahme eines inkompressiblen Fluides, sowie isotherme Bedingungen zugrunde gelegt.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{A}{(1 + B \cdot \dot{\gamma})^C}$$

Gleichung 4-1: Viskositäts-Ansatz nach Carreau

Zur prozessnahen Berücksichtigung der Partikelgröße und deren Verteilung innerhalb der numerischen Berechnung werden die reinen Farbpigmente des eingesetzten Farbbatches aus den praktischen Versuchen mittels der dynamischen Lichtstreuung vermessen. Aus der Verteilung der Partikeldurchmesser wird für die Simulation die am häufigsten vorkommenden Partikelgröße von rund 0,5 μm herangezogen. Um ein Einfluss von größeren Partikeln auf das Wechselverhalten

abzuhalten, wird als weiterer Durchmesser $5\ \mu\text{m}$ verwendet. Zudem wird die geometrische Gestalt des Pigments innerhalb der numerischen Berechnung als sphärisch angenommen.

4.2.2 Überführung des Modells vom Makro- in den Mikrobereich

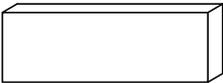
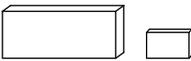
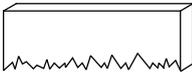
Zur Analyse des Strömungsverhaltens, unter Berücksichtigung der Oberflächentopologie, ist im Bereich der Randschicht eine hohe Dichte des numerischen Rechnetzes notwendig, um eine zufriedenstellende Genauigkeit in den berechneten strömungsmechanischen Größen zu erreichen. Aufgrund des hohen Rechenaufwandes und zeitlicher Restriktionen ist dies im Makrobereich nicht umsetzbar, weshalb nachfolgend Multiskalenmodelle herangezogen werden. Bei der Multiskalenmodellierung wird zwischen Mikro-, Meso-, und Makroebene unterschieden, wobei ein Austausch von Informationen wie bspw. der Strömungsgeschwindigkeit zwischen den einzelnen Ebenen erfolgt. [Gei18] Im Rahmen dieser Arbeit werden Modelle verwendet, welche Skalen im Millimeter- bzw. Mikrometerbereich zugeordnet sind.

Choi und Kim [CK10] stellten eine Methode vor, mit der eine Überführung eines Modells aus dem Makro- in den Mikrobereich erfolgt. Diese Methodik wurde bereits für den Extrusionsprozess in [Szö14] auf einen rechteckigen Fließkanal übertragen, um den Einfluss der Oberflächentopologie auf den Materialaustausch zu analysieren.

Nachfolgend wird diese Verfahrensweise auf den vorliegenden Fall angewandt. Eine detaillierte Beschreibung ist in [BS+18] gegeben und wird daher nachfolgend nur kurz angeführt. Ausgehend vom zylindrischen Fluidvolumen des Rundstrangwerkzeuges (Stufe I) wird eine Vereinfachung der Geometrie (Stufe II) vorgenommen, bei der fortan ein quaderförmiges Fluidvolumen zugrunde gelegt wird. Dieses Vorgehen erschließt den Vorteil einer Verwendung eines strukturierten Rechnetzes sowie einer Reduzierung der aufkommenden Rechenelemente durch eine Verkleinerung des Fluidvolumens, wodurch gegenüber Stufe I eine Minimierung der aufkommenden Rechenzeit bewirkt wird.

Mittels der anschließenden sukzessiven Überführung des Fluidvolumens vom Makro- in den Mikrobereich (Stufe II-IV) wird das Ziel einer exakteren Berechnung des Strömungsprofils im Randbereich verfolgt. Mit jeder Verkleinerung geht eine feinere Diskretisierung des Fluidvolumens einher, wodurch die Berechnungsgenauigkeit in der Randschicht zunimmt. Infolge der vorgenommenen Multiskalenmodellierung wird ausgehend von Stufe II eine Informationsübergabe zur nachfolgenden Stufe vorgenommen. Um die strömungsmechanischen Gegebenheiten in jeder neuen Stufe vorliegen zu haben, wird die unter stationären Bedingungen berechnete Austrittsgeschwindigkeit der vorherigen Stufe als Einlassgeschwindigkeit der nachfolgenden übergeben. Zum Abbilden des Wechselprozesses in der letzten Simulationsstufe (Stufe V), wird eine transiente Berechnung unter Berücksichtigung der Oberflächentopologie, der Farbpartikel sowie den vorherrschenden Strömungsgeschwindigkeiten vorgenommen. Tabelle 9 stellt alle einzelnen Berechnungsstufen sowie den zugrunde gelegten Skalenbereich dar.

Tabelle 9: Überführung des Makromodells in den Mikrobereich

Stationär			Transient
Stufe I	Stufe II	Stufe III-IV	Stufe V
			
[mm]	[mm]	[mm → μm]	[μm]

Wie bereits angeführt ist es mittels der Multiskalenmodellierung möglich, den Einfluss der Oberflächentopologie auf das Strömungsverhalten in der Randschicht zu untersuchen, wozu in Stufe V eine Berücksichtigung der Oberflächenstruktur in der Simulation erfolgt. Es sei angemerkt, dass die, in dieser Stufe zugrunde gelegte, Oberflächentopologien nicht der Oberfläche des jeweiligen Extrusionswerkzeuges entsprechen. Grundlage hierfür bilden aus dem gleichen Werkzeugstahl gefertigten und bearbeitete Proben, die in einem $800 \times 800 \mu\text{m}$ großen Ausschnitt digitalisiert werden und repräsentativ für das Werkzeug anzusehen sind. Die Digitalisierung der Oberflächentopologie erfolgt mittels Laser-Konfokalmikroskopie mit einem Abstand von $6,7 \times 10^{-7} \text{ m}$ zwischen den erfassten Messpunkten. Exemplarisch wird die digitalisierte Topologie der korundgestrahlten Oberfläche in Abbildung 4-9 dargestellt.

Im Rahmen der numerischen Berechnungen wird vom Gesamtbereich der digitalisierten Oberflächenstruktur ein Ausschnitt, ausgehend vom Koordinatenursprung, von $15 \times 15 \mu\text{m}$ herangezogen. Ferner sei angemerkt, dass die korundgestrahlte Oberflächentopologie nicht über das verwendete Rechnetnetz geglättet wird, sondern vielmehr die im Mikrometerbereich vorliegenden Höhenunterschiede durch eine Netzelementgröße von $0,1 \mu\text{m}$ detailliert abgebildet werden.

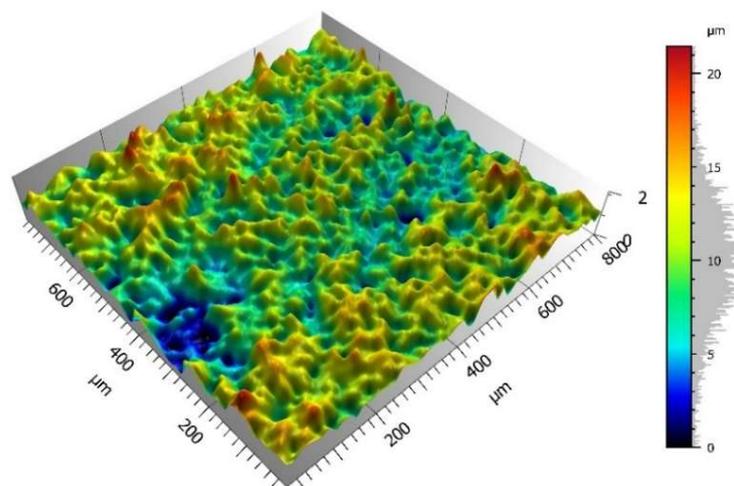


Abbildung 4-9: Digitalisierte Oberflächentopologien (korundgestrahlt)

4.2.3 Vergleich der Simulationsergebnisse

Um die während des Farbwechselprozesses vorherrschenden strömungsmechanischen Gegebenheiten in der Randschicht und die Korrelation zwischen Farbpigmentgröße und Oberflächentopologie abzubilden, werden transiente Mehrphasensimulationen mittels der DPM durchgeführt. Die Ausgangslage bildet das mit Kunststoffschmelze und Farbpartikeln befüllte Fluidvolumen, welches nachfolgend mit partikelfreier Schmelze durchströmt wird und das darin befindliche Material verdrängt. Aufgrund der unbekanntem Anzahl an Farbpartikeln im Farbbatch und deren Verteilung im Extrusionswerkzeug während der Versuchsdurchführung, wird die Randbedingung gesetzt, dass jede Berechnungszelle einen Parcel ($1 \text{ Parcel} \triangleq 1 \text{ Farbpartikel}$) beinhaltet. Somit wird sichergestellt, dass insbesondere die für den Wechselprozess relevante Grenzschicht genügend Partikel in den Berechnungszellen aufweist, um das dort vorherrschende Wechselverhalten abzubilden. Darüber hinaus wird das Verhalten der Farbpartikel in den Experimenten und den Simulationen als vergleichbar angesehen.

Um den abzubildenden Zeitraum bei den numerischen Berechnungen abzuschätzen, bei dem ein vollständiger Austausch des Fluidvolumens vorliegt, wird das Strömungsprofil entlang einer ideal glatten Fließkanaloberfläche betrachtet und die Fließgeschwindigkeit des Farbpartikels mit der Kunststoffschmelze gleichgesetzt. Die geringstmögliche Fließgeschwindigkeit eines Farbpartikels liegt im Abstand des Partikelradius zur Fließkanalwand vor. Somit erschließt sich der theoretische Zeitraum des Wechselvorganges aus dem Quotienten der Fließgeschwindigkeit und der Länge des Fluidvolumens.

Nachfolgend wird der kleinste Partikeldurchmesser ($0,5 \mu\text{m}$), aufgrund der damit einhergehenden geringsten Fließgeschwindigkeit und damit längste Verweilzeit, für die Berechnung herangezogen. Demnach wird ein Zeitraum von rund 22s für ein vollständiges Durchströmen des Fluidvolumens mit einer Länge von $15 \mu\text{m}$ benötigt. Bedingt durch die Oberflächenstruktur und des unbekanntes Einflusses auf die Wechselzeit, wird zum Abbilden des Wechselprozesses der Zeitraum auf 5 Minuten angehoben.

Bedingt durch die zur Vernetzung des Fluidvolumens zugrunde gelegte Anzahl an Elementen, ergeben sich zwischen der korundgestrahlten und polierten Oberfläche Unterschiede in der Menge an Partikeln zu Beginn der Simulation. Ferner sinkt diese bei der Verwendung eines Partikeldurchmessers von $5 \mu\text{m}$ ab, da diese die Zellgröße ($0,1 \mu\text{m}$) eines Netzelementes überschreitet. Demnach unterscheidet sich die Ausgangslage zwischen den einzelnen Simulationen, weshalb nur in qualitativer Hinsicht eine Aussage zur Korrelation zwischen Fließkanaloberfläche und Partikelgröße bezüglich der resultierenden Wechselzeit erfolgt.

Tabelle 10 führt die Anzahl an Knoten/Elementen der beiden Fluidvolumen auf, sowie die Anzahl an Parcels zu Beginn einer jeden Simulation. Des Weiteren wird der Wechselprozess als abgeschlossen angesehen, sofern keine Parcels mehr im Fluidvolumen vorliegen und folglich ein vollständiger Austausch vorliegt.

Tabelle 10: Element- und Knotenanzahl / Anzahl der Parcels im Fluidvolumen

Oberflächentopologie	Elemente / Knoten	Parcelanzahl
Korundgestrahlt	1.065.680/1.105.770	99.998 ($\phi_P 5 \mu\text{m}$)
		1.065.679 ($\phi_P 0,5 \mu\text{m}$)
Poliert	1.025.492/1.063.860	99.999 ($\phi_P 5 \mu\text{m}$)
		1.025.491 ($\phi_P 0,5 \mu\text{m}$)

Mittels der numerischen Berechnungen im Mikrobereich ist eine eindeutige Stagnation der Farbpartikel in der Oberflächentopologie nachweisbar. Wie in Abbildung 4-10 zu einem Zeitpunkt von 300 s unter Berücksichtigung eines Partikeldurchmessers von $0,5 \mu\text{m}$ dargestellt, stagnieren bei der polierten Oberfläche weniger Parcels in den Rauheitstälern als bei der korundgestrahlten. Zudem liegt bei der korundgestrahlten Oberfläche, neben einer generellen vereinzelt Stagnation von Parcels über der Oberflächenstruktur, eine Ansammlung im oberen rechten Bereich des Fluidvolumens vor.

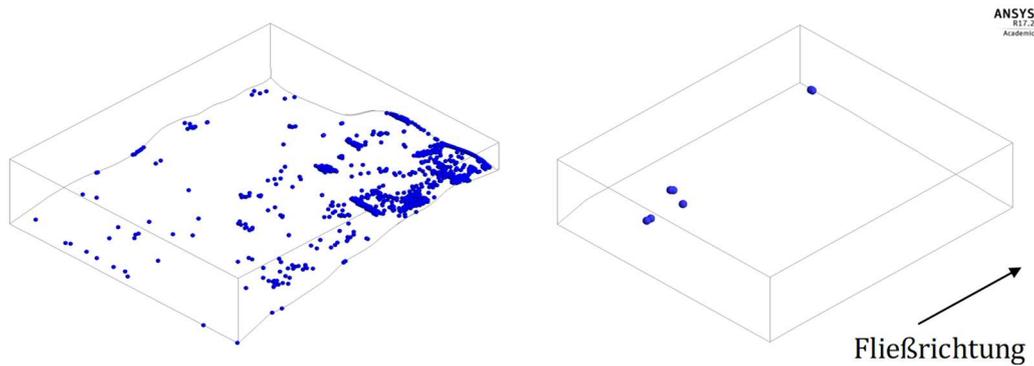


Abbildung 4-10: Stagnation der Parcels nach 300 s (li.: korundgestrahl /re.: poliert)

Wird zur Auswertung der Berechnungsergebnisse, neben der verbliebenden Anzahl an Parcels im Fluidvolumen, die Strömungsgeschwindigkeit herangezogen, wird die Ursache für die Stagnation der Parcels ersichtlich. Im Gegensatz zur laminaren Strömung im Makromodell des Werkzeuges, unterliegt die Fluidströmung im Mikrobereich einem Einfluss der Oberflächenstruktur. Demnach kommt es, wie in Abbildung 4-11 abgebildet, zu einer Änderung der Fließrichtung in Abhängigkeit der Oberflächenstruktur und bewirkt, neben einer höheren Verweilzeit der Parcels in den Rauheitstälern, einen langsameren Austrag in diesem Bereich.

Somit führen die numerischen Berechnungen auf, dass neben der Stagnation der Farbpigmente die Strömungsgeschwindigkeit sowie Fließrichtung durch die Oberflächentopologie des Fließkanals beeinflusst wird.

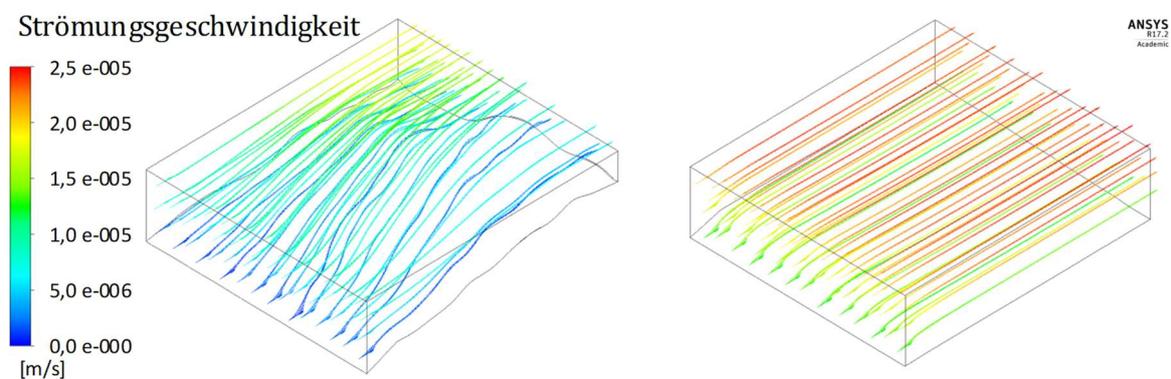


Abbildung 4-11: Strömungsbedingungen nach 300 s (li.: korundgestrahl /re.: poliert)

Zur weiteren Auswertung der Simulationsergebnisse wird die zeitliche Änderung der Parcelanzahl im Fluidvolumen herangezogen, bei dem sich die bereits angeführten Erkenntnisse in Abbildung 4-12 widerspiegeln. Wie quantitativ aus dem Diagramm entnommen werden kann, erfolgt der Wechselprozess, bei gleichbleibendem Parceldurchmesser, unter Verwendung der polierten Oberfläche, stets schneller als bei der korundgestrahlten. Demnach belegen die numerischen Berechnungen qualitativ den bereits experimentell gewonnenen Erkenntnisstand, dass abhängig von der Oberflächentopologie die Verweilzeit der Farbpigmente in den Rauheitstälern beeinflusst wird und folglich die Randschicht den Wechselprozess dominiert.

Einen Einfluss der unterschiedlichen Partikeldurchmesser auf den Wechselprozess durch abweichende Verweilzeiten in den Oberflächenstrukturen wird innerhalb der numerischen Berechnungen nicht ersichtlich. Demzufolge liegt, bei gleichbleibender Oberflächentopologie, ein gleiches Wechselverhalten zwischen den beiden betrachteten Parceldurchmessern vor. Die ersichtlichen Unterschiede sind auf die zu Beginn unterschiedliche Anzahl und dem schnelleren

Austrag der größeren Parcels aus dem Fluidvolumen zurückzuführen. Darüber hinaus verbleiben bei allen Simulationen welche im Fluidvolumen, wodurch ein vollständiges Verdrängen und das daran geknüpfte Kriterium eines abgeschlossenen Wechselprozesses nicht erfüllt wird. Sowohl bei der korundgestrahlten als auch polierten Oberfläche ist ein konvergierendes Verhalten und ein damit verbundenes Stagnieren der Parcels im Fluidvolumen zu erkennen.

Auf diesen Erkenntnissen aufbauend, wird die Simulationszeit für die korundgestrahlte und polierte Oberfläche für eine Parcelgröße von $0,5 \mu\text{m}$ auf 30 Minuten angehoben. Es wird somit geprüft, inwiefern ein weiterer Austrag der Parcels aus dem Fluidvolumen erfolgt oder die sich abzeichnende Stagnation bestehen bleibt. Wie es sich bereits in den vorherigen Simulationen abzeichnete, findet im erweiterten Zeitraum kein signifikanter Austrag der Parcels statt, weshalb auf eine weitere Anhebung des betrachteten Zeitraumes für einen Parceledurchmesser von $5 \mu\text{m}$ verzichtet wird. Es ist folglich mit einem analogen Verhalten zwischen den beiden Größen zu rechnen.

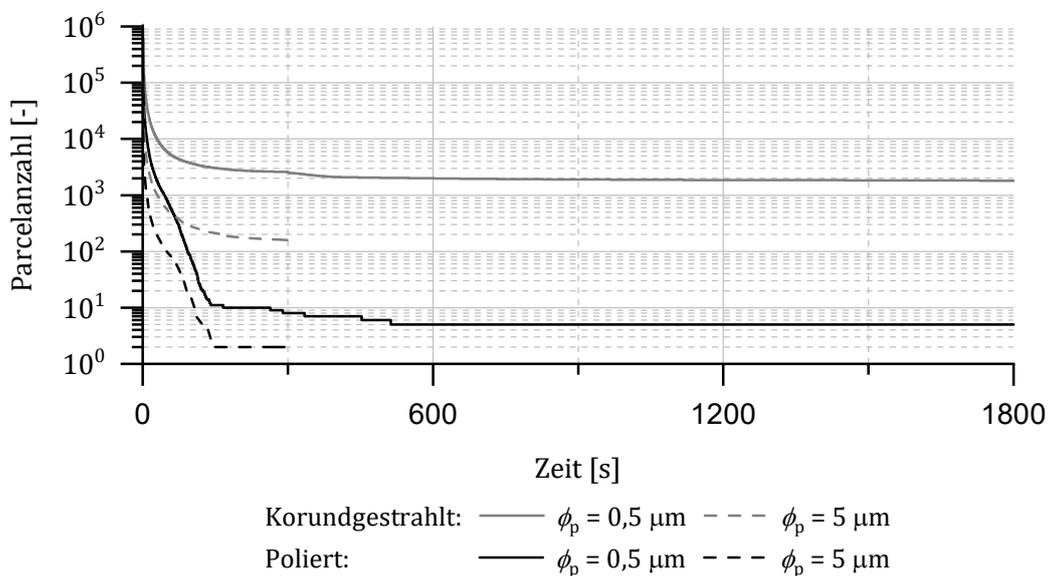


Abbildung 4-12: Anzahl an verbliebenen Parcels im Fluidvolumen (300 s/1800 s)

Trotz der Analogie des betrachteten Zeitraums von 30 Minuten zwischen den numerischen Berechnungen und denen der praktischen Untersuchungen (5 Gew.-% anorganisches Farbbatch), darf eine qualitative Gleichsetzung der Ergebnisse nicht erfolgen. Bei der experimentellen Nachstellung des Einflusses der Oberflächentopologie auf den Wechselprozess referenziert sich die benötigte Wechselzeit auf eine Versuchsstrecke von 200 mm, während für die numerische Berechnung ein quadratischer Fließkanalausschnitt von $15 \mu\text{m}$ herangezogen wird. Würde die resultierende Wechselzeit der numerischen Berechnung auf die Gesamtlänge des realen Werkzeugs extrapoliert werden, übertrifft dies deutlich die beobachtete Wechselzeit.

Eine Annahme, dass der Wechselprozess erst nach einem vollständigen Austreten aller Parcels aus dem Fluidvolumen als abgeschlossen gilt, kann auch experimentell nicht belegt und bewiesen werden. Das in der Praxis herangezogene Kriterium zum Nachweis vorhandener Farbpigmente bezieht sich auf eine visuell detektierbare Verfärbung des Extrudates. Ein Öffnen des Rundstrangwerkzeuges nach vorausgegangenem Abkühlen auf Raumtemperatur zeigte eine erkennbare Verfärbung in der Randschicht des Kunststoffes [Nie06]. Dies lässt darauf schließen,

dass sich in der Oberflächenstruktur des Fließkanals Farbpigmente befinden, welche aufgrund der strömungsmechanischen Gegebenheiten nicht aus dieser verdrängt werden.

Entsprechend dieser Erkenntnis muss bei den Ergebnissen der numerischen Berechnungen davon ausgegangen werden, dass die Annahme eines vollständig abgeschlossenen Wechsels bei dem keine Parcels mehr im Fluidvolumen vorliegen nicht der Realität entsprechen. Demzufolge korreliert die numerische Berechnung mit der Erfahrung aus der Praxis, bei dem ein Vorhandensein von Farbpartikeln in der Randschicht, trotz über die Farberfassung detektierten abgeschlossenen Wechsel, vorliegt. Dies stützt sowohl die Ergebnisse der Simulation als auch die These von Groß, dass Farbpigmente in der Oberflächentopologie stagnieren.

4.2.4 Zwischenfazit – numerische Berechnung des Wechselprozesses

Gemäß den vorgestellten Simulationen und der hierzu angewandten Methode zur Überführung des Fluidvolumens vom Makro- in den Mikrobereich, werden die strömungsmechanischen Vorgänge in der Randschicht und insbesondere die Stagnation von Farbpigmenten in der Grenzfläche abbildbar. Die Ergebnisse entsprechen qualitativ jenen der praktischen Versuche und bestätigen die im Rahmen dessen nachgegangenen Erklärungshypothesen von Groß. Demnach erfolgt die Stagnation der Farbpartikel abhängig von der Oberflächentopologie bzw. -rauigkeit. Eine explizite Korrelation zwischen Pigmentgröße und Oberflächenrauigkeit kann nur qualitativ mittels der numerischen Berechnung über den schnelleren Austrag der Parcels nachgewiesen werden.

Die vorliegenden Abweichungen in den Wechselzeiten zwischen den numerischen Berechnungen und den Experimenten sind auf die getroffenen Annahmen und Randbedingungen zurückzuführen. Physikalische Wechselwirkungen zwischen Fließkanaloberfläche und Farbpartikel werden im Rahmen der Simulationen vernachlässigt. Ferner ist die geometrische Gestalt des Pigments in den numerischen Berechnungen als ideal sphärisch angenommen, wobei geometrische Abweichungen des Realfalls nicht berücksichtigt werden. Diese können bedingt durch ihre Gestalt mechanische Bindungen mit der Oberflächentopologie eingehen, wodurch ein weiterer Einfluss auf die Wechselzeit resultiert. Zudem unterliegen die im Farbbatch enthaltenen Farbpigmente einer Größenverteilung, bei der die jeweilige Pigmentgröße einen Einfluss auf das Wechselverhalten hat. Im Rahmen der Simulationen wird jedoch stets eine homogene Verteilung angenommen.

Gemäß den vorgestellten Ergebnissen ist es folglich valide, die Einflussnahme der Oberflächentopologie auf den Wechselprozess mittels numerischer Berechnungen abzubilden und zu untersuchen.

5 Prozessbezogene Diskussion

Während in den vorangegangenen Kapiteln sowohl eine ausführliche Darstellung des thermorheologischen Materialverhaltens und dessen Erfassung sowie der Korrelation zwischen Farbpigmentgröße und Oberflächenrauheit auf die Wechselzeit erfolgte, werden nachfolgend die gewonnenen Erkenntnisse in den Kontext des Verarbeitungsprozesses gestellt und daraus ableitbare Verbesserungspotenziale diskutiert. Im Fokus dieser Diskussion steht das Materialverhalten in der Fließkanalrandschicht von druckgetriebenen Strömungen.

Der Einfluss auf den Verarbeitungsprozess ist unter anderem von den folgenden komplexen Gegebenheiten abhängig.

- **Fließkanaloberfläche**
 - *Oberflächentopologie/ Oberflächenrauigkeit*
 - *Katalytische Wirkung*
 - *Wärmeleitfähigkeit*

- **Strömungsmechanische Gegebenheiten**
 - *Fließgeschwindigkeit*
 - *Fließrichtung*

- **Viskosität**

Die angeführten Gliederungspunkte sind keine exklusiven und voneinander getrennten Einflussgrößen auf den Extrusionsprozess, vielmehr unterliegen diese einer komplexen Wechselwirkung und nehmen gegenseitigen Einfluss aufeinander. Sie sollen nachfolgend einhergehender erläutert werden.

5.1 Fließkanaloberfläche

Gestützt auf die vorgestellten Untersuchungen in den vorherigen Kapiteln müssen für eine Optimierung der schmelzeführenden Bereiche verschiedene Aspekte berücksichtigt werden. Bedingt durch eine Grenzflächeninteraktion zwischen der Fließkanaloberfläche und der Kunststoffschmelze wird das zeitabhängige thermo-rheologische Verhalten beeinflusst. Die numerischen Berechnungen zeigen zudem auf, dass abhängig von der Oberflächentopologie die strömungsmechanischen Gegebenheiten variieren, wodurch der Austrag des in der Randschicht befindlichen Materials und die damit einhergehende Verweilzeit dominiert wird. Somit resultiert der potenzierte Einfluss der Fließkanaloberfläche auf den Extrusionsprozess sowohl aus der strömungsmechanischen Situation in der Randschicht als auch aus dem rheologischen Materialverhalten des dort befindlichen Materials.

Darüber hinaus wird die hohe Wechselzeit bei Farb- und Materialwechselprozessen mit einem Anhaften des Materials an den metallischen Fließkanaloberflächen begründet [Bal03]. Um die Effizienz des Wechselprozesses zu steigern, ist demnach eine Adhäsion des Materials an der Oberfläche durch eine möglichst hohe Oberflächengüte zu minimieren bzw. zu unterbinden. Diese zeichnet sich durch eine geringe Oberflächenrauigkeit bzw. einer Oberflächentopologie aus, welche eine Stagnation des in der Grenzschicht vorhandenen Materials entgegenwirkt und die strömungsmechanischen Gegebenheiten positiv beeinflusst. Untersuchungen von Szöke [Szö14] zeigen hierzu auf, dass die Oberflächentopologie selbst einen Einfluss auf das Wechselverhalten in der Randschicht nimmt. Es ist daher davon auszugehen, dass bei einer selbigen Oberflächenrauigkeit aber unterschiedlicher Oberflächentopologie ein abweichendes Wechselverhalten vorliegen würde. Eine alleinige Charakterisierung der Oberflächengüte durch einen zweidimensionalen Rauheitskennwerten ist demnach nicht ausreichend.

Der Einfluss der Oberflächenrauigkeit wird anhand der durchgeführten Farbwechselversuche ersichtlich und ist ferner, auf Materialwechselprozesse zu übertragen. Abhängig von der Rautiefe hat das Material inklusive der Farbpigmente bei der Verwendung von Farbbatches die Möglichkeit, in den Rauheitstätern der Oberflächenstruktur zu stagnieren.

Neben der Abhängigkeit der Haftungsneigung nimmt mit ansteigender Rauigkeit die Wahrscheinlichkeit von Grenzflächenreaktionen zu [Bal03]. Untersuchungen hierzu zeigen, dass eine chemische Wechselwirkung zwischen der metallischen Oberfläche und der Kunststoffschmelze (materialspezifischer molekularer Aufbau + Additive usw.) anzunehmen ist und ein Anhaften der Schmelze auf dieser fördert [SG+15].

Dies kann als Indiz für die Beobachtungen angesehen werden, bei dem glatte Oberflächen eine geringere Oberfläche für Reaktionen zur Verfügung stellen als raue und somit schnellere Wechselprozesse zulassen.

Bedingt durch das Anhaften der Schmelze an der Fließkanaloberfläche werden katalytisch induziert Alterungsprozesse begünstigt. Ein kontroverses Verhalten hinsichtlich der katalytischen Wirkung sowie der Adhäsion mit der Kunststoffschmelze wird nachfolgend anhand der Chromoxid-Beschichtung dargelegt. Diese gilt als inert, weist jedoch wie andere keramische Oberflächen ein stärkeres Potenzial zum Anhaften der Schmelze auf [Bal03]. Dementsprechend steht die inerte Wirkung der Oberfläche konträr dem adhäsiven Verhalten während des Extrusionsprozesses gegenüber. Molekulare Änderungen werden folglich durch längere Verweilzeit sowie, die in diesem Zeitraum wirkenden, mechanischen und thermischen Gegebenheiten gefördert.

Neben dem katalytischen Verhalten oder bspw. dem Verschleißschutz beeinflusst die vom eingesetzten Stahl bzw. der Beschichtung abhängige Wärmeleitfähigkeit den Alterungsprozess in der Fließkanalrandschicht. Wie die rheologischen Untersuchungen darlegen, bedingen höhere Temperaturen eine schnellere Reaktionskinetik. Aufgrund der dissipativen Schererwärmung in der Fließkanalrandschicht ist daher eine effizientere Wärmeübertragung zum Abführen der entstehenden Wärme notwendig. Als Beispiel hierzu sei ein Vergleich der Wärmeleitfähigkeit zwischen einem hochlegierten Stahl zur Verbesserung des Verschleißschutzes (15-20 W/mK) und einem konventionellen Vergütungsstahl (35-40 W/mK) angeführt. Demnach wird durch die Verwendung des hochlegierten Stahls die Verschleißbeständigkeit erhöht, zeitgleich jedoch die Bildung von Belägen aufgrund der höheren Temperatur infolge der geringeren Wärmeleitfähigkeit begünstigt [Bal03]. Diese Erkenntnis ist auf Beschichtungen, welche eine dünne Passivschicht ausbilden, zu übertragen.

Wie die verschiedenen Aspekte zeigen, liegt eine komplexe Wechselwirkung zwischen den Faktoren des Verschleißschutzes, der Wärmeleitfähigkeit, der katalytischen Wirkung sowie des Verhaltens während des Extrusionsprozesses vor. Eine allgemeingültige Lösung hinsichtlich der einzusetzenden Beschichtungen bzw. des Stahls, welche alle Aspekte gleichermaßen berücksichtigt, ist nicht gegeben. Demnach muss für jeden Anwendungsfall ein Kompromiss gefunden werden. Es ist jedoch hervorzuheben, dass eine einfache Betrachtung eines einzelnen Aspekts nur schwierig möglich ist.

5.2 Strömungsmechanische Gegebenheiten

Über die grundlegende konstruktive Gestaltung von Fließkanälen wird bereits Einfluss auf die strömungsmechanischen Gegebenheiten während des Extrusionsprozesses genommen. Hierzu werden bei der numerisch gestützten Auslegung von Extrusionswerkzeug unter zur Hilfenahme skalarer Qualitätskriterien eine Bewertung der Werkzeuggeometrie im Makrobereich vorgenommen. Neben der Fließkanalgeometrie sowie der Massestromverteilung am Austritt des Werkzeuges, stellt die Vermeidung von Stagnationsbereichen ein weiteres Kriterium zur Verbesserung dar [Hee15, Sau11].

Bei einer idealisierten Betrachtung von Strömungen in Fließkanälen wird allgemein Wandhaftung angenommen. Diese würde dazu führen, dass in der Grenzfläche eine Materialschicht an der Fließkanaloberfläche existiert, die einer zeitlich unendlich langen Stagnation unterliegt.

Experimente mit hochmolekularen Polydimethylsiloxan (PDMS) zeigen auf, dass eine für newtonsche Fluide geltende Annahme von Wandhaftung bei viskoelastischen Fluiden, unter die Kunststoffe fallen, keinen allgemeingültigen Bestand hat. Demnach tritt abhängig vom Molekulargewicht und der vorherrschenden Schergeschwindigkeit ein Fließen an der Wand auf. [LH+97, MHL93, MM+94]. Szöke [Szö14] wies bei durchgeführten Farb- und Materialwechsel nach, dass bei Versuchsbedingungen unterhalb einer kritischen Schubspannung (siehe [KDM11]) und damit nicht auftretenden Wandgleiteteffekten, finite Geschwindigkeit an der Fließkanalwand existieren, die eine idealisierte Annahme einer Wandgeschwindigkeit von Null im realen Extrusionsprozess nicht zulässt.

Detailuntersuchungen von Esperidião [Esp03] zu Strömungsvorgängen in Randschichten weisen anhand eines modifizierten Polyethylens ein kohäsives Versagen nach, bei dem abhängig von der Wandschubspannung eine unbewegte Schicht von 12-17 nm über das abgeschwächte Totalreflexionsverfahren (ATR-Infrarotspektroskopie) nachgewiesen wurde. Untersuchungen hinsichtlich des Haftverhaltens von Kunststoffen auf metallischen Oberflächen zeigen ferner, dass zumeist ein dünner Belag von 12-17 nm auf diesen nach dem Versuch vorlagen [SG+15], wodurch die Beobachtungen von Esperidião gestützt werden. Daraus folgt, dass diese unbewegte Schicht einer Stagnation unter thermisch-mechanischen Belastungen wiederfährt und diese zwangsläufig zu einer Belagbildung auf der metallischen Oberfläche führt.

Eine solche stagnierende dünne Schmelzeschicht in der Fließkanalrandschicht ist ebenso in praktischen Farbwechselversuchen zu erkennen. Auch wenn zum Ende der Versuchsdurchführung keine Verfärbung des Extrudates mehr zu detektieren ist, kann nach dem Auskühlen der Schmelze im eingesetzten Rundstrangwerkzeug und einem daran folgenden Öffnen desgleichen, eine blaue Verfärbung in der äußersten Schicht des erstarrten Schmelzestranges beobachtet werden. Dies bestätigt die Beobachtung, dass im Extrusionsprozess eine dünne, stagnierende Schicht im Randbereich vorliegen muss, innerhalb derer sich noch Farbpigmente befinden, welche während des Wechselprozesses nicht aus der Oberflächentopologie verdrängt werden.

Ein solches Verhalten ist ebenfalls in den Ergebnissen der numerischen Berechnungen zu erkennen. Insbesondere bei der Verwendung der korundgestrahlten Oberfläche zeichnet sich eine Stagnation der Farbpigmente in der Oberflächenstruktur ab. Diese resultiert, wie bereits angeführt, aus der Oberflächenstruktur selbst als auch aus den strömungsmechanischen Gegebenheiten.

Hinsichtlich einer strömungsmechanischen Optimierung des Wechselprozesses gibt es keine allgemeingültige Aussage eines Schubspannungswertes, der die Wechselzeit positiv beeinflusst.

Aus der Praxis ist es bekannt, dass hohe Wandschubspannungen kurze Wechselprozesse ermöglichen. Diese werden durch enge Fließkanäle bewirkt, führen jedoch zeitgleich zu einem Anstieg des Gegendruckes sowie der Schmelztemperatur durch eine dissipative Schererwärmung. Besonders die Temperatureinwirkung führt zu Ablagerungen der Fließkanaloberfläche durch thermisch induzierte Alterungsprozesse. Somit zeigt sich, dass eine generelle Vermeidung von Stagnationsbereichen in schmelzeführenden Bereichen unterbunden werden sollten. Zudem sind enge Fließkanäle, in Folge einer Förderung von thermisch getriebenen Alterungsprozessen durch die Steigerung der dissipativ eingebrachten Schererwärmung, zu vermeiden.

Neben dem wirkenden thermischen und mechanischen Belastungskollektiv begünstigen die strömungsmechanischen Gegebenheiten die Materialalterungsprozesse infolge der resultierenden Verweilzeiten. Wie die vorgenommenen numerischen Berechnungen im Mikrobereich dieser Arbeit aufzeigen, wird die Fließgeschwindigkeit und -richtung signifikant von der Oberflächenstruktur beeinflusst. Die Annahme einer gerichteten laminaren Strömung aus dem Makro- im Mikrobereich ist somit nicht annehmbar. Dies stellt nochmals die bereits hervorgehobene Notwendigkeit einer hohen Oberflächengüte heraus, um die Einflussnahme der Oberflächenstruktur auf die Strömungsbedingungen in der Randschicht zu minimieren. Diese führt zu einer gerichteten Strömung im Mikrobereich und unterstützt ein Austragen des dort befindlichen Materials.

5.3 Viskosität

Der eintretende Alterungsprozess, welcher zu einer Änderung der Fließeigenschaften und damit einhergehende Viskositätsänderungen führt, resultiert aus dem Einfluss der metallischen Fließkanaloberfläche, sowie die darüber beeinflusste strömungsmechanische Situation. Bedingt durch katalytische Effekte, ausgehend von der Beschichtung bzw. der metallischen Fließkanaloberfläche, werden materialspezifische Alterungsprozesse begünstigt. Ferner resultieren aus den strömungsmechanischen Gegebenheiten die Verweilzeiten des Materials im System sowie die in dieser Zeit wirkenden thermisch-mechanischen Beanspruchungen.

Zur Analyse des erfassten Materialverhaltens auf den Verarbeitungsprozess muss daher eine differenzierte Betrachtung der Viskosität erfolgen (Abbildung 5-1). Während im Schergeschwindigkeitsbereich $\dot{\gamma}_I$ die auftretende Scherung in der Fließkanalrandschicht unterhalb derer im Extruder sowie Werkzeug liegt, deckt der zweite Bereich $\dot{\gamma}_{II}$ das Spektrum an Schergeschwindigkeiten ab, die beim Durchlaufen des Verarbeitungsprozesses auf die Schmelze im Randbereich wirken.

Ferner liegen Viskositäten nahe der Nullviskosität (Bereich $\dot{\gamma}_I$) während des Extrusionsprozesses lediglich in der mittleren Strömung im Fließkanal vor, wodurch keine Relevanz für das Randschichtverhalten besteht. Viel mehr sind diese Änderungen bedeutsamer in der Blasfolienextrusion, beim Blasformen oder Thermoformen. Dies ist damit zu begründen, dass bei diesen Verarbeitungsprozessen eine Dehnbeanspruchung des Materials vorliegt [Kur99]. Für eine Analyse des Materialverhaltens im Randschichtbereich ist es daher notwendig, eine Auswertung der Viskosität im Bereich $\dot{\gamma}_{II}$ vorzunehmen. Abhängig eines molekularen Aufbau- respektive eines eintretenden Abbauverhaltens wird ein Einfluss auf das Wechselverhalten genommen. Dies belegen die bereits in Abschnitt 3.4 aufgeführten Ergebnisse.

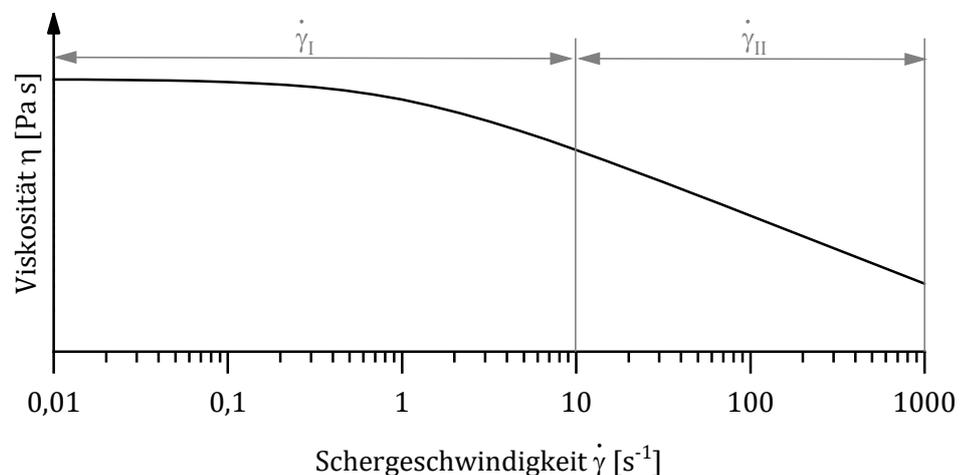


Abbildung 5-1: Einteilung der Schergeschwindigkeit auf das Randschichtverhalten

Während des Extrusionsprozesses liegt ein lokaler fortdauernder instationärer Wechselprozess in der Randschicht vor. Werden hierzu exemplarisch die Versuche aus Abschnitt 4.1 unter Verwendung des anorganischen Farbbatches herangezogen, dauert ein vollständiger Austausch des Materials in der Fließkanalrandschicht des Rundstrangwerkzeuges 30 Minuten. Übertragen auf einen kontinuierlichen Herstellungsprozess mit diesem Werkzeug findet in einem 30-minütigen Zyklus ein kontinuierlicher Austausch des Materials in der Fließkanalrandschicht statt. Wie die thermo-rheologischen Untersuchungen jedoch zeigen, weisen thermoplastische Kunststoffe eine Abhängigkeit von der Scherung, Temperatur und Zeit auf. Strukturelle

Änderungen die hieraus Folgen nehmen folglich einen direkten Einfluss auf den stetig stattfindenden Wechselprozess in der Randschicht. Durch eine zeitabhängige Viskositätsänderung verschiebt sich das Viskositätsniveau zwischen dem in der Randschicht stagnierenden Material und dem weniger gealtertem Material in der Hauptströmung. Während ein Abbau des Materials in der Randschicht den Wechselprozess positiv beeinflusst, führt ein Anstieg zu längeren Wechselzeit. Dem liegt zugrunde, dass der Wechselprozess schneller verläuft, wenn ein Material mit höherem Viskositätsniveau eines mit niedrigerem verdrängt [Szö14]. Neben der Einflussnahme auf den Wechselprozess wird die Bildung von Belägen begünstigt, die sich in Form von Stippen ablösen und damit zu einer Minderung der Produktqualität bzw. zu einem gänzlichen Ausschuss des Produktes führen können.

Neben dem Einfluss der Materialalterung auf den stetig stattfindenden Wechselprozess nimmt die Viskositätsänderung ferner einen Einfluss auf die thermischen Gegebenheiten in der Fließkanalrandschicht. Wie die thermo-rheologischen Materialcharakterisierungen aufzeigen, beeinflusst neben der Zeit, die Temperatur die Reaktionskinetik des ablaufenden Alterungsprozesses. Bedingt durch den Viskositätsanstieg nimmt trotz gleichbleibender Prozesstemperatur die volumenspezifische Dissipationsleistung P_{Diss} (Gleichung 5-1) zu, wodurch ein vermehrter Anstieg der Temperatur in der Randschicht resultiert.

$$P_{\text{Diss}} = \tau \cdot \dot{\gamma} = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}^2$$

Gleichung 5-1: Volumenspezifische Dissipationsleistung

Gemäß dessen bewirkt ein zeitlicher Anstieg der Viskosität eine Zunahme der Schererwärmung, wodurch eine thermisch bedingte Beschleunigung der Reaktionskinetik bewirkt wird. Somit verstärkt der Alterungsprozess sich selbst infolge einer Temperaturerhöhung in der Randschicht. Des Weiteren führen lokale in diesem Bereich auftretende Überhitzungen zu einer Degradation des Materials [SR80]. Neben den zeitlichen und thermischen Gegebenheiten darf eine katalytische Wirkung der metallischen Fließkanaloberfläche als weiterer Einflussfaktor nicht vernachlässigt werden. Wie die Messungen am Rotationsrheometer belegen, unterliegt dieser Effekt einer Abhängigkeit von der Temperatur. Mit ansteigender Temperatur überwiegt demnach der thermische den katalytischen Einfluss.

Während die thermischen Gegebenheiten in der Randschicht sich über der Prozesszeit durch eine Selbstoptimierung einstellt, muss abhängig vom dominierenden Alterungsprozess die Temperaturführung der Heizzonen bedacht werden. Demnach darf bei aufbauenden Materialien keine Erhöhung der Prozesstemperatur bei Wechselprozessen erfolgen. Ein Anheben der Prozesstemperatur würde zu einem globalen Absenken des Viskositätsniveaus des in der Anlage befindlichen Materials führen, zeitgleich jedoch die Reaktionskinetik des Aufbauprozesses beschleunigen. Dies würde bedeuten, dass das Material gegenläufig zur Annahme der höheren Temperatur keine Reduzierung der Viskosität in der Randschicht zur Folge hat, sondern einen beschleunigten Anstieg dieser bewirkt. Lediglich bei Materialien mit Abbauprozessen oder stabilen Verhalten würde eine erhöhte Temperatur sich positiv auf den Wechselprozess in der Randschicht auswirken und als ein probates Mittel zur schnelleren Durchführung von Wechselprozessen dienen. Es muss lediglich in diesem Fall beachtet werden, dass die Viskosität des neu zu verarbeitendem Material oberhalb des in der Anlage befindlichen ist.

Beim Durchlaufen des Materials durch die Extrusionsanlage, unterliegt die Kunststoffschmelze einem mechanischen Belastungskollektiv. Aufgrund des großen Potenzials der High-Speed-Extrusion zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit des Verarbeitungsprozesses, wurde in der

Vergangenheit insbesondere in diesem Zusammenhang ein mechanisch induzierter Alterungsprozess, welcher mit einem Kettenabbau einhergeht, untersucht. Die Nachfolgenden Ergebnisse beziehen sich daher nicht auf druckgetriebene Strömungen, sondern auf den Verarbeitungsprozess innerhalb eines Extruders.

Aus verschiedenen Arbeiten geht hervor, dass neben der Scherung die Temperatur sowie die Verweilzeit ausschlaggebend für die Degradation des Materials sind. Capone et al. [CL+07] führt hierzu an, dass durch höhere Schneckendrehzahlen der Degradation, durch die abnehmende Verweilzeit, entgegengewirkt wird. Selbige Ergebnisse werden von Pohl [PP06] beobachtet. Littek et al. [LS+12] zeigen für ein Polypropylen (PP) auf, dass der zeitliche Einfluss der Schergeschwindigkeit einen Einfluss auf den mechanisch induzierten Abbauprozess nimmt. Kurze Belastungsdauern mit hohen Schergeschwindigkeiten führen zu geringeren Effekten als längere Zeiten unter niedrigeren Schergeschwindigkeiten. Demnach ist für den Alterungsprozess die thermische Beanspruchung von bedeutsamerer Relevanz und als signifikanten Einfluss, auf einen mechanisch bedingten Alterungsprozess anzusehen [PP06].

Wie die angeführten Untersuchungen zeigen, ist die Einflussnahme der Schergeschwindigkeit auf die Materialalterung nicht eindeutig, was die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Messungen bestätigen. Wie beispielsweise die Messungen mittels des Extrustabs zeigen, ist die mechanisch induzierte Alterung materialspezifisch. Während beide Polyethylentypen ein über die untersuchte Bandbreite an Schergeschwindigkeiten gleichbleibendes Verhalten aufzeigen, nimmt die Schergeschwindigkeit sowohl beim EVOH als auch beim PA 6 einen Einfluss auf den Alterungsprozess. Dies bestätigt die Erkenntnisse der angeführten Untersuchungen von Capone et al., Pohl und Littek, die keinen allgemeingültigen Ansatz zur Erfassung des mechanischen Belastungseinflusses ermitteln konnten. Es ist daher von Relevanz materialspezifisch zu prüfen, inwiefern eine Degradation des Materials mit steigender Schergeschwindigkeit korreliert. Eine explizite Aussage ist somit nicht möglich, zeigt jedoch den Bedarf weiterer detaillierter Untersuchungen zu dieser Thematik auf.

6 Fazit und Ausblick

Ein Potenzial zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit des Extrusionsprozesses gewährt der Ausbau des Prozessverständnisses, welches das thermo-rheologische als auch das in Kontakt zur Fließkanalwand stehende Materialverhalten der Kunststoffschmelze umfasst. Dieses Verhalten ist Produkt bzw. Verarbeitungsprozess unabhängig und ist demnach einer tiefgehenden Betrachtung zu widmen. Der generierte Wissensstand wird auf die Prozessführung sowie zur Verbesserung der Verfahrenstechnik angewandt, wodurch dynamische und instationäre Wechselprozesse effizienter durchgeführt werden können. Materielle und energetische Verluste werden folglich minimiert sowie durch die Reduzierung von Ausschussware umweltrelevante Aspekte berücksichtigt.

Die im Extrusionsprozess aufkommenden Einflüsse und deren Auswirkung auf das rheologische Materialverhalten werden auf die Faktoren *Scherung*, *Temperatur* und *Zeit* heruntergebrochen und mittels verschiedenen Messverfahrens nachgestellt. Ferner werden verschiedenartige Interaktionen zwischen der Kunststoffschmelze und der Fließkanaloberfläche untersucht. Im Fokus der Grenzflächeninteraktion steht das infolge einer katalytischen Wirkung beeinflusste rheologische Verhalten als auch die strömungsmechanischen Gegebenheiten unter Berücksichtigung der Oberflächenstruktur.

Abhängig vom verwendeten Messverfahren zur Charakterisierung des rheologischen Verhaltens wird ein ungleicher Einblick in den strukturellen Aufbau des Materials gewonnen. Wie die thermo-rheologischen Materialcharakterisierungen darlegen, sind verschiedene Messmethoden mit unterschiedlichen Messverfahren für eine vollständige Beschreibung der materialspezifischen strukturellen Änderungen heranzuziehen. Ferner ist zu beachten, dass diese die messtechnische Möglichkeit gewähren, zeitabhängige molekulare Änderungen und deren Auswirkung auf das Fließverhalten zu erfassen. Während bedingt durch die Messmethode des Hochdruckkapillar-Rheometers dieses sich lediglich zur Erfassung des Fließverhaltens eignet, ermöglicht im Gegensatz dazu das Rotationsrheometer sowohl durch das Heranziehen der Cox/Merz-Relation das Fließverhalten zu beschreiben als auch den strukturellen Aufbau und dessen Auswirkung auf die Viskosität über die Versuchszeit abzubilden.

Folglich wird ein detaillierter Einblick in Alterungsprozesse gegeben, welche zu einem Auf- bzw. Abbau der Viskosität führen. Eintretende Vernetzungsreaktionen sowie Änderungen des mittleren Molekulargewichtes sowie der Molmassenverteilung sind ferner über den Speicher- sowie Verlustmodul qualitativ nachweisbar. Nachteil dieses Messverfahrens ist die Abbildbarkeit der gesamten molekularen Änderung unter Berücksichtigung aller Fraktionen der Molmassenverteilung. Bedingt durch das oszillatorische Messprinzip wird nur ein Spektrum an Molekülketten über die Winkelgeschwindigkeit angesprochen. Eine Ausarbeitung der Einflussnahme der mechanischen Belastung auf den Alterungsprozess ist demnach nicht möglich.

Neben dem Rotationsrheometer zeigen auch alternative Prüfverfahren wie der Messknetter oder das neu entwickelte und vorgestellte Messsystem ExtruStab ihre Möglichkeiten zur Erfassung zeitabhängiger struktureller Änderungen auf. Anders als das Rotationsrheometer beruhen beide Messverfahren auf einem kontinuierlichen rotatorischen Messprinzip, wodurch die gesamte molekulare Struktur erfasst und in der charakterisierenden Größe des Fließverhaltens (Drehmoment) über der Zeit abgebildet wird. Während beim Messknetter in qualitativer Hinsicht die Einflussnahme der mechanischen Belastung erfasst werden kann, ist mittels des ExtruStabs eine eindeutige Ausarbeitung eines mechanischen Belastungsgrenzwertes möglich. Als Nachteil

der beiden Methoden ist die Angabe des Fließverhaltens über dem erfassten Drehmoment anzusehen. Ein direkter Vergleich auf Grundlage derselben physikalischen Größe zum Rotationsrheometer bzw. Hochdruckkapillar-Rheometer ist nicht gegeben. Ferner kommt es zwischen den einzelnen Messungen mit ansteigender mechanischer Belastung zu einer dissipativen Schererwärmung des Materials. Thermisch ungleiche Gegebenheiten sind die Folge und ermöglichen nur eingeschränkt den direkten Vergleich zwischen den Messungen bei selbiger Soll-Temperatur aber unterschiedlichen mechanischen Belastungen.

Durch ein Zusammentragen der Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen zwischen zwei vom Messprinzip unabhängigen Messverfahren wird ein detaillierter Überblick über thermisch-mechanisch induzierte Alterungsprozesse sowie hierzu zugrunde liegenden strukturellen Änderungen gegeben. Wie die thermo-rheologischen Messungen mittels der verschiedenen Messverfahren darlegen, entsprechen Kunststoffe einem komplexen chemischen Kollektiv, welches zeitabhängige Änderungen während der Verarbeitung aufweisen. Thermische sowie mechanische Belastungen führen zu zeitabhängigen und materialspezifischen strukturellen Änderungen während des Verarbeitungsprozesses, welche eine Annahme eines thermo-rheologisch stabilen Verhaltens nicht zulassen.

Abgeleitet aus dem gewonnenen Erkenntnisstand des thermo-rheologischen Materialverhaltens wird eine Anpassung der Prozessführung bei Materialwechselprozessen ermöglicht. Gemäß des materialspezifischen Alterungsprozesses ist die Temperaturführung zur äußeren Einflussnahme während des Wechselprozesses zu beachten. Demnach ist bei aufbauenden Materialien eine Temperaturerhöhung zur Senkung des Viskositätsniveaus des in der Anlage befindlichen Materials zu unterlassen. Schnellere Reaktionen und ein damit einhergehender Viskositätsanstieg in der Randschicht ist die Folge und führt zu längeren Wechselzeiten. Lediglich bei Materialien, welche einem molekularen Abbau unterliegen, sind höhere Prozesstemperaturen während des Wechselprozesses zu verwenden. Unabhängig vom Alterungsprozess bleibt das Viskositätsverhältnis zwischen Ausgangs- und Zielmaterial für die Effizienz des Wechselprozesses ausschlaggebend.

Des Weiteren nehmen verschiedenartige Grenzflächeninteraktionen zwischen der Kunststoffschmelze und der Fließkanaloberfläche einen Einfluss auf den Extrusionsprozess. Aufkommende Oberflächen-Schmelze-Interaktionen beeinflussen sowohl die rheologischen Eigenschaften als auch den Wechselprozess bei Farbwechselprozessen.

Resultierend aus einem katalytischen Effekt der eingesetzten Beschichtungen bzw. der metallischen Fließkanaloberfläche wird ein Einfluss auf den Materialalterungsprozess genommen. Dies belegen die im Rahmen dieser Arbeit getätigten Untersuchungen mittels verschiedener Beschichtungen. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen ist es daher ratsam, den Einfluss eines katalytisch induzierten Alterungsprozesses bei der Auswahl von Beschichtung mitberücksichtigen. Zudem wird abhängig von der Beschichtung die Belagbildung an der Fließkanaloberfläche und daraus resultierende Fehlstellen und Qualitätseinbußen im Produkt gefördert.

Ferner zeigen Farbwechselversuche mit unterschiedlichen Oberflächenstrukturen und Farbpigmentgrößen ein unterschiedliches Wechselverhalten auf. Diese Ergebnisse stützen das in der Praxis standardmäßig vorgenommene polieren von Fließkanälen. Wie auf den Farbwechselversuchen aufbauende numerische Berechnungen darlegen, beeinflusst die Oberflächentopologie die strömungsmechanischen Gegebenheiten in der Randschicht. Es sind

demnach hohe Oberflächengüten anzustreben, um aus strömungsmechanischen Aspekten den Wechselprozess in der Randschicht zu unterstützen.

Um das Prozessverständnis bei instationären und dynamischen Wechselvorgängen auszubauen, sind weitere rheologischen Untersuchungen vorzunehmen. Diese sollen dazu dienen, die Messverfahren und deren Abbildbarkeit von strukturellen Änderungen auf molekularer Ebene zu validieren als auch weitere für den Extrusionsprozess bedeutsame Einflussfaktoren zu untersuchen.

Demnach sind mittels des Extrustab-Messsystems weitere Versuche mit PE-LD durchzuführen. In Rahmen derer soll analog zu den Verweilzeitversuchen aus Abschnitt 3.4 das Material Stillstandzeiten im Bilanzraum unterliegen. Das Ziel ist es, zu prüfen, inwiefern sich bildende Vernetzungsstrukturen erfasst werden, bzw. diese infolge einer stetigen Umlagerung der Schmelze in ihrer Bildung gehindert werden. Infolge der Stillstandzeit in der Anlage können sich die am Rotationsrheometer nachgewiesenen, molekularen Vernetzungen bilden. Entsprechend der Annahme, dass Vernetzungen durch das rotatorische Messprinzip des Messsystems nicht erfasst werden, ist davon auszugehen, dass sich das Drehmoment vor und nach der Stillstandzeit auf demselben Niveau befindet. Sollten jedoch Unterschiede auftreten, sind diese als Indiz dafür anzusehen, dass die kontinuierliche Scherung und damit einhergehende Orientierung der Molekülketten die Bildung von Vernetzungsstrukturen hindern.

Ferner stand in den bisherigen Untersuchungen das alleinige zeitabhängige Materialverhalten im Fokus. Eine Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Kunststofftypen war nicht Bestandteil der Messungen. Demnach ist der generierte Wissensstand des rheologischen Materialverhaltens durch die Betrachtung einer Schmelze-Schmelze-Interaktion zu erweitern, um das Verständnis des Materialverhaltens in Randschichten und die Auswirkung auf den Extrusionsprozess zu verstehen. Es ist davon auszugehen, dass bei der Co-Extrusion oder bei Materialwechselprozessen eine Wechselwirkung in gemeinsamen Grenzflächen zwischen den verschiedenen Kunststofftypen kommt. Diesbezüglich wies Szöke [Szö14] bereits eine Interaktion zwischen Haftvermittler und EVOH durch Messungen am Messknetzer nach. Folglich sollten für die Extrusion relevante Werkstoffpaarungen in der Co-Extrusion oder bei Materialwechselprozessen untersucht werden.

Aufbauend auf den Erkenntnissen der Oberflächen-Schmelze-Interaktion ist davon auszugehen, dass bei der Verarbeitung eines Metallocen-Polyethylens (PE-m) der für den Polymerisationsprozess beinhaltete metallische Anteil zu einem katalytischen Effekt in angrenzenden Kunststoffschmelzen führt.

Um die in der Randschicht ablaufende Oberflächen-Schmelze-Interaktion während des Extrusionsprozesses weiter zu analysieren, sollte der stattfindende Stofftransport einer weiteren und gesonderten Betrachtung mittels einer Tiefenprofilierung über die Sekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS) zu Teil werden. Das Randschichtverhalten im Extrusionsprozess ist durch einen Temperprozess nachzustellen, wofür der zu untersuchenden Kunststofftyp als extrudierten Folie auf eine analog zur Rotationsrheometermessung beschichteten Oberfläche appliziert wird. Anschließend wird diese Probe dem Temperprozess in einem Vakuumofen unterzogen. Durch die Verwendung eines Vakuums werden thermo-oxidative Alterungsprozesse vermieden, wodurch lediglich der Einfluss von Zeit und Temperatur sich in den Ergebnissen widerspiegelt. Die zu untersuchenden Temperaturen sind ferner analog zu denen aus den rheologischen Untersuchungen zu wählen, um die stattfindenden Stofftransportvorgänge und deren Temperaturabhängigkeit zu analysieren. Lediglich der

betrachtete Temperaturzeitraum sollte einer Variation unterliegen, um die Zeitabhängigkeit abbilden zu können. Es ist erdenklich, dass mit strukturellen Änderungen des Materials eine Änderung des Stofftransportvorganges einhergeht.

Zur rheologischen Untersuchung des Fließverhaltens von thermoplastischen Kunststoffen werden sowohl Rotations- als auch Hochdruckkapillar-Rheometer verwendet. Diese ermöglichen sowohl eine detaillierte Untersuchung des Einflusses der mechanischen und thermischen Belastung über einen definierten Zeitraum als auch die Erfassung des grundlegenden Fließverhaltens. Eine weitere für den Extrusionsprozess relevante Größe, der vorherrschende *Druck*, wird als Einflussfaktor auf das Materialverhalten aktuell bei keinem Messverfahren berücksichtigt. Die rheologischen Untersuchungen erfolgen somit stets unter gleichbleibenden Druckbedingungen. Trotz des hohen Messaufwandes wird somit nur begrenzt ein Einblick in das Materialverhalten während des Extrusionsprozesses gewonnen. Um jedoch die Einflussnahme des Druckes auf das zeitabhängige thermo-rheologische Materialverhalten zu untersuchen, ist das Extrustab-Messsystem einer konstruktiven Weiterentwicklung zu unterziehen. Die vorzunehmende Anpassung erfolgt am Bilanzraum und soll die Möglichkeit gewähren, den Druck im Ringspalt variabel einzustellen. Prozessübergreifend ist somit eine Untersuchung aller relevanten Belastungsfaktoren des Verarbeitungsprozesses auf das Materialverhalten möglich. Der anzustrebende Lösungsweg sieht hierbei vor, dass der Probenkörper in seiner Länge reduziert wird. Über den verwendeten Blindflansch am Ende des Bilanzraumes wird eine Stellschraube in das mit Schmelze befüllte, freie Volumen hinter dem Probenkörper geschraubt. Über die entstehende Kompression des Schmelzevolumens erfolgt die Anpassung des Druckniveaus.

Neben dieser konstruktiven Anpassung ist eine Optimierung der Temperierung des Bilanzraumes anzustreben. Aktuell bedingt eine materialabhängige dissipative Schererwärmung keine isothermen Versuchsbedingungen zwischen den verschiedenen Drehzahlen des Probenkörpers. Eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse bei gleichbleibender Soll-Temperatur wird entsprechend erschwert. Infolge der Einflussnahme der Temperatur auf die Reaktionskinetik ist mittels einer Heiz-Kühl-Kombination die aufkommende Dissipationswärme abzuführen, um isotherme Versuchsbedingungen zu schaffen.

Ferner ist für eine bessere Vergleichbarkeit zwischen dem Messverfahren Extrustab und alternativen Rheometern eine Umrechnung der erfassten Drehmomentwerte in Viskositätswerte zu prüfen. Gemäß der konstanten Geometrie des Ringspaltes und den daraus ableitbaren Schergeschwindigkeiten, welche abhängig der eingestellten Rotationsgeschwindigkeit des Probenkörpers sind, soll ein Abgleich zwischen Viskositätskurven und der Umrechnung aus dem Drehmoment erfolgen. Infolge der Analogie der Bauart und Funktionsweise des Messsystems zu einem koaxialen Zylinderrheometer in Searle Bauform (für eine detaillierte Beschreibung sei auf [GS15, Met14] verwiesen) erfolgt die Berechnung der im Ringspalt vorherrschenden Schergeschwindigkeit. Eine Angabe des geometrischen Zusammenhangs zur Berechnung dessen ist in [GS15] gegeben. Folglich wird nach Gleichung 6-1 ein Viskositätswert sowohl in Abhängigkeit des erfassten Drehmomentes (M), des Radius der Bohrung des Bilanzraumes (R_{BR}) als auch über die Länge (l_p), dem Radius (R_p) und der Winkelgeschwindigkeit (ω_p) des Probenkörpers berechnet.

$$\eta(M) = M \cdot \left(\frac{(R_{BR}^2 - R_p^2)}{4 \cdot \pi \cdot R_{BR}^2 \cdot R_p^2 \cdot l_p \cdot 2 \cdot \pi} \right) \cdot \frac{1}{\omega_p}$$

Gleichung 6-1: Mathematische Umrechnung des Drehmomentes im dazugehörigen Viskositätswert

Zur Kalibrierung und Validierung der Umrechnung sind Viskositätskurven bei gleicher Temperatur heranzuziehen. Die zugrunde gelegten Stoffdaten sind mittels eines Rotationsrheometers bzw. Hochdruckkapillar-Rheometer zu erfassen. Es bietet sich hierzu zunächst an, Materialien heranzuziehen, die keiner Materialalterung unterliegen und konstante Drehmomentwerte über der Versuchszeit aufweisen. Eine Verfälschung der umgerechneten Viskositätswerte wird so entgegengewirkt. An die vorgenommene Umrechnung erfolgt ein Abgleich mit dem material- und temperaturspezifischen Viskositätskurven. Etwaige Abweichungen sind durch ein Ergänzen eines Kalibrierfaktors in Gleichung 6-1 durch eine Verschiebung auf der Ordinatenachse vorzunehmen. Exemplarisch wird die Vorgehensweise in Abbildung 6-1 anhand des PE-LD bei 210 °C dargestellt. Als Referenz dient eine am Rotationsrheometer erfasste Viskositätskurve. Zur Umrechnung des Drehmomentwerts in einen dazugehörigen Viskositätswert, wird nach der Einlaufphase, für jede Probenkörperdrehzahl, ein Mittelwert über die verbleibende Versuchszeit gebildet.

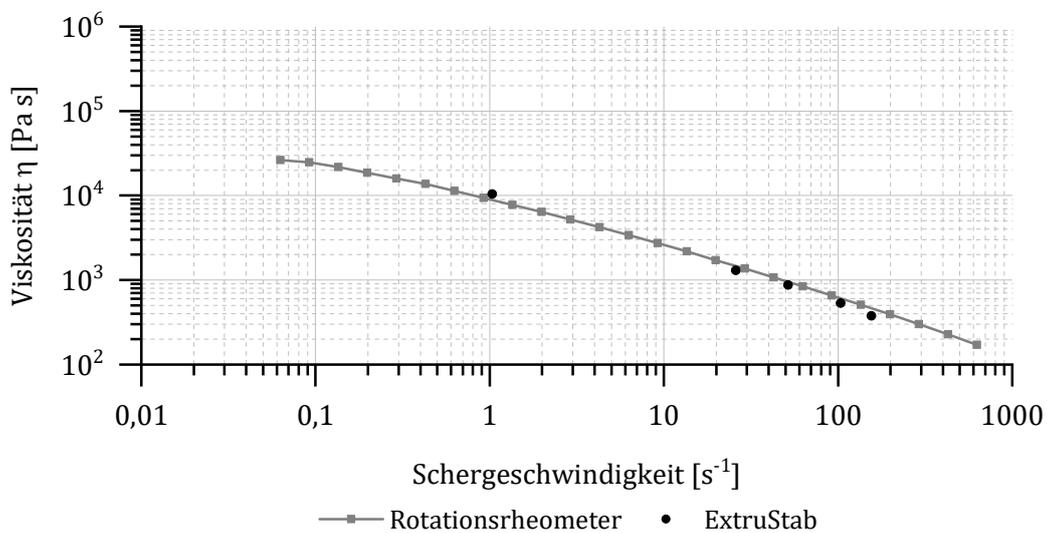


Abbildung 6-1: Viskositätsvergleich Rotationsrheometer/ ExtruStab (PE-LD, 210 °C)

Die zunächst für ein Material vorgenommene Kalibrierung der Umrechnung muss nachfolgend für weitere Materialien untersucht und geprüft werden, ob eine allgemeingültige Annahme eines gleichbleibenden Kalibrierfaktors anwendbar ist. Bei der Umrechnung muss ferner beachtet werden, dass eine Anwendung der Cox/Merz-Beziehung nicht nachgewiesen ist. Es entspricht lediglich einer empirischen Umrechnung.

Zuletzt sollten die numerischen Berechnungen im Mikrobereich fortgeführt werden. Während bei den vorgestellten Ergebnissen stets eine gleichbleibende Partikelgröße zugrunde gelegt wird, sollten darauf aufbauend die Größenverteilung der Farbpigmente berücksichtigt werden. Zudem sind verschiedene Oberflächentopologien und deren Einflussnahme auf die strömungsmechanische Situation in der Randschicht zu untersuchen. Zumeist erfolgt eine Charakterisierung der Oberflächengüte und der damit einhergehende Einfluss auf den Wechselprozess über zweidimensionale Kennwerte der Oberflächenrauigkeit (R_a , R_z). Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass zwischen zwei Oberflächen mit demselben Kennwert der Oberflächenrauigkeit, Unterschiede in der Topologie vorliegen können. Folglich ist diese Einflussnahme durch weitere numerische Berechnungen auszuarbeiten und experimentell zu validieren.

7 Verzeichnisse

7.1 Literaturverzeichnis

- [AHT48] Andrews, R. D.; Hofman-Bang, N.; Tobolsky, A. V.: *Elastoviscous Properties of Polyisobutylene. I. Relaxation of Stress in Whole Polymer of Different Molecular Weights at Elevated Temperatures*. Journal of Polymer Science, Vol.3, Nr. 5, S. 669-692, 1948.
- [Akk15] Akker, H. van den: *Mesoscale Flow Structures and Fluid-Particle Interactions*. Advances in Chemical Engineering, Vol. 46, S.281-354, 2015.
- [And15] Andrady, A. L.: *Plastics and Environmental Sustainability*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2015.
- [Bar00] Barnes, H. A.: *A Handbook of Elementary Rheology*. University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000.
- [Bar14] Bargel, H.-J.: *Werkstoffkunde*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [Bas10] Bastian, M.: *Einfärben von Kunststoffen*. Carl Hanser Verlag, München, 2010.
- [Bag57] Bagley, E. B.: *End Corrections in the Capillary Flow of Polyethylene*. Journal of Applied Physics, Vol. 28, S. 624-627, 1957.
- [Bal02] Baldinger, P.: *Der fliegende Farbwechsel- das Produktivitätspotenzial der ENGEL MARATHON Schneckensysteme*. ENGEL Symposium, 2002.
- [BB+12] Bastian, M.; Botos, J.; Heidemeyer, P.; Hochrein, T.; Kretschmer, K.; Ulmer, B.; Zentgraf, T.: *Schneller und näher am Prozess*. Kunststoffe 09/2012, Carl Hanser Verlag, München; S. 76-80, 2012.
- [BB+13] Baur, E.; Brinkmann, S.; Osswald T. A.; Rudolph, N.; Schmachtenberg, E.: *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*. Carl Hanser Verlag, München, 2013.
- [BB90] Becker, G.; Braun, D.: *Kunststoff Handbuch 1*. Carl Hanser Verlag, München, 1990.
- [BD+10] Beer, G.; Danz, H.; Justus, C.; Mantel R.; Schnorr, J.; Vogt, M.; Weber, A.: *Polyethylen hoher Dichte (PE-HD)*. Kunststoffe 10/2002, Carl Hanser Verlag, München, S. 36-42, 2002.
- [BF68] Berry, G. C.; Fox, T. G.: *The Viscosity of Polymers and their Concentrated Solutions*. Advanced in Polymer Science, Vol. 5, S. 261-357, 1968.
- [Böh00] Böhme, G.: *Strömungsmechanik nichtnewtonscher Fluide*. B.G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, 2000.
- [Bon14] Bonten, C.: *Kunststofftechnik*. Carl Hanser Verlag, München, 2014.

- [Bon16] Bonnet, N.: *Kunststofftechnik*. Springer Vieweg, Wiesbaden 2016.
- [Bös10] Böswirth, L.: *Technische Strömungslehre*. Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, 2010.
- [Bra17] Brabender: *Prospekt Messknetzer für Materialentwicklung und Qualitätskontrolle*. <https://www.brabender.com>, 2017.
- [Bru10] Brunken, G.: *Tips and Techniques: How to Downgauge Film Without Losing the 'Feel' of Quality*. Plastics Technology Online, <https://www.ptonline.com>, 2011.
- [Car68] Carreau, P. J.: *Rheological Equations from Molecular Network Theories*. Dissertation, Universität Wisconsin, 1968.
- [CC98] Collyer, A. A.; Clegg, D. W.: *Rheological Measurement*. Springer Science+Business Media, Dordrecht, 1998.
- [CFG87] Colby, R. H.; Fetters, L. J.; Graessley, W.: *Melt Viscosity - Molecular Weight Relationship for Linear Polymers*. *Macromolecules*, Vol. 20, S. 2226-2237, 1987.
- [CK10] Choi, S.-J.; Kim S. K.: *Multi-scale filling simulation of micro-injection molding process*. *Journal of Mechanical Science and Technology*, Vol. 25, S. 117-124, 2010.
- [CL+07] Capone, C.; Di Landro, L.; Inzoli, F.; Penco, M.; Sartore, L.: *Thermal and Mechanical Degradation During Polymer Extrusion Processing*. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 47, Nr. 11, S. 1813-1819, 2007.
- [CM58] Cox, W. P.; Merz, E. H.: *Correlation of Dynamic and Steady Flow Viscosities*. *Journal of Polymer Science*, Vol. 28, Nr. 118, S. 619-622, 1958.
- [Cos97] De L. Costello, B. A.: *Parallel superposition rheology of polyethylene as a function of temperature*. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 68, Nr. 2-3, S. 303-309, 1997.
- [CP78] Casale, A.; Porter, R. S.: *Polymer Stress Reactions*. Academic Press Inc., New York, 1978.
- [DE78a] Doi, M.; Edwards S. F.: *Dynamics of Concentrated Polymer Systems. Part 1 -Brownian Motion in the Equilibrium State*. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 2*, S. 1789-1801, 1978.
- [DE78b] Doi, M.; Edwards S. F.: *Dynamics of concentrated polymer systems. Part 2 -Molecular Motion under Flow*. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 2*, S. 1802-1817, 1978.
- [DE78c] Doi, M.; Edwards S. F.: *Dynamics of Concentrated Polymer Systems. Part 3 - Constitutive Equation*. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 2*, S. 1818--1832, 1978.

- [DE79] Doi, M.; Edwards S. F.: *Dynamics of Concentrated Polymer Systems. Part 4 - Rheological Properties*. Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 2, S. 38-54, 1979.
- [DE86] Doi, M.; Edwards, S. F.: *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press, 1986.
- [DI12] Norm DIN 50035: 2012-09: *Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien Polymere Werkstoffe*.
- [DK+10] Deshpande, A.P., Krishnan, J.M., Kumar, P.B.S.: *Rheology of Complex Fluids*. Springer Verlag, New York, Dordrecht, Heidelberg, 2010.
- [DL06] Dealy, J. M.; Larson R. G.: *Structure and Rheology of Molten Polymers*. Carl Hanser Verlag, München, 2006.
- [Doo51] Doolittle, A. K.: *Studies in Newtonian Flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space*. Journal of Applied Physics, Vol. 22, Nr. 12, S. 1471-1475, 1951.
- [DW99] Dealy, J. M.; Wissbrun, K. F.: *Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing: Theory and Applications*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1999.
- [Eic18] Eichler, A.: *Farbabstände in der industriellen Farbmessung*. SunChemical, 2018.
- [EHE08] Eyerer, P.; Hirth, T.; Elsner P.: *Polymer Engineering*. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [Ehr11] Ehrenstein, G. W.: *Polymer Werkstoffe*. Carl Hanser Verlag, München, 2011.
- [EP07] Ehrenstein, G. W.; Pongratz, S.: *Beständigkeit von Kunststoffen*. Carl Hanser Verlag, München, 2013.
- [Esp03] Esperidião, M. C.: *Chain-Exchange Dynamics at a Polymer-Solid Interface: Effects of Polydispersity and Shear Stress on Linear Low-Density Polyethylene Flow*. Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 42, S. 5819-5826, 2003.
- [Fel17] Felixberger, J. K.: *Chemie für Einsteiger*. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2017.
- [FS17] Frick, A.; Stern, C.: *Einführung in die Kunststoffprüfung*. Carl Hanser Verlag, München, 2017.
- [FWY97] Foster, G. N.; Wasserman, S. H.; Yacka D. J.: *Oxidation Behavior and Stabilization of Metallocene and Other Polyolefins*. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, Vol. 252, Nr. 1, S. 11-32, 2003.

- [Gan80] Ganesh Kumar, N.: *Viscosity-Molecular Weight-Temperature-Shear Rate Relationships of Polymer Melts: A Literature Review*. Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews, Vol. 15, Nr. 1, S. 255-325, 1980.
- [Gei18] Geiser, J.: *Computational Engineering*. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2018.
- [Gen71] De Gennes, P. G.: *Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles*. The Journal of Chemical Physics, Vol. 55, Nr. 2, S. 572-579, 1971.
- [Gen83] De Gennes, P. G.: *Entangled polymers*. Physics Today, American Institute of Physics, Vol. 36, Nr.6, S. 33-39, 1983.
- [Gie06] Gierling, G.: *Farbmanagement*. Redline GmbH, Heidelberg, 2006.
- [G]+04] Gorghiu, L. M.; Jipa, S.; Zaharescu, T.; Setnescu, R.; Mihalcea, I.: *The effect of metals on thermal degradation of polyethylenes*. Polymer Degradation and Stability, Vol. 84, S. 7-11, 2004.
- [GM02] Gabriel, C.; Münstedt, H.: *Influence of long-chain branches in polyethylenes on linear viscoelastic flow properties in shear*. Rheologica Acta, Vol. 41, Nr. 3, S. 232-244, 2002.
- [Gro06] Groß, C.: *Einfluss von Farbpigmentbatches auf den Produktwechsel bei der Blasfolienextrusion*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2006.
- [Gru80] Gruber, E.: *Polymerchemie*. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag GmbH & Co. Kg., Darmstadt, 1980.
- [GS15] Grellmann, W.; Seidler S.: *Kunststoffprüfung*. Carl Hanser Verlag, München, 2015.
- [GWM13] Giles Jr. H. F.; Wagner Jr., J. R.; Mount, E. M.: *Extrusion, The Definitive Processing Guide and Handbook*. William Andrew Inc., 2013.
- [Han76] Han, C. D.: *Rheology in Polymer Processing*. Academic Press, New York, San Francisco, London, 1976.
- [Han07] Han, C. D.: *Rheology and Processing of Polymeric Materials, Volume 1 Polymer Rheology*. Oxford University Press, New York, 2007.
- [Hee15] te Heesen, O.: *Ganzheitlicher Ansatz zur Dimensionierung und Optimierung von Extrusionswerkzeugen am Beispiel von Wendelverteilern*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2015.
- [Hep02] Hepperle, J.: *Einfluss der molekularen Struktur auf rheologische Eigenschaften von Polystyrol- und Polycarbonatschmelzen*. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2002.

- [HHB10] Hellerich W.; Harsch, G.; Baur E.: *Werkstoff-Führer Kunststoffe*. Carl Hanser Verlag, München, 2010.
- [Hol65] Holzmüller, W.: *Die Deutung von Fließerscheinungen durch molekulare Platzwechsel*. Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, Vol. 203, Nr. 1, S. 7-19, 1965.
- [Höf06] Höfl, S.: *Einfluß von Topologie und Verscherung auf Dynamik und mechanische Parameter bei Homopolymeren*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2006.
- [Hut95] Hutchinson, J. M.: *Physical aging of polymers*. In Progress in Polymer Science, Vol. 20, Nr. 4, S. 703-760, 1995.
- [Jan00] Janke, G. E. A.: *Polymermodifizierung in einer Schwingmühle*. Dissertation, Technische Universität Clausthal, 2000.
- [JK+17] Jain, V.; Kalo, L.; Kumar, D.; Pant, H.; Upadhyay R. K.: *Experimental and numerical investigation of liquid-solid binary fluidized beds: Radioactive particle tracking technique and dense discrete phase model simulations*. Particuology, Vol. 33, S. 112-122, 2017.
- [JM04] Johannaber, F.; Michaeli, W.: *Handbuch Spritzgießen*. Carl Hanser Verlag, München, 2014.
- [KA16] Krupa, I.; Al-Ali AlMa'adeed, M.: *Polyolefin Compounds and Materials*. Springer Verlag, Heidelberg, New York, Dordrecht, London, 2016.
- [Kai11] Kaiser, W.: *Kunststoffchemie für Ingenieure*. Carl Hanser Verlag, München, 2011.
- [Kai18] Kainth, S.: *Die Design for Extrusion of Plastic Tubes and Pipes*. Carl Hanser Verlag, München, 2018.
- [Käu78] Käufer, H.: *Arbeiten mit Kunststoffen - Band 1 Aufbau und Eigenschaften*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
- [KDM11] Koopmanns, R., den Doelder, J., Molenaar, J.: *Polymer Melt Fracture*. CRC Press, 2011.
- [Kei06] Keim, W.: *Kunststoffe - Synthese Herstellungsverfahren Apparaturen*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
- [KG+09] Kloss, C.; Goniva, C.; Aichinger, G.; Pirker, S.: *Comprehensive DEM-DPM-CFD Simulations - Model Synthesis, Experimental Validation and Scalability*. Seventh International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries, Melbourne, 9-11 Dezember 2009.

- [KH+13] Ketteler, C.; te Heesen, O.; Szöke, L.; Wortberg, J.: *Simulation of color and material change processes in spiral mandrel dies by a transient multiphase approach*. SPE Antec, Cincinnati, USA, 2013.
- [Kic08] Kickelbick, G.: *Chemie für Ingenieure*. Pearson, Hallbergmoos, 2008.
- [Kie02] Kies, T.: *Entwicklung und Anwendung eines technologischen Vergleichsverfahrens zur Abschätzung der Verarbeitungseigenschaften von Thermoplast-Rezyklaten beim Spritzgießen*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2002.
- [Kir87] Kircher, K.: *Chemische Reaktionen bei der Kunststoffverarbeitung*. Carl Hanser Verlag, München, 1987.
- [KK14] Kuhn, N.; Klapötke, T.M.: *Allgemeine und Anorganische Chemie*. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [KMN14] Koltzenburg, S.; Maskos M.; Nuyken O.: *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [KP80] Kulicke, W.-M.; Porter, R. S.: *Relation between steady shear flow and dynamic rheology*. Rheologica Acta, Vol. 19, Nr. 5, S. 601-605, 1980.
- [KS06] Küsters, R. Schäfer, J.: *Rohstoffe für Masterbatches, in Farb- und Additiv-Masterbatches in der Praxis*. Herausgegeben vom Masterbatch Verband, VM Verlag Köln-Eggenstein, 2006.
- [KS12] Kurzweil, P.; Scheipers, P.: *Chemie*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2012.
- [Kur99] Kurzbeck, S.: *Dehnrheologische Eigenschaften von Polyolefinschmelzen und Korrelation mit ihrem Verarbeitungsverhalten beim Folienblasen und Thermoformen*. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1999.
- [Kur18] Kuraray: *EVAL™ EVOH Resins and Monolayer Film*.
www.evalevoh.com
- [Lau79] Laun, H.M.: *Das viskoelastische Verhalten von Polyamid-6-Schmelzen*. Rheologica Acta, Vol. 18, Nr. 4, S. 478-491, 1979.
- [Lau87] Laun, H.M.: *Orientation of macromolecules and elastic deformations in polymer melts. Influence of molecular structure on the reptation of molecules*. Progress in Colloid & Polymer Science, Vol. 75, S.111-139, 1987.
- [Lec18] Lecheler, S.: *Numerische Strömungsberechnung*. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2014.
- [LGN14] Lechner, M.; D., Gehrke, K.; Nordmeier, E.H.: *Makromolekulare Chemie*. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2014.

- [LO13] Laurien, E.; Oertel, H. jr.: *Numerische Strömungsmechanik*. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2013.
- [LSP02] Li Pi Shan, C.; Soares, J. B. P.; Penlidis A.: *HDPE/LLDPE reactor blends with bimodal microstructures - part I: mechanical properties*. *Polymer*, Vol. 43, Nr. 26, S. 7345-7365, 2002.
- [LSP03] Li Pi Shan, C.; Soares, J. B. P.; Penlidis A.: *HDPE/LLDPE reactor blends with bimodal microstructures - part II: rheological properties*. *Polymer*, Vol. 44, Nr. 1, S. 177-185, 2003.
- [MA13] Miethlinger, J.; Aigner, M.: *Extrusion von Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren*. VDI-Wissensforum, 2013.
- [Mac94] Macosko, C., W.: *Rheology Principles, Measurements, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 1994.
- [MAR03] Margraf, P.: *Die Plastifiziereinheit im Spannungsfeld*. *Kunststoffe* 03/2003, Carl Hanser Verlag, München, S. 40-43, 2003.
- [Mer05]] Merten, A.: *Untersuchungen zu Fließinstabilitäten bei der Extrusion von Polymeren mit der Laser-Doppler Anemometrie*. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2005.
- [Met14] Metzger, T.: *The Rheology Handbook*. Vincentz Network, Hannover, 2016.
- [MH15] Michaeli, W.; Hopmann, C.: *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*. Carl Hanser Verlag, München, 2015.
- [MH+11] Menges, G.; Haberstroh, E.; Michaeli, W.; Schmachtenberg, E.: *Werkstoffkunde Kunststoffe*. Carl Hanser Verlag, München, 2011.
- [MK05] Meyer, T.; Keurentjes J.: *Handbook of Polymer Reaction Engineering*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaa, Weinheim, 2005.
- [MK17] Mohsin, M.; Kaushal, D. R.: *Three-dimensional computational fluid dynamics (volume of fluid) modelling coupled with a stochastic discrete phase model for the performance analysis of an invert trap experimentally validated using field sewer solids*. *Particuology*, Vol. 33, S. 98-111, 2017.
- [ML02] Montaudo G.; Lattimer R. P.: *Mass Spectrometry of Polymers*. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington D.C., 2002.
- [ML08] Menning, G.; Lake, M.: *Verschleißminimierung in der Kunststoffverarbeitung*. Carl Hanser Verlag, München, 2008.

- [MR007] Moreida da Costa, H.; Ramos, V.D.; Oliveira, M.G.: *Degradation of polypropylene (PP) during multiple extrusions: Thermal analysis, mechanical properties and analysis of variance*. Polymer Testing, Vol. 26, Nr. 5, S. 676-684, 2007.
- [MS14] Münstedt, H., Schwarzl, F.R.: *Deformation and Flow of Polymeric Material*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2014.
- [MS16] Maier R. D.; Schiller M.: *Handbuch Kunststoff-Additive*. Carl Hanser Verlag, München, 2016.
- [Mül09] Müller, M.: *Thermoplastische Elastomere als neuartige Additive für die Kunststoffverarbeitung*. TU Berlin Universitätsbibliothek, 2009.
- [Mün78] Münstedt, H.: *Praktische Rheologie der Kunststoffe*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1978.
- [Mün10] Münstedt, H.: *Rheological properties and molecular structure of polymer melts*. Soft Matter, Vol. 7, S. 2273-2283, 2010.
- [Nen06] Nentwig, J.: *Kunststoff-Folien*. Carl Hanser Verlag, München, 2006.
- [Ngu94] Nguyen, T. Q.: *Kinetics of mechanochemical degradation by gel permeation chromatography*. Polymer Degradation and Stability, Vol. 46, S. 99-111, 1994.
- [Nie06] Niemeier, H.: *Analyse und Optimierung wandnaher Schmelzeströmungen in Extrusionswerkzeugen für die Kunststoffverarbeitung*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2006.
- [NK08] Nwabunma D.; Kyu T.: *Polyolefin Blends*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.
- [N.N.] N.N.: *Understanding Rheology of Thermoplastic Polymers*. TA Instruments, AAN013.
- [NZ+16] Norouzi, H.; Zarghami, R.; Sotudeh-Gharebagh, R.; Mostoufi, N.: *Coupled CFD-DEM Modeling - Formulation, Implementation and Application to Multiphase Flows*. John Wiley & Sons, United Kingdom, 2016.
- [OR15] Osswald, T.A., Rudolph, N.: *Polymer Rheology - Fundamentals and Applications*. Carl Hanser Verlag München, 2015.
- [Ove13] Overbeck, J. R.: *Einfluss der Viskosität auf Materialwechsel im Extrusionsprozess*. Dissertation, RWTH Aachen, 2013.
- [Pah82] Pahl, M.: *Praktische Rheologie der Kunststoffschmelzen und Lösungen*. VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, Düsseldorf, 1982.
- [PLG91] Pahl, M. H.; Laun, H. M.; Gleißle, W.: *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1991.

- [Pon00] Pongratz, S.: *Alterung von Kunststoffen während der Verarbeitung und im Gebrauch*. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2000.
- [PP06] Pohl, T.; Potente, H.: *Materialabbau während der Verarbeitung auf Einschneckenmaschinen*. Zeitschrift Kunststofftechnik / Journal of Plastics Technology, Vol. 2, Nr. 3, S. 1-14, 2006.
- [Rab29] Rabinowitsch, B.: *Über die Viskosität und Elastizität von Solen*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol. 145, Nr. 1, S. 1-26, 1929.
- [Rau14] Rauwendaal C.: *Polymer Extrusion*. Carl Hanser Verlag, München, 2014.
- [RC03] Rubinstein, M.; Colby, R. H.: *Polymer Physics*. Oxford University Press, Oxford, 2003.
- [Reh01] Reher E.-O.: *Zur Rheologie von Polymerschmelzen*. Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät, Band 43, Trafo-Verlag, 2001.
- [RS71] Reich, L.; Stivala, S. S.: *Elements of Polymer Degradation*. McGraw-Hill, New York, 1971.
- [Rus93] Russel, T. P.: *Direct observation of reptation at polymer interfaces*. Nature International Journal of Science, Vol. 365, S. 235-237, 1993.
- [Sau11] Saul, K.: *Automatisierte Auslegung von Extrusionswerkzeugen*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2011.
- [SBB92] Scheirs, J.; Bigger, S. W.; Billingham, N. C.: *Effect of Chromium Residues on the Stability of Gas-Phase High-Density Polyethylene Produced by Supported Catalysts*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol. 30, Nr. 9, S. 1873-1889, 1992.
- [Sch90] Schwarzl, F. R.: *Polymermechanik: Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1990.
- [Sch00] Scheirs, J.: *Compositional and Failure Analysis of Polymers*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2000.
- [Sch02] Schwetz, M.: *Untersuchungen zu Düsenströmungen von Polyolefinschmelzen mit der Laser-Doppler-Anemometrie*. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2002.
- [Sch13] Schwarze, R.: *CFD-Modellierung*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [Sch18] Schröder, T.: *Rheologie der Kunststoffe*. Carl Hanser Verlag, München, 2018.
- [Schu00] Schurr, U.: *Digitale Bildverarbeitung*. dpunkt Verlag, Heidelberg, 2000.

- [SE05] Schwarz, O.; Ebeling, F-W.: *Kunststoffkunde*. Vogel Industrie Medien GmbH & Co. KG, Würzburg, 2005.
- [SG+15] Sonnenberg, M.; Gustus, R.; Wegewitz, L.; Maus-Friedichs, W.; Sedelmeier, S.; Wieser, J.; Vega, J.; Scheerer, H.: *Mechanismen-basierte Strategien zur Vermeidung von Belagbildung in Kunststoffverarbeitungsmaschinen und Werkzeugen*. 24. Fachtagung, Technomer 2015, 12.-13. November 2015, Institut für Fördertechnik und Kunststoffe der Technischen Universität Chemnitz, Chemnitz, Deutschland.
- [SH14] Seide, W. W.; Hahn F.: *Werkstofftechnik: Werkstoffe-Eigenschaften-Prüfung-Anwendung*. Carl Hanser Verlag, München, 2014.
- [Sha94] Shah, P. L.: *Developing Critical Extrusion Parameters for Nylon 6, Nylon 66 and Nylon 46 Polyamide from Rheology Data*. Polymer Engineering and Science Vol. 34, Nr. 9, S. 759-764, 1994.
- [She99] Shenoy, A. V.: *Rheology of Filled Polymer Systems*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999.
- [Sig14] Siegloch, H.: *Technische Fluidmechanik*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [SKW14] Szöke, L.; Ketteler, C.; Wortberg, J.: *Analyzing the Product Changing Behavior of Complex Extrusion Die Geometries Based on CFD Simulation*. Proceedings of Polymer Processing Society 30th (PPS-30), Cleveland, USA, 2014.
- [SP+06] Stadler, F. J.; Piel, C.; Kaschta, J.; Rulhoff, S.; Kaminsky, W.; Münstedt, H.: *Dependence of the zero shear-rate viscosity and the viscosity function of linear high-density polyethylenes on the mass-average molar mass and polydispersity*. Rheologia Acta, Vol. 45, Nr. 5, S. 755-764, 2006.
- [SpA10] Spurk, J. H.; Aksel, N.: *Strömungslehre*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [Spe06] Sperling, L. H.: *Introduction to Physical Polymer Science*. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2006.
- [SR80] Stivala, S. S.; Reich L.: *Structure vs Stability in Polymer Degradation*. Polymer Engineering & Science, Vol. 20, Nr. 10, 1980.
- [SSP07] Schütz, S.; Schilling, M.; Piesche, M.: *Bestimmung der Widerstandskraft und des Transportverhaltens kugelförmiger Partikel in Strömungen mit Hilfe moderner CFD-Werkzeuge*. Chemie Ingenieur Technik, Vol. 79, Nr. 12, S. 2051-2058, 2007.
- [SSY94] Shah, P. L.; Steward, E.; Yazbak, G.: *A Study on the Effect of the Extrusion Variables and Screw Design on the Thermal and Rheological Characteristics of Acetal and Nylon 66*. Polymer Engineering and Science Vol. 34, Nr. 15, S. 1196-1201, 1994.
- [Str05] Stromer, K.: *Farbsysteme in Kunst und Wissenschaft*. DuMont Verlag, Köln, 2005.

- [Str07] Strobl, G.: *The Physics of Polymers*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [Szö14] Szöke, L.: *Modellbildung von Produktwechselprozessen in Extrusionswerkzeugen*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2014.
- [SW14] Szöke, L.; Wortberg, J.: *CFD-based Simulation of Operational Point Influences on Product Changing Processes*. AIP Conference Proceedings, Band 1593, S.632-635, 2014.
- [TJ12] Tochacek, J.; Jancar, J.: *Processing degradation index (PDI) - A quantitative measure of processing stability of polypropylene*. Polymer Testing, Vol. 31, S. 1115-1120, 2012.
- [TYF07] Tropea, C.; Yarin, A.; Foss, J. F.: *Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [VD+10] Vittorias, I.; Doetsch, D.; Berthold, J.; Lilge, D.: *Hostalen ACP Technology: From Optimized Process to Tailor-made HDPE Products*. 43rd IUAPC World Polymer Congress (Macro2010), Glasglow, Schottland, 11.07-16.07, 2010.
- [Vla18] Vlachopoulos, J.: *Polymer Rheology and Extrusion*. McMaster University, Hamilton, Ontario (Kanada), 2018.
- [Wag97] Wagenblast, J.: *Verfahrens- und maschinentechnische Verbesserungen bei der Verarbeitung von Thermoplasten mit Schneckenmaschinen*. Schriftenreihe Kunststoff-Forschung, Herausgegeben von Helmut Käufer, 1997.
- [WGG08] Wortberg, J.; Großmann, M.; Gorczyca, P.: *Flexible Extrusionstechnik*. Kunststoffe 12/2008, Carl Hanser Verlag, München, S. 22-28, 2008.
- [Wic99] Wichmann, N.: *Stippen - Entstehung, Vermeidung und Analytik, Wertschöpfung bei der Folienextrusion*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1999.
- [WLF55] Williams M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D.: *The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids*. Journal of the American Chemical Society, Vol. 77, Nr. 14, S. 3701-3707, 1955.
- [Wol62] Wolf, K. A.: *Struktur und physikalisches Verhalten der Kunststoffe*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1962.
- [Wor96] Wortberg, J.: *Qualitätssicherung in der Kunststoffverarbeitung*. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1996.
- [Wra14] Wrana, C.: *Polymerphysik*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [Zah95] Zahavich, A. T. P.: *The Effect of Multiple Extrusion Passes During the Recycling of High Density Polyethylene*. Dissertation, McMaster University, 1995.

[Zwei97] Zweifel, H.: *Stabilization of Polymeric Materials*. Springer Verlag, 1997.

Im Rahmen dieser Arbeit entstandene Veröffentlichungen

- [BW15a] Burgfeld, M.; Wortberg, J.: *Inline Calculation Tool for Color and Material Changes in Polymer Processing*. Proceedings of Polymer Processing Society 31th (PPS-31), Jeju Island, Korea, 2015.
- [BW15b] Burgfeld, M.; Wortberg, J.: *Analyse und Erfassung von Produktwechselprozessen in der Extrusion*. 24. Fachtagung, Technomer 2015, 12.-13. November 2015, Institut für Fördertechnik und Kunststoffe der Technischen Universität Chemnitz, Chemnitz, Deutschland.
- [BW17a] Burgfeld, M.; Wortberg, J.: *Investigation of the Influence of Color Batches on the Extrusion Process*. 10th European Additives & Colors Conference, Mestre, Italien, 2017.
- [BW17b] Burgfeld, M.; Wortberg, J.: *Development of a New Measurement Concept for the Process-Oriented Characterization of Rheological Material Properties*. Proceedings of Polymer Processing Society 33th (PPS-33), Cancun, Mexico, 2017.
- [BW17c] Burgfeld, M.; Wortberg, J.: *Influence of Shearing Load on the Material Aging Process of Polyethylene*. Proceedings of Polymer Processing Society, Europe Africa Conference, Dresden, Deutschland, 2017.
- [BW17d] Burgfeld, M.; Wortberg, J.: *Investigation of Different Thermo-Rheological Measurement Methods for the Characterization of Material Aging*. Proceedings of Polymer Processing Society 33th (PPS-33), Cancun, Mexico, 2017.
- [BS+18] Burgfeld, M.; Sturm, I.; Kummerow, J.; Wortberg, J.; Schiffers, R.: *Methodik zur Simulation von wandnahen Strömungen am Beispiel eines Farbwechselprozesses*. Zeitschrift Kunststofftechnik 05/2018, S. 279-300, 2018.

Im Rahmen dieser Arbeit betreute Abschlussarbeiten

- [Ahl17] Ahlbeer, M.: *Machbarkeitsstudie zur Simulation der strömungsmechanischen Situation bei Wechselprozessen partikelbehafteter Schmelzeströmungen in der Simulationsumgebung ANSYS Fluent*. Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2017.
- [Bor15] Born, J.: *Programmierung eines Offline-Analysetools zur Berechnung der benötigten Wechselzeit bei Farb- und Materialwechseln in der Extrusion*. Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2015.
- [Bos18] Boskovski, G.: *Einfluss von verweilzeitinduzierten Änderungen des thermorheologischen Materialverhaltens bei Produktwechselprozessen in der Extrusion*. Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2018.
- [Der18] Dercks, M.: *Analyse von rheologischen Messdaten zur Entwicklung eines Ansatzes zur mathematischen Beschreibung zeitabhängiger Viskositätsänderungen*. Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2018.
- [Dua17] Duan Y.: *Aufbau einer SQL-Datenbank zur zentralen Speicherung rheologischer Messdaten und Programmierung eines Matlab-Front-Ends zur Ableitung von Modellparametern aus diesen Datensätzen*. Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2017.
- [Jar17] Jarofka, M.: *Inbetriebnahme eines neuartigen Messsystems zur Beurteilung der Verarbeitungsstabilität ausgewählter Kunststoffe unter Berücksichtigung verschiedener Prozessparameter sowie Belastungshistorien*. Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2017.
- [Jor18] Jordan, A.: *Untersuchung von Einflussfaktoren auf das thermorheologische Materialverhalten unter Verwendung eines Messkneters*. Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2018.
- [Jug17] Jugelt, J.: *Gegenüberstellung der Messsysteme „ExtruStab“ und „Rotationsrheometer“ durch Vergleich des erfassten thermo-rheologischen Materialverhaltens*. Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2017.
- [Kum16] Kummerow, J. W.: *CFD basierte Analyse von Extrusionswerkzeugen unter Berücksichtigung zeitabhängiger Materialeigenschaften*. Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2016.
- [Plu16] Pluhnau, R.: *Untersuchung verschiedener Werkstoffarten unter Betrachtung einer möglichen thermisch induzierten Materialänderung bei Kunststoffen*. Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2016.

- [Saa14] Saam, S.: *Auswahl und Erprobung von Farbräumen zur Beschreibung einer Farbgleichheit unter Berücksichtigung der menschlichen Wahrnehmung*. Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2014.
- [Stu16] Sturm, I.: *Untersuchung des Randschichtverhaltens bei Farbwechselprozessen in der Extrusion, unter Betrachtung eines möglichen Einflusses der Oberflächentopologie*. Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2016.
- [Stu17] Sturm, I.: *Virtuelle Berücksichtigung der Oberflächentopologie und deren Einfluss auf die Strömung in der Fließkanalrandschicht bei Produktwechselfvorgängen in der Extrusion*. Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2017.
- [Wan17] Wang, Y.: *Untersuchung des thermo-rheologischen Materialverhaltes von EVOH unter Berücksichtigung verschiedener mechanischen Belastungen am Rotationsrheometer*. Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2017.

7.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Fadenmodell für ein einfaches Makromolekül.....	4
Abbildung 2-2: Exemplarische Darstellung einer unimodalen Molmassenverteilung	5
Abbildung 2-3: Haupt- und Nebenvalenzbindungen innerhalb des Makromoleküls	6
Abbildung 2-4: Röhrenmodell	8
Abbildung 2-5: Viskositätskurven für verschiedene Fluidtypen; Molekülkettenorientierung	10
Abbildung 2-6: ZTV-Prinzip und Überführung in temperatur-invariante Masterkurve	12
Abbildung 2-7: Deformation und Schubspannung in Abhängigkeit der Zeit.....	17
Abbildung 2-8: 3D-CAD Darstellung der Knetkammer mit innenliegenden Knetschaufeln.....	19
Abbildung 2-9: Strömungs- und Schergeschwindigkeit über den Fließkanalradius.....	20
Abbildung 3-1: Korrelation zwischen Molekülkettenlängen und Winkelgeschwindigkeiten.....	25
Abbildung 3-2: Nachweis struktureller Änderungen.....	27
Abbildung 3-3: Thermo-rheologisches Materialverhalten (PE-LD; 210°C/230 °C).....	28
Abbildung 3-4: Speicher und Verlustmodul (M_1 ; PE-LD)	29
Abbildung 3-5: Nachweis der strukturellen Änderung über den Schnittpunkt $G' = G''$ (PE-LD)	30
Abbildung 3-6: Vergleich des Speichermoduls (PE-LD; 210/230 °C).....	30
Abbildung 3-7: Masterkurven (PE-LD; 210/230 °C).....	31
Abbildung 3-8: Vergleich der Materialalterung (PE-LD; 210/ 230 °C)	32
Abbildung 3-9: Alterungseffekte bei unterschiedlichen Molekülkettenlängen (PE-LD; 210 °C)...	33
Abbildung 3-10: Resultierende Stabilität bei unterschiedliche Scherraten (PE-LD; 210 °C).....	33
Abbildung 3-11: Untersuchung eines möglichen rheopexen Materialverhaltens (PE-LD).....	34
Abbildung 3-12: Einfluss von Stillstandzeiten auf die Viskosität (PE-LD).....	35
Abbildung 3-13: Einfluss der Schergeschwindigkeit auf die Reaktionskinetik (PE-LD).....	36
Abbildung 3-14: Vergleich Frequenz- und Time-Sweep-Messungen (PE-LD; 210 °C)	37
Abbildung 3-15: Thermo-rheologisches Materialverhalten (EVOH; 210°C/230 °C).....	38
Abbildung 3-16: Nachweis eines Vernetzungsnetzwerkes (EVOH; 210/230°C)	39
Abbildung 3-17: Exemplarische Abbildung einer bimodalen Molmassenverteilung.....	40
Abbildung 3-18: Thermo-rheologisches Materialverhalten (PE-HD; 210°C/230 °C)	40
Abbildung 3-19: Katalytische Wirkung verschiedener Oberflächen (PE-LD; 210 °C)	42

Abbildung 3-20: Katalytische Wirkung verschiedener Oberflächen (PE-LD; 230 °C)	43
Abbildung 3-21: Katalytische Wirkung verschiedener Oberflächen (EVOH; 210 °C)	43
Abbildung 3-22: Katalytische Wirkung verschiedener Oberflächen (EVOH; 230°C)	44
Abbildung 3-23: Schergeschwindigkeitsbereiche in der Knetkammer des Messkneters.....	47
Abbildung 3-24: Plastogramm PE-LD ($T_{\text{Soll}} = 210 \text{ °C}$, 35g)	49
Abbildung 3-25: Plastogramm EVOH ($T_{\text{Soll}} = 210 \text{ °C}$, 45g)	50
Abbildung 3-26: Plastogramm EVOH ($T_{\text{Soll}} = 230 \text{ °C}$, 45g)	51
Abbildung 3-27: Einfluss der Temperatur auf die Reaktionskinetik (EVOH, $n=1 \text{ min}^{-1}$).....	52
Abbildung 3-28: Plastogramm PA 6 ($T_{\text{Soll}} = 250 \text{ °C}$, 40g).....	52
Abbildung 3-29: ExtruStab-Messsystem (3D-CAD-Modell)	54
Abbildung 3-30: Geometrie des Probenkörpers (3D-CAD-Modell)	55
Abbildung 3-31: Drehzahlvergleich (PE-LD; $T_{\text{Bilanzraum, Soll}} = 210 \text{ °C}$).....	57
Abbildung 3-32: Drehzahlvergleich (PE-LD; $T_{\text{Bilanzraum, Soll}} = 230 \text{ °C}$)	57
Abbildung 3-33: Drehzahlvergleich (EVOH; $T_{\text{Bilanzraum, Soll}} = 210 \text{ °C}$).....	59
Abbildung 3-34: Drehzahlvergleich (EVOH; $T_{\text{Bilanzraum, Soll}} = 230 \text{ °C}$).....	60
Abbildung 3-35: Drehzahlvergleich (PA 6; $T_{\text{Bilanzraum, Soll}} = 250 \text{ °C}$).....	61
Abbildung 3-36: $L^*a^*b^*$ - Farbraum.....	65
Abbildung 3-37: Verweilzeitversuche bei 210 °C (PE-LD; 30/120/240 Minuten)	66
Abbildung 3-38: Verweilzeitversuche bei 230 °C (PE-LD; 30/120/240 Minuten)	67
Abbildung 3-39: Vergleich der Verweilzeitversuche bei 210/230 °C (PE-LD; 120 Minuten)	68
Abbildung 4-1: Korrelation zwischen Oberflächenstruktur und Farbpigmenten	72
Abbildung 4-2: Schnittdarstellung der Versuchsstrecke (geschlossener Bypass)	74
Abbildung 4-3: 1/ 5 Gew.-% Polybatch Blue 4020/ 4500 (korundgestrahlte Oberfläche)	77
Abbildung 4-4: Einfluss der Pigmentgröße (korundgestrahlte Oberfläche).....	77
Abbildung 4-5: Einfluss der Pigmentgröße (polierte Oberfläche)	78
Abbildung 4-6: Einfluss der Fließkanaloberfläche (anorganisches Farbbatch)	79
Abbildung 4-7: Einfluss der Fließkanaloberfläche (organisches Farbbatch)	79
Abbildung 4-8: Schnittdarstellung des Extrusionswerkzeuges.....	82
Abbildung 4-9: Digitalisierte Oberflächentopologien (korundgestrahlt).....	84

Abbildung 4-10: Stagnation der Parcels nach 300 s (li.: korundgestrahlt /re.: poliert).....	86
Abbildung 4-11: Strömungsbedingungen nach 300 s (li.: korundgestrahlt /re.: poliert)	86
Abbildung 4-12: Anzahl an verbliebenen Parcels im Fluidvolumen (300 s/1800 s)	87
Abbildung 5-1: Einteilung der Schergeschwindigkeit auf das Randschichtverhalten	94
Abbildung 6-1: Viskositätsvergleich Rotationsrheometer/ Extrustab (PE-LD, 210 °C)	101

7.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einflussfaktoren auf das rheologische Materialverhalten.....	10
Tabelle 2: Einfluss des Molekulargewichts und Molmassenverteilung auf die Viskosität.....	11
Tabelle 3: Versuchsmaterialien.....	23
Tabelle 4: Messmethoden zur thermo-rheologischen Materialuntersuchung.....	26
Tabelle 5: Abgeschätzte Schergeschwindigkeiten in der Knetkammer	48
Tabelle 6: Materialspezifische Füllgewichte und Drehzahlen.....	49
Tabelle 7: Korrelation Drehzahl und Schergeschwindigkeit im Ringspalt	54
Tabelle 8: Versuchsmatrix der Farbwechselversuche.....	75
Tabelle 9: Überführung des Makromodells in den Mikrobereich.....	83
Tabelle 10: Element- und Knotenanzahl / Anzahl der Parcels im Fluidvolumen	85

8 Anhang

8.1 Laborgeräte

Farbmessgeräte

Hersteller: Konica Minolta
Typ: Spectro Photometer CM-700d
Blendendurchmesser: 8 mm

Hersteller: Micro-Epsilon
Typ: colorCONTROL ACS 7000 + ACS3
Blendendurchmesser: 5 mm (bei einem Messabstand < 100 mm)

Plastograph

Hersteller: Brabender GmbH & Co.KG, Duisburg
Typ: Plastograph EC

Kompaktextruder KE19

Hersteller: Brabender GmbH & Co.KG, Duisburg
Schnecke: Drei-Zonen-Schnecke

Messknetter

Hersteller: Brabender GmbH & Co.KG, Duisburg
Typ: W 50 EHT - 3 Zonen

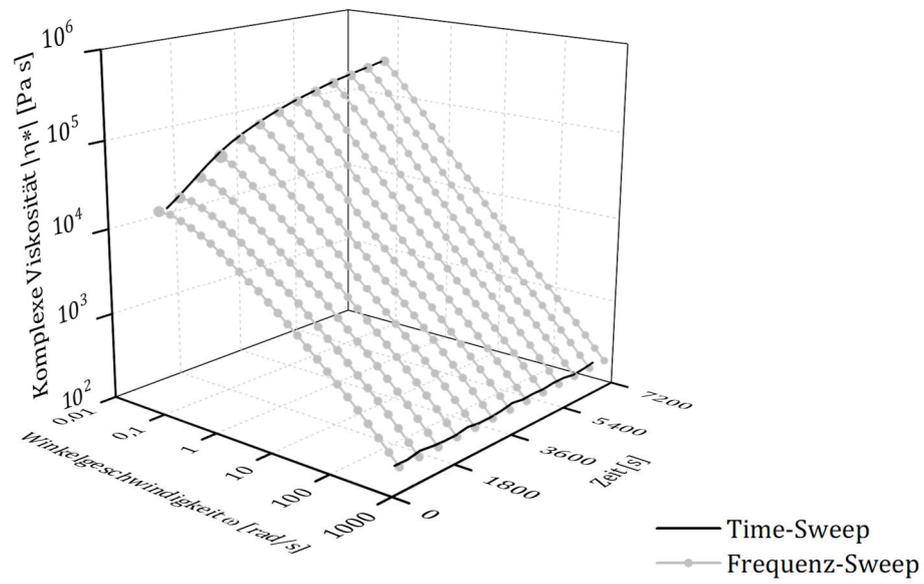
Rotationsrheometer

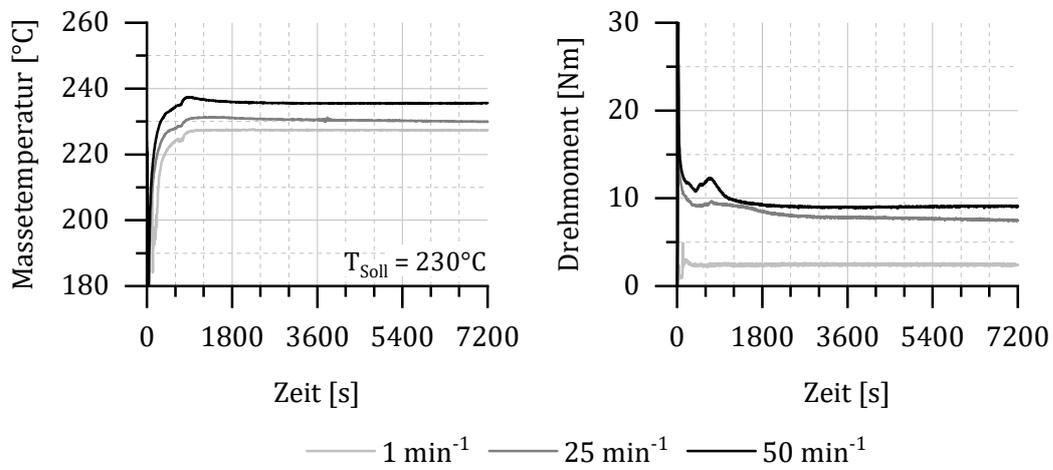
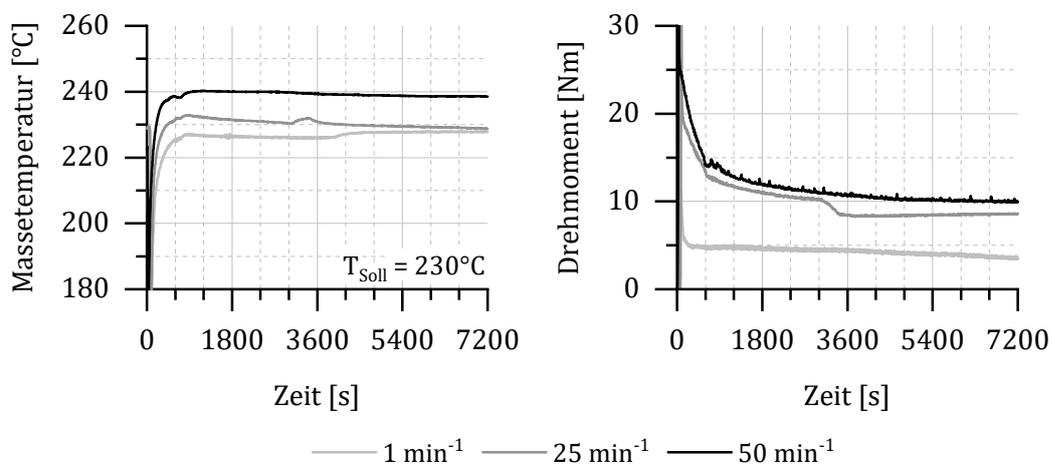
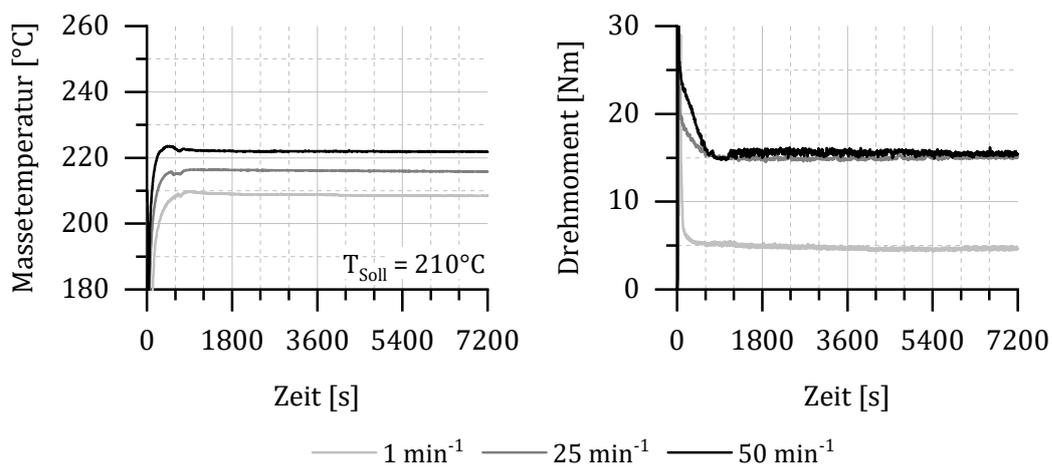
Hersteller: Malvern Instruments GmbH, Herrenberg
Typ: Bohlin Gemini II
Geometrie: Platte-Platte / Durchmesser 25 mm

8.2 Thermo-rheologische Materialcharakterisierungen

Rotationsrheometer

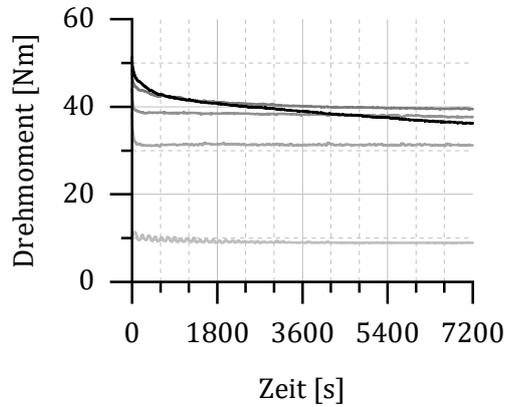
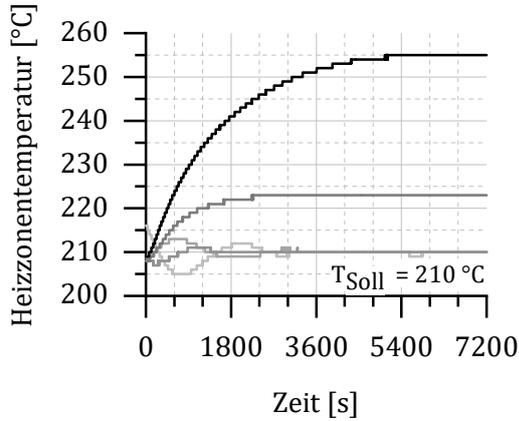
Polyethylen – niedriger Dichte (230 °C)



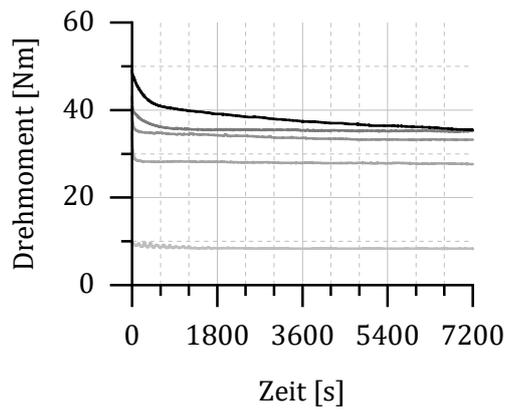
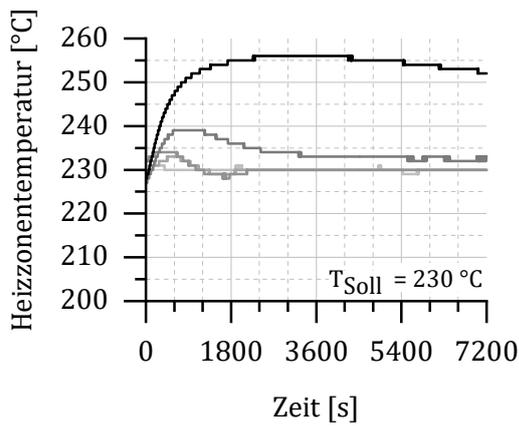
Messknetter*Polyethylen – niedriger Dichte**Polyethylen – hoher Dichte*

ExtruStab

Polyethylen – hoher Dichte

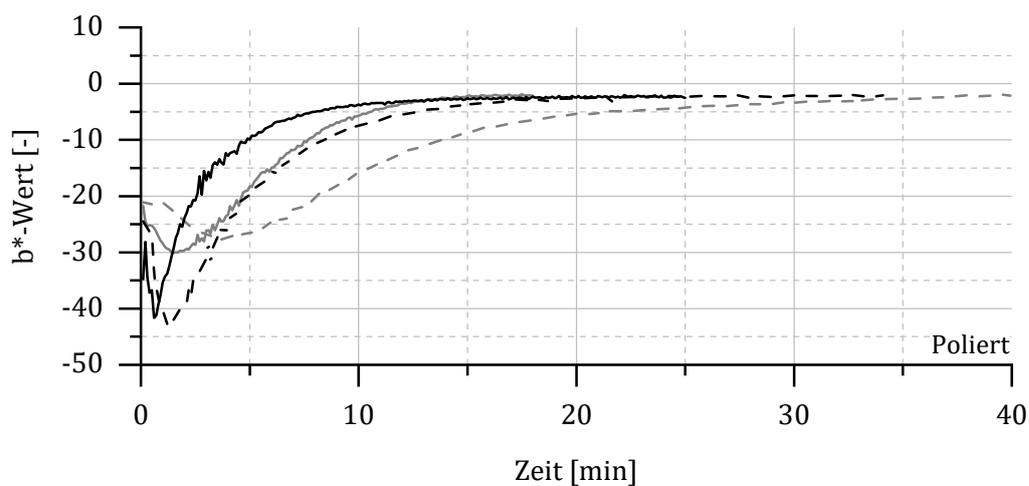


— 1 min⁻¹ — 25 min⁻¹ — 50 min⁻¹ — 100 min⁻¹ — 150 min⁻¹
 (0,99 s⁻¹) (24,65 s⁻¹) (49,31 s⁻¹) (98,61 s⁻¹) (147,91 s⁻¹)

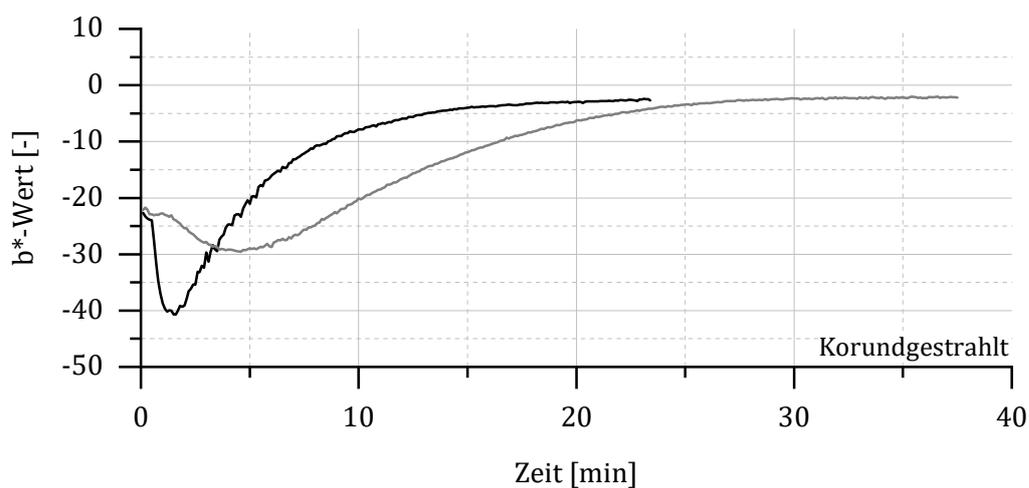


— 1 min⁻¹ — 25 min⁻¹ — 50 min⁻¹ — 100 min⁻¹ — 150 min⁻¹
 (0,99 s⁻¹) (24,65 s⁻¹) (49,31 s⁻¹) (98,61 s⁻¹) (147,91 s⁻¹)

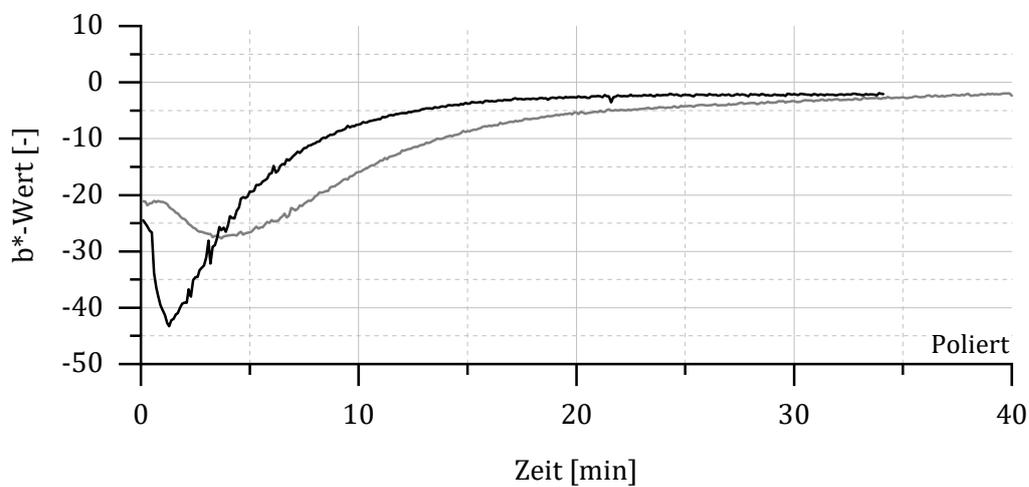
8.3 Versuchsergebnisse der Farbwechselversuche



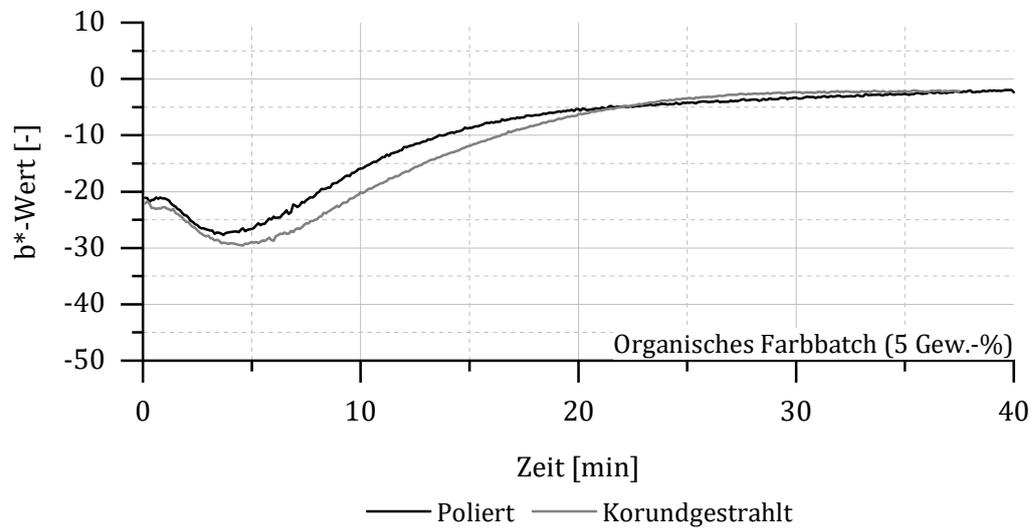
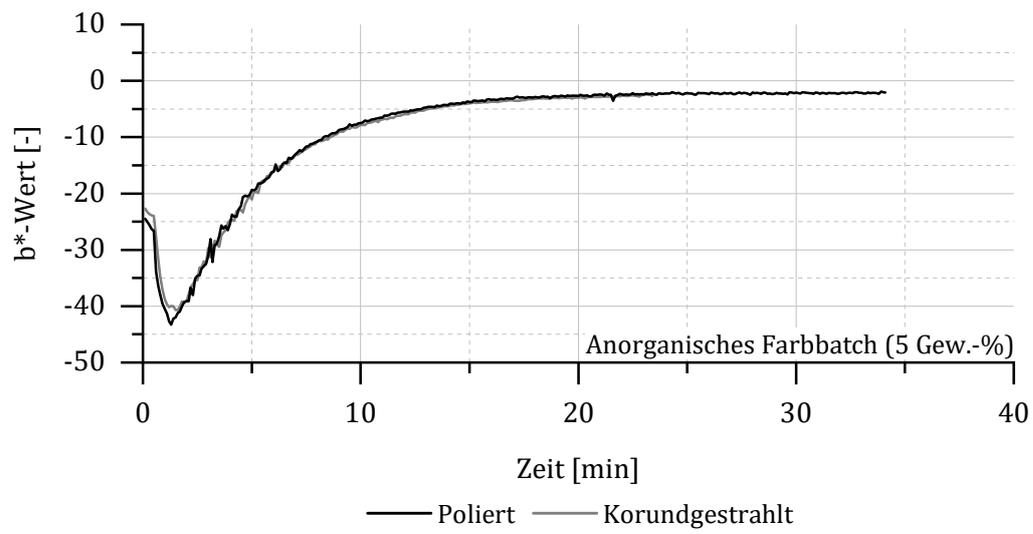
Anorganisch: — 1 Gew.-% - - - 5 Gew.-%
Organisch: — 1 Gew.-% - - - 5 Gew.-%



— Anorganisch (5 Gew.-%) — Organisch (5 Gew.-%)



— Anorganisch (5 Gew.-%) — Organisch (5 Gew.-%)



8.4 Numerische Strömungssimulationen

Verwendete Hard- und Software

Hardware

Betriebssystem:	Windows 10 Education
Arbeitsspeicher:	64 GB
Prozessor:	Intel® Xeon® CPU E5-2640 @ 2.40GHz

Software

Entwickler:	Ansys Inc.
Bezeichnung:	Ansys Workbench
Version:	17.2
Programme:	Design Modeler, Meshing, Fluent, CFD-Post

Materialdaten (CFD-Simulationen)

Lupolen 2420D

Carreau-Parameter:	A: 95.740	[Pa s]
	B: 42,07	[s]
	C: 0,5134	[-]

Dichte:	788	[kg/m ³]
---------	-----	----------------------

Farbpartikel

Dichte:	2398	[kg/m ³]
---------	------	----------------------

