

FORSCHUNGSBERICHT

Entwicklung einer Schaumrezeptur und einer innovativen Verfahrenstechnik zum Schäumen von Polyvinylchlorid

Schäumen von PVC

Carolin Feser, Kersten Kurda, Johannes Rudloff

Thema	1
Berichtszeitraum	1
Forschungsvereinigung	1
Forschungseinrichtung(en)	1
Projektsteckbrief	III
1 Einleitung	1
1.1 Anlass für das Forschungsvorhaben	1
1.2 Problemstellung	1
1.3 Zielsetzung.....	2
2 Stand der Technik	3
2.1 Verarbeitung von PVC.....	3
2.2 Extrusionsschäumen	3
2.3 Schäumen von PVC	5
2.4 Eigene Vorarbeiten zum Schäumen von PVC.....	7
2.5 Weitere eigene Vorarbeiten	8
3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels	10
4 Durchgeführte Arbeiten	11
4.1 Rezeptentwicklung	11
4.1.1 Materialauswahl	11
4.1.2 Mischen von PVC-Dryblends.....	12
4.1.3 Laborkneter.....	14
4.1.4 Probekörperherstellung	16
4.1.5 Schäumversuche im Hochdruck-Autoklav.....	17
4.1.6 Bestimmung der Schaumdichte	20
4.1.7 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	20
4.1.8 Rheologische Untersuchungen	21
4.1.9 Messung der Dehydrochlorierung (DHC)	22
4.2 Verfahrenstechnische Planung der Versuchsanlage	22
5 Diskussion der Ergebnisse	29
5.1 Rezeptentwicklung	29
5.1.1 Untersuchte Rezepturen.....	29
5.1.2 Wärmestabilität.....	33
5.1.3 Beladung im Autoklav	38
5.1.4 Aufschäumen im Ölbad	41
5.1.5 Aufschäumen mit dem Sartorius Moisture Analyzer	43
5.1.6 Aufschäumen mit der Thermoformanlage	44

5.1.7	HKR	52
5.1.8	Rheotens	55
5.1.9	DHC	59
5.2	Extrusionsschäumen	61
6	Zusammenfassung	68
6.1	Rezepturenentwicklung	68
6.2	Extrusionsschäumen von PVC	68
6.3	Untersuchung der Recyclingfähigkeit	69
7	Literaturverzeichnis	70
8	Abbildungsverzeichnis	72

Projektsteckbrief

Schaumstoffe gewinnen durch ihre geringe Dichte und das Materialeinsparpotenzial immer mehr an Beliebtheit. [Kro20] Denn Schäume können sowohl das Leistungsspektrum kompakter Formteile ergänzen als auch die Funktionalität von Bauteilen erweitern. Allerdings ist die Bandbreite der am Markt verfügbaren Schäume aufgrund der bei PVC, PE und PP schwieriger zu beherrschenden Prozesse und der relativ hohen erreichbaren Dichten noch immer gering. PVC wird vorwiegend mit chemischen Treibmitteln aufgeschäumt und somit in der Dichtereduktion stark begrenzt. In der Extrusion können derzeit PVC-Schäume mit einer Dichte von $> 0,35 \text{ g/cm}^3$ hergestellt werden. Trotz der relativ hohen Dichte sind PVC-Schäume aufgrund des vielseitigen Eigenschaftsspektrums des Grundmaterial bereits in einige Anwendungsgebiete vorgedrungen.

Ziel des Forschungsvorhabens war daher die Entwicklung eines PVC-Schaums mit einer Dichte um ca. $0,10 \text{ g/cm}^3$ sowie einer zugehörigen innovativen Technologie zum physikalischen Schäumen von PVC im Extrusionsverfahren, um dadurch dichtebedingte Limitierungen zu überwinden. Zur Erreichung des Ziels wurden verschiedene Schwerpunkte hinsichtlich des physikalischen Schäumens untersucht. Zum einen musste eine geeignete Schaumrezeptur für PVC gefunden werden. Zum anderen war die Entwicklung einer neuen Technologie erforderlich. Denn nur eine geeignete Kombination aus Schaumrezeptur und Verfahrenstechnik ermöglicht eine Herstellung von feinzelligen stabilen Schäumen. Im Rahmen der Rezepturentwicklung wurden verschiedene PVC-Typen mit unterschiedlichem K-Wert untersucht. Die Durchführung von Schäumversuchen mit einem Autoklav dienten zur Überprüfung der Notwendigkeit verschiedener Additive, wie z. B. für die Stabilisierung und Nukleierung. So konnte eine gut stabilisierte PVC-Rezeptur entwickelt werden. Ultrafeine Kreide eignet sich gut als Nukleierungsmittel.

Im Hinblick auf die Verfahrenstechnik mussten alle verfahrenstechnischen Anforderungen an die Versuchsanlage festgelegt werden. Der gegenläufige Doppelschneckenextruder wurde verlängert und die Schnecken wurden speziell auf das physikalische Schäumen von PVC ausgelegt. Zusätzlich wurde eine Schaumdüse mit einer für PVC geeigneten integrierten Drossel ausgelegt und konstruiert, um den für das Schäumen erforderlichen Druck in der Extrusionsanlage zu erzielen und konstant zu halten. Im Projekt konnte eine stabile Verarbeitung mit konstantem ausreichendem Druck am Einspritzpunkt des Treibmittels erzielt werden. Das PVC-Extrudat ist allerdings nach der Verarbeitung sehr spröde und kann das CO_2 nicht halten. Aus diesem Grund war nur die Herstellung eines PVC-Schaumes mit einer Dichte von ca. $0,9 \text{ g/cm}^3$ möglich.

Da kein Extrusionsschaum aus PVC hergestellt werden konnte, war es nicht möglich, die Untersuchungen zur Recyclingfähigkeit durchzuführen.

AiF/IGF-Projekt 22311 N:

„Entwicklung einer Schaumrezeptur und einer innovativen Verfahrenstechnik zum Schäumen von Polyvinylchlorid (PVC)“

Dauer: 01.07.2022 – 31.12.2024

Unterstützt durch den projektbegleitenden Ausschuss:

- Beologic Austria GmbH
- C4PP – Consulting for PolymerProcessing
- Chemson Polymer-Additive AG
- COLLIN Lab & Pilot Solutions GmbH
- ENTEX Rust & Mitschke GmbH
- Eurotechnica GmbH
- FOX Velution GmbH
- Hans Weber Maschinenfabrik GmbH
- IANUS Simulation GmbH
- INOVYN Deutschland GmbH
- Leistritz Extrusionstechnik GmbH
- Omya International AG
- Profine GmbH
- PROMIX Solutions GmbH
- REHAU AG + Co. KG
- Salamander Industrie-Produkte GmbH
- Tramaco GmbH
- Urban GmbH & Co Maschinenbau KG
- VEKA AG
- Westlake Vinnolit GmbH
- Böhme-Kunststofftechnik
- NMC sa
- GEHR Kunststoffwerk GmbH & Co. KG

1 Einleitung

1.1 Anlass für das Forschungsvorhaben

Der Einsatz von Schaumstoffen gewinnt durch ihre geringe Dichte und das Materialeinsparpotenzial immer mehr an Beliebtheit [Kro20]. Schäume können sowohl das Leistungsspektrum kompakter Formteile ergänzen als auch die Funktionalität von Bauteilen erweitern. Deshalb werden Schaumstoffe bereits in vielen verschiedenen Anwendungen, wie z. B. Isolierungen, Dämmungen, Industrie- und Verbraucheranwendungen, Stoßängersystemen in Kraftfahrzeugen, usw. eingesetzt [FSK21]. Allerdings ist die am Markt verfügbare Bandbreite an Schäumen noch immer gering. Neben Polyurethan (PUR) ist Polystyrol (PS) das am häufigsten für Schaumstoffe verwendete Material [FSK 2011]. Aufgrund der im Vergleich zu PUR und PS schwieriger zu beherrschenden Prozesse und der relativ hohen erreichbaren Dichten der Schäume aus Polyvinylchlorid (PVC) oder auch Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) ist deren Marktanteil momentan dementsprechend gering.

Schäume liegen häufig als Halbzeuge vor. Für thermoplastische Materialien eignet sich das kontinuierliche Extrusionsverfahren besonders gut zur Halbzeugherstellung. Dabei gibt es in der Schaumextrusion die Möglichkeit, geeignete Polymere entweder mit chemischen oder physikalischen Treibmitteln aufzuschäumen. Der Einsatz von physikalischen Treibmitteln ermöglicht die Herstellung von Schäumen mit einer deutlich geringeren Dichte als beim Einsatz von chemischen Treibmitteln. PVC wird bislang vorwiegend chemisch geschäumt und ist somit in der Dichtereduktion stark begrenzt. Derzeitig können in der Extrusion nur PVC-Schäume mit einer Dichte von $> 0,35 \text{ g/cm}^3$ hergestellt werden.

Trotz der relativ hohen Dichte sind PVC-Schäume aufgrund des vielseitigen Eigenschaftsspektrums des Grundmaterials bereits in einige Anwendungsgebiete vorgedrungen. So wird für PVC-Schäume damit geworben, dass diese zur Wärmedämmung, Schalldämmung, als Verkleidung für Türen und Trennwände, im Laborbau, im Ladenbau, zur Dekoration, bzw. Herstellung von Dekorationsteilen, im Messebau und in der Werbung, z. B. bei der Herstellung von Schildern, im Nasszellenbereich und sogar als Werkstoff bei der Herstellung von Rotorblättern für Windkraftanlagen oder beim Bootsbau und im Waggon-Bau eingesetzt werden [Buc21].

1.2 Problemstellung

Um PVC zu schäumen gibt es bereits verschiedene Ansätze, wie in Abschnitt 2.3 aufgezeigt wird. Allerdings unterliegt das Schäumen von PVC oft dichtebedingten Limitierungen, z. B. beim Einsatz von chemischen Treibmitteln. Des Weiteren wird der PVC-Schaum häufig im Batch-Verfahren hergestellt. Wie in Abschnitt 2.3 aufgezeigt wird, ist bislang kein industrielles Verfahren bekannt, das eine Extrusion von Hart-PVC zu Schäumen mit einem inerten Treibmittel wie CO_2

ermöglicht. Es besteht deshalb ein großer Bedarf an einem effektiven und effizienten Prozess zum Herstellen von PVC-Schäumen mit einer niedrigen Dichte.

1.3 Zielsetzung

Aufgrund der gegebenen dichtebedingten Limitierungen soll eine geeignete PVC-Rezeptur sowie eine einer innovativen Technologie zum physikalischen Schäumen mit einem inerten Treibmittel wie CO₂ entwickelt werden. Die Eigenschaften des PVC-Schaums sollen eine Dichte unter 0,30 g/cm³, eine sehr gute Tragfähigkeit und eine möglichst geringe Wärmeleitfähigkeit sein.

2 Stand der Technik

2.1 Verarbeitung von PVC

Die Verarbeitungsweise von PVC unterscheidet sich deutlich von anderen Thermoplasten wie z. B. Polyolefinen oder Polystyrol (PS). Während andere Thermoplaste meist als fertig granuliert Compounds vorliegen und somit direkt im Extruder verarbeitet werden können, liegt PVC meist pulverförmig vor. Das PVC-Pulver muss je nach Anwendung noch mit diversen Additiven, wie z. B. Stabilisatoren, Füllmitteln usw. versehen werden. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Temperaturempfindlichkeit des PVC. Daher muss auf eine sehr gute Temperaturkontrolle während aller Verarbeitungsschritte geachtet werden. Die Verarbeitung des pulverförmigen PVC zu Halbzeugen wie Profilen erfolgt deshalb am häufigsten auf gegenläufigen Doppelschneckenextrudern (DSE) [VDI98]. Der gegenläufige DSE zeichnet sich durch eine schonende thermische Verarbeitung und einen guten Druckaufbau aus. Zwar kann der DSE das Pulver durch seine dicht ineinandergreifenden Schnecken optimal fördern, jedoch resultiert aus der Materialförderung in nahezu geschlossenen C-förmigen Kammern eine unzureichende Dispergierung und Homogenisierung [Lim12]. Aus diesem Grund müssen die Additive mit dem PVC zuvor in einem Heiz-Kühl-Mischer zu einem PVC-Dryblend gemischt werden. Eine Aufbereitung auf Compoundern vor der Extrusion zu Halbzeugen ist ebenfalls prinzipiell möglich.

Obwohl andere Compoundieranlagen wie gleichläufige DSE, Planetwalzenextruder und Ko-Knetter gut mischen können, werden PVC-Dryblends i. d. R. in einem Heiz-Kühl-Mischer hergestellt. Der Grund hierfür ist, dass es sehr schwer ist, eine ausreichende Mischleistung in einem Compoundeur zu gewährleisten, ohne dass die lokale Massetemperatur in scherintensiven Extruderzonen einen kritischen Wert übersteigt. Zudem können Compoundiermaschinen schlecht Druck aufbauen und bringen insbesondere dabei oft viel Scherung ein [Koh17]. Dies ist für die Verarbeitung von PVC aufgrund seiner Temperaturempfindlichkeit sehr unvorteilhaft. Um einen Druckaufbau zu realisieren, wird deswegen dem Compoundierextruder ein Einschneckenextruder (ESE) nachgeschaltet. Da der ESE weder plastifizieren noch mischen muss, ist ein Einsatz bis zu einem Druck von ca. 200 bar möglich. Dabei erfolgt die Übergabe von Compoundierextruder zum Druckaufbauaggregat drucklos in den Einzugstrichter des Austragsextruders [Rud20]. Wie nachfolgend diskutiert wird, ist diese Form der Schmelzeübergabe für einen Schäumprozess nicht geeignet.

2.2 Extrusionsschäumen

Schäumprozesse sind unabhängig vom Polymertyp sehr komplex. Die Schaumbildung kann in drei Prozessschritte unterteilt werden: Bildung einer homogenen Polymer/Gas-Lösung, Nukleierung sowie Zellwachstum und Stabilisierung [Lee07]. Jeder der Prozessschritte hat Auswirkungen auf die Zellstruktur und -verteilung. Diese in Kombination mit der Polymermatrix bestimmen wiederum die Schaumeigenschaften. Aufgrund der komplexen Zusammenhänge zwischen

Einflussfaktoren und den Eigenschaften müssen die Prozessparameter für das jeweilige Polymer/Treibgas-Gemisch genau auf die Extrusionsanlage angepasst werden [Thr04].

Eine Einteilung des Schäumens von Polymeren kann nach dem Treibmitteltyp erfolgen. Hierbei wird zwischen chemischen und physikalischen Treibmitteln unterschieden [Hur90]. Tabelle 2-1 gibt einen Überblick über die beiden Verfahren. Insbesondere für niedrige Schaumdichten ist das physikalische Schäumen besser geeignet.

Tabelle 2-1: Vergleich zwischen physikalischen und chemischen Schäumen

	Physikalisch	Chemisch
Treibmittel	Inerte Gase, wie Stickstoff und Kohlendioxid sowie niedrig siedende Flüssigkeiten	Feste organische oder anorganische Stoffe, die meist als Masterbatch vorliegen
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> • Geringe Rohstoffkosten • Hohe Aufschäumgrade • Sehr geringe Schaumdichten • Keine zusätzliche Steuerung einer chemischen Reaktion notwendig 	<ul style="list-style-type: none"> • Geringe Anlagenmodifizierung • Zersetzungsprodukte können direkt als Nukleierungsmittel wirken

Für die Schaumherstellung ist eine homogene Mischung aus Polymer, Treibmittel und weiteren Additiven notwendig. Hierbei stoßen ESE wegen ihrer schlechten Mischwirkung an ihre Grenzen und werden somit überwiegend als Plastifizier- und Mischaggregat im Schaumspritzguss eingesetzt [Alt10]. Für das physikalische Schäumen werden deshalb häufig sogenannte Tandemanlagen eingesetzt [Was14]. Diese sind eine Kombination aus gleichläufigem DSE für das Aufschmelzen sowie die homogene Verteilung aller Rezepturbestandteile und ESE für das Abkühlen der Polymer/Treibmittel-Mischung. Nachteil dieses Verfahrens ist die aufwendige Verfahrenstechnik. Alternativ sind am Markt verschiedene maschinenunabhängige Kühlmischer erhältlich, die beim Schäumen von Thermoplasten eingesetzt werden [Flu20, Heu18]. Die Module fungieren als Mischer-Wärmetauscher und können somit ggfs. den Kühlextruder sogar ersetzen. Vorteilhaft ist, dass die Schäum-Module einfach und schnell an bestehende Anlagen installiert werden können. Allerdings ist ein Einsatz beim Schäumen von PVC nicht ohne weiteres möglich, denn die Kühlmischer haben einen hohen Druckverbrauch [Die20]. Zudem weisen Kühlmischer Totzonen im Inneren auf, sodass sich das PVC durch die hohe Temperatureinwirkung an diesen Stellen zersetzen und somit den Kühlmischer schädigen würde.

Der Druck muss im Extruder nach der Treibmittelzugabe immer über einen kritischen Druck gehalten werden, bei dem eine Löslichkeit des Treibmittels in der Schmelze gewährleistet bleibt [Alt10, Lee07, Thr04]. Bei CO₂ sind dies beispielsweise 80 bar [Die20]. Deshalb ist eine drucklose Übergabe der Schmelze vom Compoundierextruder zum Austragsextruder, wie sie bei PVC üblich ist, für eine Schaumextrusion nicht möglich. Nach dem Extruder muss im Extrusionswerkzeug dann ein abrupter Druckabfall erfolgen. Durch diesen wird die Löslichkeit des Treibmittels schlagartig reduziert und das Schmelze/Treibmittel-System

befindet sich in einem metastabilen Zustand. Um wieder ein stabiles zweiphasiges System zu erreichen, muss eine Energiebarriere überwunden werden [Nag04, Tat05]. Die notwendige freie Energie weist ein Maximum, den kritischen Keimradius, auf. Zellkeime, die mindestens dem kritischen Keimradius entsprechen, können wachsen, kleinere Keime zerfallen. Durch die anschließende Abkühlung wird die Expansion verringert und die Schaumstruktur eingefroren, so dass eine Stabilisierung des Schaums erfolgt. Durch eine späte Stabilisierung können die Zellwände aufreißen und ein offenzelliger Schaum entsteht [Yas96]. Offenzellige Schäume haben zwar gute schallisolierende Eigenschaften, jedoch sind sie nicht für eine gute thermische Isolation geeignet. Hierfür eignen sich geschlossenzellige Schäume deutlich besser. Entscheidende Faktoren für die Schaumstruktur sind neben verfahrenstechnischen Parametern wie Schäumdauer, Temperatur beim Schäumen, Übersättigungsgrad und hydrostatischem Druck auch die viskoelastischen Eigenschaften des Polymer/Gas-Gemisches und das eingesetzte Nukleierungsmittel [Nag04]. Die Zugabe von Nukleierungsmitteln senkt dabei die Energiebarriere, die für die Keimbildung nötig ist [Alt10, Lee07, Thr04]. Dadurch entstehen mehr Zellkeime und somit ein sehr feinzelliger Schaum. Als Nukleierungsmittel können verschiedene lösliche, wie z. B. Trisamide oder Sorbitolderivate, und unlösliche Substanzen dienen. Beispiele für unlösliche Nukleierungsmittel sind Erdalkali-Metalle, Füllstoffe wie Talk oder Farbstoffe wie Titandioxid sowie Salze von Carbon-, Phosphor- und Schwefelsäuren [Blo05, Ten07, Zwe09]. D. h. neben der geeigneten Verfahrenstechnik, muss auch eine geeignete Schaumrezeptur vorliegen.

2.3 Schäumen von PVC

Das zugängliche Wissen zum Schäumen von PVC ist stark limitiert. Am Markt verfügbare Hart-PVC-Schäume haben typischerweise eine Dichte zwischen $0,50 \text{ g/cm}^3$ und $0,70 \text{ g/cm}^3$ [For20]. Die Herstellungsprozesse von entsprechenden Produkten ist meistens Know-How der Verarbeiter und wenige wissenschaftliche Arbeiten sind hierzu bekannt. Über chemische Treibmittel können aber in der Extrusion PVC-Schäume bis zu einer Dichte von ca. $0,30 \text{ g/cm}^3$ hergestellt werden [Noa06]. Eine Patentrecherche zeigte, dass bereits Versuche unternommen wurden, um Schäume aus PVC mit einer niedrigeren Dichte herzustellen. Die hohe Dichte des PVC ($1,40 \text{ g/cm}^3$), die hohe Zähigkeit der Schmelze und die niedrigen Verarbeitungstemperaturen erschweren allerdings die Herstellung eines Schaums mit sehr geringer Dichte.

Zum Schäumen von PVC wurden einerseits die Vorgehensweise zur Herstellung von Styropor als auch andererseits der Einsatz von Glashohlkugeln und Blähtonen erprobt. Allerdings hatten derartige Schäume ein schlechtes Druckverformungsverhalten [Noa06]. Im Patent DE102006046868 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung eines bevorzugt offenzelligen Schaums aus PVC beschrieben [Noa06]. Hohlkugeln aus einem thermoplastischen Kunststoffmaterial, die eine niedrig siedende Flüssigkeit enthalten, chemische bzw. physikalische Treibmittel sowie weitere Additive werden dem PVC zugegeben. Bei einer

Temperaturerhöhung auf 150 °C bis 220 °C erfolgt dann das Aufschäumen des PVC. Die so erreichte Dichte liegt zwischen 0,10 g/cm³ und 0,30 g/cm³. Das Verfahren bezieht sich jedoch auf pastenförmiges Weich-PVC, ist also für ein Extrusionsschäumen von Hart-PVC nicht geeignet.

In Patent EP1730220 B1 wird die Herstellung eines vernetzten geschlossenzelligen PVC-Hartschaumstoffkörpers beschrieben [Els06]. Hierzu wird eine Mischung aus PVC, einem Isocyanat oder Polyisocyanat, einem organischen Anhydrid und einem chemischen Treibmittel hergestellt. Danach entsteht in einer Pressvorrichtung unter Druck- und Wärmeeinwirkung ein Formling. Die Expansion, Aushärtung und Vernetzung des Formlings erfolgt schließlich mit Hilfe von Wärme, Wasser bzw. Wasserdampf in einer Expansionsvorrichtung. Mit diesem Verfahren ist es möglich, Leichtschäume mit einer Dichte von 0,03 g/cm³ bis 0,20 g/cm³ oder Schwertschäume mit einer Dichte über 0,20 g/cm³ zu fertigen. Jedoch können bei diesem Verfahren keine kontinuierlichen Schäume hergestellt werden. Des Weiteren sind die Stoffe Isocyanat und Polyisocyanat gesundheitsgefährdend und brennbar, wodurch erhebliche Sicherheitsmaßnahmen erforderlich sind.

Während in Patent DE19822945 A1 zum Schäumen von Polymeren Gemische aus Fluorkohlenwasserstoffen als Treibmittel eingesetzt werden [Kru98], wird in Patent DE6011494 T2 lediglich ein einzelner gasförmiger Fluorkohlenwasserstoff (HFC), z. B. Tetrafluorethan, als Treibmittel verwendet [Cro06]. Das HFC wird in einen beliebigen Extruder mit geschmolzenem PVC injiziert. Je nach Schaum Anwendung ist es möglich, die Schaumdichte in einem weiten Bereich über die Strömungsgeschwindigkeit des Treibmittels einzustellen und verschiedene Extrusionsdüsen zu verwenden. Dieses Verfahren erscheint vielversprechend im Hinblick auf die Herstellung von PVC-Schäumen mit einer Dichte niedriger 0,20 g/cm³ und auf die kontinuierliche Verarbeitung im Extruder. Somit wären diese Schäume als isolierender Schaumstoffkern in ein PVC-Hohlprofil geeignet. Allerdings sind HFC nicht ungefährlich und dadurch müssten enorme Sicherheitsvorrichtungen getroffen werden. Deshalb bedarf es anderer Lösungen insbesondere für KMU. In diesem Vorhaben soll daher CO₂ als Treibmittel verwendet werden, was gegenüber HFC als inertes Gas deutliche Vorteile hat.

Im Hinblick auf die Herstellung schaumgefüllter PVC-Profile ist ein Ausschäumen mit PVC die nächstliegende Möglichkeit. Einen ersten Anhaltspunkt in die richtige Richtung gibt das Patent DE 1020011053882 B3 der Firma kdc Kunststoffe, Additive und Beratung GmbH [Dan11]. Hier wird ein Verfahren zur Herstellung ausgeschäumter Extrusionsprofile aus Hart-PVC beschrieben. Das Profil besteht aus einer kompakten PVC-Außenschicht und einem Schaumkern aus PVC. Im Patent wird ein Co-Extrusionswerkzeug teilweise mit Abmessungen der entscheidenden Komponenten detailliert beschrieben. Über den Profilquerschnitt können allerdings bei einem vollständigen Ausschäumen nur Dichten im Bereich von 0,40 g/cm³ bis 1,20 g/cm³ erreicht werden. Zudem ist bei der Patentschrift kein Machbarkeitsbeweis enthalten.

Zusammenfassend kann deshalb festgehalten werden, dass noch kein industrielles Verfahren bekannt ist, das eine Extrusion von Hart-PVC zu Schäumen mit einer Dichte unter $0,30 \text{ g/cm}^3$ mit einem inerten Treibmittel wie CO_2 ermöglicht. Alternativ kann PVC auch in einem Hochdruck-Autoklav im Labor geschäumt werden. Eine Prinzipskizze ist in Abbildung 2-1 dargestellt. Schmelzegepresste Probekörper aus PVC werden unter hohem Druck (bis zu 100 bar) bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkt (max. bei ca. $150 \text{ }^\circ\text{C}$) mit dem physikalischen Treibmittel (CO_2) versetzt. Bedingt durch den hohen Druck steigt die Diffusion und Löslichkeit des Gases im Polymer. Über einen Zeitraum von mehreren Stunden oder Tagen wird das PVC mit Treibmittel gesättigt. Ist ein Gleichgewicht erreicht, wird der Druck abgelassen, der Autoklav geöffnet, die Probekörper herausgenommen und in ein Ölbad oder Ofen gelegt. Dort kommt es durch die hohe Temperatur zu einem Übergang des PVC in den Schmelzezustand und gleichzeitig zu einem Freisetzen des Gases, sodass ein Aufschäumen stattfindet. Über die Messung der Gewichtszunahme der Proben können die Löslichkeit und Diffusion der Gase über Sättigungskurven berechnet werden. Allerdings können in diesem Verfahren nur kleine Probekörper eingesetzt werden. Zudem dauert der gesamte Schäumprozess mit mehreren Stunden bis zu einigen Tagen zu lang für den industriellen Einsatz. Das Schäumen im Autoklav ist daher nur für Versuche im Labormaßstab geeignet.

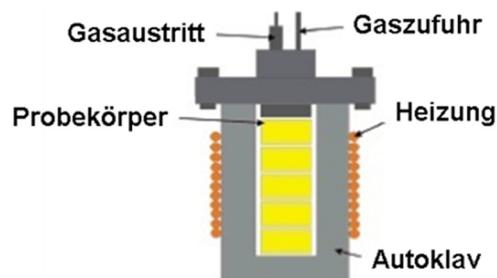


Abbildung 2-1: Prinzipskizze eines Autoklavs zum Schäumen

2.4 Eigene Vorarbeiten zum Schäumen von PVC

Im Vorfeld wurden gezielt Versuche zum Schäumen von PVC durchgeführt. Hierzu wurde eine PVC-Mischung in Anlehnung an eine hauseigene PVC-Fensterrezeptur in einem Heiz-Kühl-Mischer hergestellt. Die Rezeptur unterschied sich darin, dass Talkum (1 %) anstatt Kreide zugegeben wurde. Nachfolgend wurde das Dryblend zu Strängen extrudiert und zu Mikrogranulat granuliert. Anschließend wurde das Mikrogranulat bei der Firma Fox Velution GmbH, Lichtenfels in einem Autoklav mit CO_2 beaufschlagt und aufgeschäumt. Abbildung 2-2 zeigt deutlich, dass sich das Volumen bei gleichem Gewicht deutlich vergrößert hat (links und mittig). Während das PVC-Ausgangsmaterial eine Dichte von $1,34 \text{ g/cm}^3$ aufweist, verringert sich die Dichte des geschäumten PVC auf $0,46 \text{ g/cm}^3$. Anhand der Untersuchungen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) kann die Schaumstruktur ermittelt werden. Rechts in Abbildung 2-2 ist deutlich zu sehen, dass die PVC-Schaumstruktur viele sehr kleine Zellen um ca.

1 μm , jedoch auch einige sehr große Zellen von ca. 10 μm aufweist. Die durchgeführten Vorversuche zeigen, dass mit einer nicht optimierten Rezeptur und CO_2 als Treibmittel ein physikalisches Schäumen möglich ist. Es wird eine Dichte erreicht, die der von marktüblichen PVC-Schaumplatten entspricht. Dabei weichen sowohl die erreichte PVC-Schaumdichte als auch die Schaumstruktur noch etwas vom Ziel ab. Dies ist jedoch als positiv zu bewerten, denn es wird ohne jegliche Optimierung eine Schaumqualität erreicht die z. B. auch für PLA einen mittleren Wert in solchen Versuchen darstellt [Bon15, Kus19]. PLA kann durch eine Optimierung des Materials und der Prozessparameter zu einer Dichte unter $0,05 \text{ g/cm}^3$ gebracht werden. Deshalb erlauben die Ergebnisse eine positive Prognose, dass während des Forschungsvorhabens mit einer entsprechenden Rezepturentwicklung und einem optimierten Schäumprozess für PVC eine signifikante Verbesserung erzielt werden kann und die Ziele erreicht werden können.

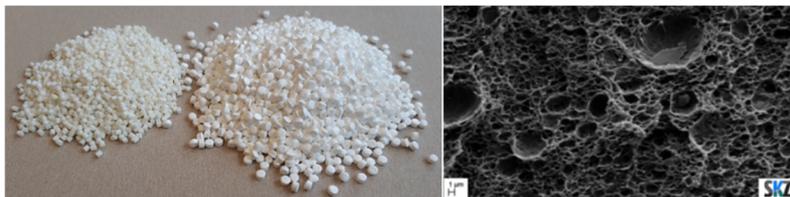


Abbildung 2-2: Jeweils 20 g PVC-Ausgangsmaterial (links), geschäumtes PVC (mittig) und REM-Aufnahme des PVC-Schaums (rechts)

2.5 Weitere eigene Vorarbeiten

Durch diverse Projekte konnte am SKZ ein großes Know-How in den Bereichen Extrusion und Schäumen aufgebaut werden. So wurden bereits Projekte zum Ausschäumen von Profilen bearbeitet. In einem abgeschlossenen Vorhaben wurde ein Fensterrahmen, der komplett aus PU besteht, entwickelt (PTJ 0327654 A bis H). Zur Dämmung dient hier ein Kern aus PU-Isolierschaum, der von einer dünnen kompakten Schicht aus PU-Vollmaterial umhüllt ist [Pop11]. Im Rahmen eines EU-Projektes (FP7-SME-2013, Grant Agreement number 063392) konnten erste Erfahrungen zum Ausschäumen von PVC-Profilen gesammelt werden. Der Fokus lag im Projekt auf dem chemischen Schäumen von PS. Neben der Schaumrezeptur wurde ein Extrusionswerkzeug entwickelt, sodass am Projekteende einfache, rechteckige mit PS ausgeschäumte PVC-Profile hergestellt werden konnten. Jedoch hatte der erzielte Schaum keine ausreichend niedrige Dichte. Ebenso stellte sich die Verwendung eines ESEs als Schaumextruder nicht als optimal dar. Der Einsatz einer Kühlanlage wäre aber von Vorteil. In einem abgeschlossenen Vorhaben (IGF 19EWN) wurde eine innovative Verfahrenstechnik zur Herstellung hochwärmeisolierender Fassadenelemente entwickelt [Die20]. Sowohl eine umfangreiche Schaumrezepturentwicklung und die Verfahrenstechnik hinsichtlich des physikalischen Schäumens von PS als auch die Auslegung, die Konstruktion und die Fertigung eines speziellen Co-Extrusionswerkzeugs zum Ausschäumen eines PVC-Profils mit PS wurden durchgeführt. Das Konzept für die Verfahrenstechnik zur Fertigung von PS-Schaum

gefüllten Fassadenprofilen in einem Produktionsschritt wurde durch den Aufbau der gesamten Extrusionsanlage umgesetzt [Die20].

3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

PVC-Schäume mit niedriger Dichte besitzen ein hohes Anwendungspotenzial. Allerdings ist die Entwicklung anspruchsvoll und mit hohen Risiken verbunden. Hier können durch anwendungsorientierte, vorwettbewerbliche Arbeiten die Entwicklungsrisiken insbesondere für KMU stark reduziert werden. Das Ziel des Projekts ist die Entwicklung eines Schaumes aus PVC mit einer Dichte unter $0,30 \text{ g/cm}^3$, bevorzugt $0,10 \text{ g/cm}^3$, einer sehr guten Tragfähigkeit und einer möglichst geringen Wärmeleitfähigkeit. Hierzu sind sowohl eine umfangreiche Rezepturentwicklung für den PVC-Schaum als auch die Entwicklung einer innovativen Technologie zum physikalischen Schäumen mit einem inerten Treibmittel wie CO_2 erforderlich. Nur eine geeignete Kombination aus Schaumrezeptur und Verfahrenstechnik ermöglicht es, das angestrebte Ziel zu erreichen.

Dazu sollen folgende Hypothesen validiert werden:

- Die neue Verfahrenstechnik bietet erhebliches Potenzial, den Prozess zur Herstellung von Schäumen aus PVC effektiv und effizient zu gestalten.
- Durch den Einsatz von CO_2 als Treibmittel kann auf sicherheitskritische Treibmittel wie Fluorkohlenwasserstoffe verzichtet werden.
- Es besteht die Möglichkeit, den entwickelten PVC-Schaum vorwiegend als Halbzeuge wie Platten oder Rundprofile mit einer Dichte unter $0,30 \text{ g/cm}^3$ einzusetzen.
- Mittels geeigneter Schaumrezeptur und neuem Prozess ist es möglich, feinzellige PVC-Schäume mit Dichten um ca. $0,10 \text{ g/cm}^3$ zu erzielen, so dass diese für die PVC-Schaumkerne in modernen Fenstern eingesetzt werden können.

Zur Zielerreichung müssen verschiedene Herausforderungen überwunden werden. PVC ist sehr temperaturempfindlich, was eine sehr gute Prozesskontrolle voraussetzt. Aus verfahrenstechnischer Sicht muss sichergestellt sein, dass an der kompletten Extrusionsanlage stets ein Druck von über 70 bar anliegt und die Anforderungen an die Treibmitteleinmischung und Temperaturkontrolle für PVC erfüllt sind. Hierzu soll ein gegenläufiger Doppelschneckenextruder (DSE) genutzt werden. Mithilfe der Ergebnisse können Möglichkeiten und Grenzen dieses Verarbeitungsverfahrens zur Herstellung von Schäumen aus PVC mit einem physikalischen Schäumverfahren abgeschätzt werden. Um die erlangten Erkenntnisse vor allem für KMU nutzbar zu machen, werden konstruktive Handlungsanweisungen und Hinweise für die PVC-Rezeptur und die Anlagengestaltung erarbeitet.

4 Durchgeführte Arbeiten

4.1 Rezepturenentwicklung

4.1.1 Materialauswahl

Für eine gute Verarbeitbarkeit musste die richtige Schaumrezeptur gefunden werden. Neben dem hohen Füllstoffanteil sind die Viskosität bzw. das Fließverhalten zu beachten. Daher wurden die für die Entwicklung des PVC-Schaums benötigten Materialien einzeln sorgfältig ausgewählt. Bei der Auswahl der Materialien wurde hinsichtlich der Eigenschaften von PVC auch auf bestimmte Parameter wie Viskosität, Verarbeitungstemperatur und thermische Stabilität geachtet.

Alle PVC-Typen sind für die Extrusion geeignet. Der wesentliche Unterschied der einzelnen Typen liegt im K-Wert, also der mittleren Molmasse des PVCs. Es werden PVC-Pulver der Firma Westlake Vinnolit GmbH & Co. KG mit den K-Werten 60, 65 und 68 sowie der Firma INOVYN Deutschland GmbH mit den K-Werten 57, 63 und 67 untersucht.

Durch den Einsatz von Nukleierungsmitteln kann die Zellmorphologie gezielt beeinflusst werden. Standardmäßig wurde ein extrem reines und ultrafein gemahlenes Talkum der Firma Imerys S.A. verwendet. Neben Talkum wurden ebenfalls verschiedene Kreidetypen der Firma Omya International GmbH untersucht. Diese sind in Tabelle 4-1 dargestellt. Zusätzlich wurde ein chemisches Treibmittel der Firma TRAMACO GmbH als aktives Nukleierungsmittel eingesetzt. Das polymergebundene modifizierte Azodicarbonamid liegt als gelbes Granulat vor, zersetzt sich bei einer Temperatur von ca. 170 °C und hat einen Treibmittelgehalt von ca. 45 %. Beim exothermen Zersetzungsverlauf werden die Gase N₂, CO, CO₂ und NH₃ wirksam.

Tabelle 4-1: Überblick der eingesetzten Kreide-Typen

	Oberflächenbeschichtung	Teilchendurchmesser d98 %	Teilchendurchmesser d50 %	Bemerkung
Kreide 1	Ja	5 µm	0,8 µm	Ultrafeines Calciumcarbonat-Pulver
Kreide 2	Ja	8 µm	1,7 µm	Sehr feines Calciumcarbonat-Pulver
Kreide 3	Ja	15 µm	2,6 µm	Sehr feines Calciumcarbonat-Pulver
Kreide 4	Nein	26 µm	5,5 µm	Feines, sehr weißes Marmor­mehl

Thermische Stabilisatoren sind ein essenzieller Bestandteil der Rezeptur, da das PVC an sich sehr temperaturempfindlich ist. Diese sollen daher die Zersetzung des PVC als auch Schädigungen der Extrusionsanlage und des Werkzeugs

durch Brenner vermeiden. Eine Thermostabilität von mindestens 35 Minuten wurde durch die Variation des Stabilisatorsystems und der -konzentration angestrebt. Es kamen drei verschiedene One-Pack Systeme auf Basis eines Calcium/Zink (CaZn)-Stabilisators zum Einsatz. Hierbei wirken die Metalle als Säurefänger gegen freierwerdendes Chlor. Untersucht wurden die Stabilisatorsysteme: Stabi A, der Firma Reagens Deutschland GmbH sowie Stabi B und Stabi C der Firma Akdeniz Chemson Additives AG.

Sowohl äußere und innere Gleitmittel als auch Fließhilfen der Firma Reagens Deutschland GmbH sowie der Firma Akdeniz Chemson Additives AG kamen zum Einsatz. Als äußeres Gleitmittel dient z. B. ein Polyethylen-Wachs. Fettsäureester werden als innere Gleitmittel eingesetzt.

Der eingesetzte Schlagzähmodifizier der Firma Dow Deutschland Anlagengesellschaft mbH ist ein Acrylpolymer mit einer Kernschalenstruktur, welches für PVC-Anwendungen eingesetzt und für die Extrusion geeignet ist.

Als Weichmacher wurde ein sehr effektiver, niedrigviskoser Universalweichmacher für PVC der Firma Evonik Oxeno GmbH & Co. KG eingesetzt. Der Weichmacher besteht aus Di-isononyl-phthalat (DINP).

Als Verschnittkomponente wurde ein Emulsions-PVC (E-PVC) mit dem K-Wert 59 eingesetzt. Es besteht aus 0,2 – 1,5 µm großen Primärpartikeln und soll die Schmelzeshomogenität verbessern. E-PVC wirkt somit als Verarbeitungshilfe und reduziert den Gleitmittelbedarf [Wes23]. Des Weiteren wurden zwei verschiedene Emulsions-Copolymerisate aus Vinylchlorid (VC) mit unterschiedlichen Vinylacetat (VAc)-Anteilen getestet. Das VC-VAc Copo 1 hat einen K-Wert von 57 und einen VAc-Anteil von 11 %, VC-VAc Copo 2 einen K-Wert von 50 und einen VAc-Anteil von 13 %. Alle Komponenten wurden von der Firma Westlake Vinnolit GmbH & Co. KG zur Verfügung gestellt.

4.1.2 Mischen von PVC-Dryblends

Die Verarbeitung von pulverförmigem PVC im Extruder ist nicht ohne Weiteres möglich. Es bedarf der Zugabe an verschiedenen Additiven, um Schädigungen der Extrusionsanlage und des Werkzeugs zu vermeiden. Aufgrund der Temperaturempfindlichkeit wurden dem PVC die benötigten Additive effektiv und schonend in Heiz-/Kühl-Mischern zugegeben. Abbildung 4-1 zeigt die schematische Darstellung eines Heiz-/Kühl-Mischers. Je nachdem, wie viel Material für die jeweilige Untersuchung benötigt wurde, kamen Heiz-/Kühl-Mischer verschiedener Größen zum Einsatz.

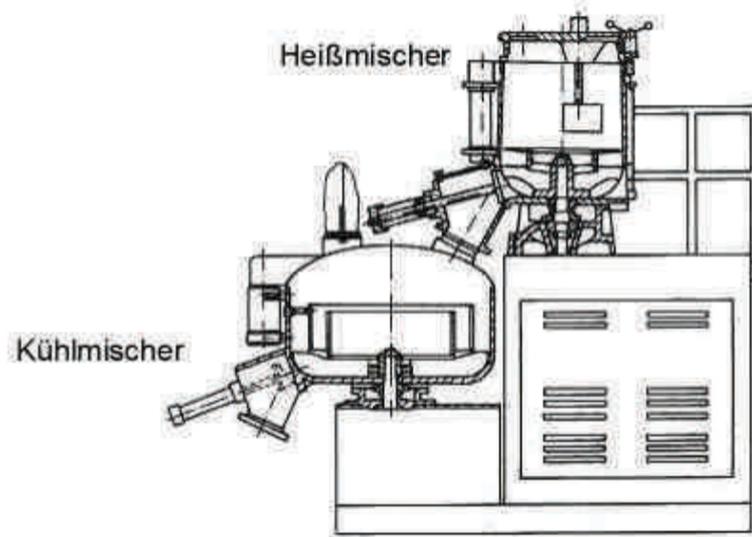


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung eines Heiz-/Kühl-Mischers [Mic92]

Zu Beginn des Projekts wurden Kleinmengen von ca. 3,5 kg mit dem Heiz-/Kühl-Mischer FML 10 – 23 der Firma Zeppelin Systems GmbH zu Dryblends verarbeitet. Der Heizmischer hat ein Volumen von 10 l und eine Drehzahl bis 4.200 min^{-1} . Der Kühlmischer verfügt über ein Volumen von 23 l und eine Drehzahl bis 500 min^{-1} . Da für die Materialentwicklung erste Versuche auf dem Laborknetter durchgeführt wurden und pro Versuchsdurchgang nur 50 g Material benötigt wurden, wurde ein Minimischer für Kleinmengen beschafft, um Material einzusparen. Der Heiz-/Kühl-Mischer FML 10 – 23 wurde zudem noch zum Mischen der Dryblends für die Herstellung von Granulat eingesetzt. Das Granulat wurde zur Bestimmung der rheologischen Eigenschaften im Rheometer benötigt.

Für Kleinmengen von ca. 350 g wurde der Minimischer vom Typ Thermomix TM6 der Firma Vorwerk Elektrowerke GmbH & Co. KG eingesetzt (siehe Abbildung 4-2). Die Heizung hat eine Leistungsaufnahme von 1.000 W. Der Minimischer verfügt über eine integrierte Waage mit einem Messbereich von -3.000 g bis +3.000 g. Der Mixtopf mit Heizung und eingebautem Temperaturfühler fasst eine maximale Füllmenge von 2,2 l.

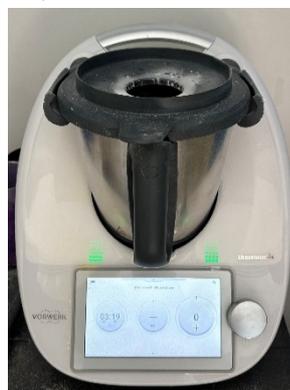


Abbildung 4-2. Minimischer Thermomix TM6

Das für die Extrusionsversuche benötigte Dryblend wurde mit dem Containermischer CM 80-H der Firma Mixaco – Dr. Herfeld GmbH & Co. KG vorbereitet. Der

Containermischer hat ein Behältervolumen von 80 l, wodurch Chargen bis zu 40 kg hergestellt werden können. Die maximale Drehzahl beträgt 1.000 min^{-1} .

Beim Mischen wurden alle pulverförmigen Bestandteile der Rezeptur in den Mischer gegeben. Mit hoher Drehzahl wurde das Pulver gemischt und bis auf ca. 105 °C im Minimischer und dem Heiz-/Kühl-Mischer sowie auf ca. 120 °C im Containermischer erwärmt. Anschließend wurde die Pulvermischung mit geringer Drehzahl auf ca. 40 °C abgekühlt.

4.1.3 Laborkneter

Aufgrund der reduzierten Gangsteigung der Schnecke und der damit einhergehenden höheren Verweilzeit des Materials im Extruder war das Ziel eine Thermostabilität des PVC von ca. 35 Minuten.

Zur Bestimmung der Wärmestabilität der verschiedenen PVC-Rezepturen wurde die Metastation 4E mit Messkneter 50 EHT der Firma Anton Paar Germany GmbH eingesetzt (siehe Abbildung 4-3).



Abbildung 4-3: Metastation 4E mit Messkneter 50 EHT, Firma Anton Paar Germany GmbH

Der Messkneteter besitzt drei separat temperierbare Kammern für einen Einsatz bis zu 500 °C. Die gegenläufig nach innen rotierenden Schaufeln (siehe Abbildung 4-4) rotieren in einem Drehzahlverhältnis von 2:3, was eine gute Mischleistung hervorruft. Dadurch kann mit dem Messkneteter die Verarbeitung auf dem gegenläufigen Doppelschneckenextruder simuliert werden. Insgesamt ist eine Drehmomentbelastung von bis zu 200 Nm möglich. Ebenfalls können mit Hilfe des Messkneteters Proben für weitere Untersuchungen hergestellt werden.



Abbildung 4-4: Schaufeln des Messkneteters, links: frei liegend, rechts: in der Kneterkammer eingebaut

Beim Kneterversuch wird der Probenwiderstand gegen die Knetschaufeln in einem Messdiagramm graphisch dargestellt. Mit Hilfe dieses sogenannten „Plastogramms“ wird die Beziehung zwischen Drehmoment und Temperatur bzw. Zeit unter Berücksichtigung von strukturellen Materialveränderungen aufgezeigt. (siehe Abbildung 4-5). Das zum Probenwiderstand proportionalen Drehmoment dient schließlich als Maß für die Viskosität. Bei der Bestimmung der Wärme- und Scherstabilität können dem Plastogramm das Einfüllmaximum, das Drehmomentminimum und -maximum, der Zeitpunkt der beginnenden Zersetzung sowie die Plastifizier- und Zersetzungszeit entnommen werden. Auf Basis dieser Auswertungen konnten schließlich Rezepturanpassungen vorgenommen werden.

Wärme- und Scherstabilität

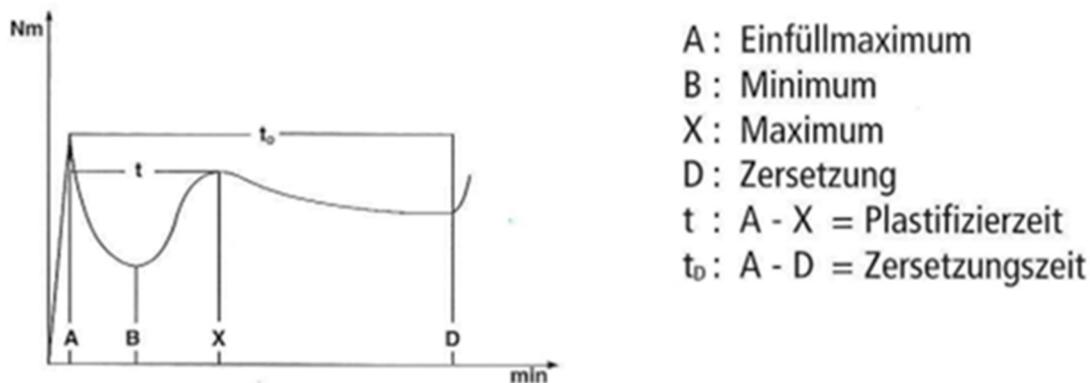


Abbildung 4-5: Plastogramm

Für die Versuchsdurchführung wurden 50 g des PVC-Dryblends in die auf die geforderte Temperatur aufgeheizte Kneterkammer eingefüllt. Der Druckstempel und das Zusatzgewicht sorgen für einen gleichmäßigen Einzug des Materials. Durch den Wärmeeintrag und die gegenläufig rotierenden Knetschaufeln wird die Mischung plastifiziert. Die Drehzahl betrug 35 min^{-1} . Der Stempel und das Zusatzgewicht wurden jeweils nach 10 Minuten Laufzeit entfernt. Die Thermostabilität wurde bei einer Knetertemperatur von $180 \text{ }^\circ\text{C}$ über den Drehmomentanstieg bestimmt. Das anliegende Drehmoment wurde schließlich so lange gemessen, bis ein deutlicher Anstieg erkennbar war.

4.1.4 Probekörperherstellung

Die im Knetter plastifizierten PVC-Proben wurden in der Plattenpresse P 300 P der Firma COLLIN Lab & Pilot Solutions GmbH zu Probekörper für die Versuche im Autoklav gepresst (siehe Abbildung 4-6). Die Presse hat eine Nutzgröße von $296 \times 296 \text{ mm}$ und kann bis zu einer maximalen Temperatur von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie einer Presskraft von 300 kN eingesetzt werden.

Das im Vorfeld geknetete Material wurde bei ca. $180 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von 150 bar für 60 s zu 3 mm bzw. 1 mm dicken Plättchen mit einem Durchmesser von 60 mm gepresst. Anschließend wurden diese in der Plattenpresse weiterhin unter einem Druck von 150 bar auf ca. $30 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Die Plättchen wurden schließlich in Rechtecke mit den Abmessungen $5 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ geschnitten und an einem Ende mit einer Bohrung mit einem Durchmesser von 3 mm zur Befestigung am Probenhalter für den Autoklav ausgestattet.



Abbildung 4-6: Plattenpresse P 300 P der Firma COLLIN Lab & Pilot Solutions GmbH

4.1.5 Schäumversuche im Hochdruck-Autoklav

Da die Anlage zum Schäumen in diesem Projekt erst entwickelt wurde, wurden erste Versuche zum Schäumen von PVC in einem Autoklav durchgeführt. Somit konnte eine Vorauswahl der einzelnen Komponenten, die für den PVC-Schaum benötigt werden, getroffen werden. Bei der Auslegung des Autoklavs wurde darauf geachtet, dass dieser einem Betriebsdruck von 100 bar und einer Betriebstemperatur von mindestens 150 °C standhält. Zudem sollte es möglich sein, mehrere Probekörper gleichzeitig im Autoklav zu lagern und mit Treibmittel zu beaufschlagen. Nach genauer Recherche und Beratungsgesprächen mit verschiedenen Firmen wurde der Hochdruck-Laborreaktor BR-500 der Firma Berghof Products + Instruments GmbH ausgewählt (siehe Abbildung 4-7). Das Volumen des Behälters beträgt 630 ml, sodass genügend Platz für mehrere kleine Probekörper vorhanden ist. Der Hochdruck-Autoklav hält einem Druck von 200 bar stand. Die maximal einsetzbare Temperatur beträgt 300 °C. Die Temperierung erfolgt über einen separaten Thermostatisiermantel. Der Hochdruck-Laborreaktor besteht aus einem Reaktorbehälter, einem Reaktordeckel, einem Tauchrohr für Thermofühler, einem Sicherheits-Öffnungsschlüssel, einem Gasventil, einem Berstscheibenhalter und einem O-Ring. Zusätzlich ist die mittige Bohrung im Reaktordeckel mit einem 1/2"-20 UNF-Gewinde zum Anbringen eines Massedruckaufnehmers versehen. Die Temperierung erfolgt über einen separaten Thermostatisiermantel, an den das externe Wärme-Umwälzthermostat MAGIO MX – BC6 der Firma Julabo GmbH über 3-fach isolierte Metallschläuche angeschlossen ist. Somit ist eine Kontrolle von anliegender Temperatur und Druck im Behälter gesichert. Der Deckel des Autoklavs ist mit einem Schnellspanverschluss versehen, um ein schnelles Öffnen und Schließen des Reaktors zu ermöglichen. Die Auslegung

und Fertigung erfolgte gemäß Regelwerk AD2000 und Druckbehälterrichtlinie 2014/68/EU.



Abbildung 4-7: links: Hochdruck-Laborreaktor BR-500, rechts: Autoklav mit Thermostatisiermantel BTM-500, beides Firma Berghof Products + Instruments GmbH

Für eine sichere und ortsunabhängige Verwendung des Hochdruck-Autoklaven wurde dieser auf einem fahrbaren Tisch mit einer Einhausung installiert (siehe Abbildung 4-8). Für ein leichtes Befüllen des Autoklavs und Entnehmen der Probekörper wurde ein Probenhalter für maximal 12 Probekörper konstruiert und gefertigt.

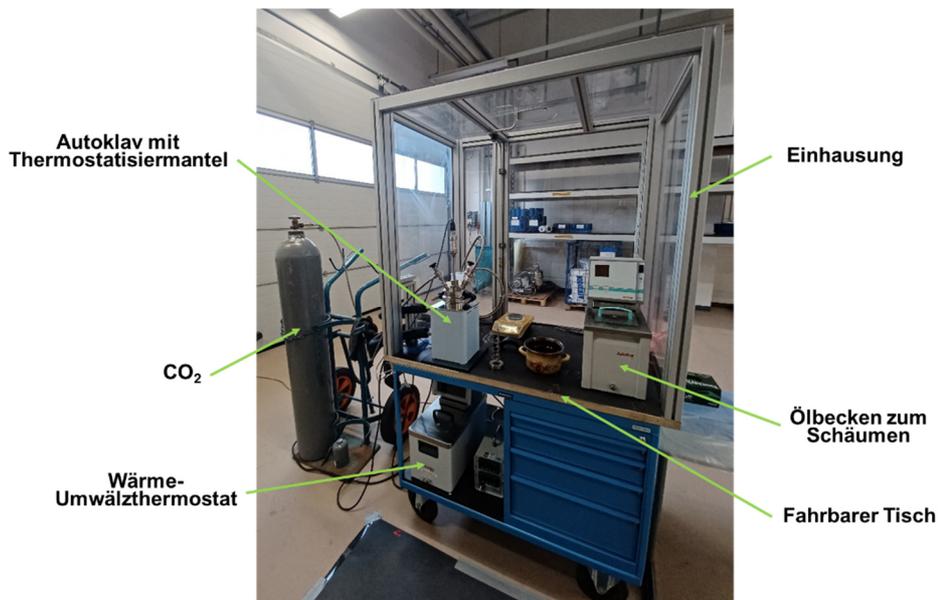


Abbildung 4-8: Versuchsaufbau zum Schäumen mit dem Autoklav

Zur Versuchsdurchführung wurde die Masse der einzelnen Probenplättchen zuerst auf einer Feinwaage bestimmt. Anschließend wurden die Proben am Probenhalter befestigt, sodass alle Plättchen frei hängen und ringsum vom CO₂

umströmt werden können. Nachdem die Proben im Autoklav gelagert und dieser verschlossen wurde, wurden die Proben für 48 Stunden bei Raumtemperatur und einem Druck von 48 bar bis 55 bar mit CO₂ beaufschlagt. Nach Ablauf der Zeit wurden die Probekörper aus dem Autoklav entnommen und erneut auf der Feinwaage gewogen. Durch die Gewichtszunahme der Proben kann die CO₂-Aufnahme prozentual bestimmt werden.

Zum Aufschäumen der beladenen PVC-Proben wurden diese in ein Ölbad getaucht (siehe Abbildung 4-9). Für ein optimales Aufschäumen wurden sowohl die Öltemperaturen von 130 °C bis 170 °C in 10 °C-Schritten als auch die Zeiten (15 s, 30 s und 45 s) variiert. Die Probendicke der Probekörper zum Schäumen im Autoklav betrug 3 mm.

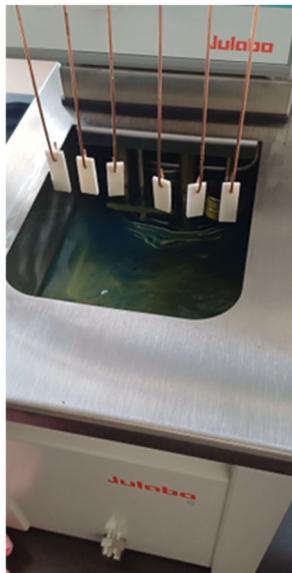


Abbildung 4-9: Eintauchen der PVC-Probekörper in das Ölbad zum Aufschäumen

Aufgrund der Ergebnisse bei der mikroskopischen Bewertung (vgl. Abbildung 5-14) wurde festgestellt, dass die Proben nicht homogen aufgeschäumt sind und die Temperaturübertragung ins Innere der Proben zu lang dauert. Aus diesem Grund wurde die Probendicke auf 1 mm reduziert. Da die Versuche mit den dünneren Probekörpern im Ölbad nicht erfolgreich waren, wurde eine Alternative zum Schäumen der Proben gesucht. Für Testversuche wurde die Infrarotquelle des Sartorius Moisture Analyzers vom Typ MA100K der Firma Sartorius Lab Instruments GmbH & Co. KG zur Feuchteschnellbestimmung verwendet. Es wurden die Temperaturen 110 °C, 130 °C, 135 °C und 140 °C untersucht. Die Probekörper wurden jeweils 15 s mit Infrarot bestrahlt. Mit diesem Verfahren wurden gute Ergebnisse erzielt. Daher wurden im Weiteren die Proben mit der Vakuumentiefziehmaschine vom Typ Berg M5 der Firma Berg Engineering GmbH durch Infrarotstrahlung aufgeschäumt (siehe Abbildung 4-10), um das Verfahren besser zu kontrollieren und reproduzierbar zu machen. Hierzu wurden die Proben auf die Arbeitsfläche der Tiefziehmaschine gelegt, durch die Strahler erwärmt und dadurch aufgeschäumt. Nach Variation der Strahlerleistung sowie der

Bestrahlungszeit, wurden die besten Ergebnisse bei einer Strahlerleistung von 50 % und eine Bestrahlungsdauer von 20 s erzielt.



Abbildung 4-10: Vakuumentziehmaschine Berg M5 der Firma Berg Engineering GmbH

4.1.6 Bestimmung der Schaumdichte

Die Schaumdichte wurde in Anlehnung an DIN EN ISO 1183-1 Verfahren A – Eintauchverfahren – mit einer Analysewaage vom Typ Mettler AB 104 durchgeführt. Hierfür mussten geeignete Probekörper aus den verschiedenen Schaumproben herausgearbeitet werden. Anschließend wurde deren Masse auf 0,1 mg genau erst an der Luft und dann in der Prüfflüssigkeit, ein Gemisch aus Spiritus und Wasser, gewogen. Die Dichte berechnet sich schließlich wie in Gleichung XY dargestellt.

$$\rho_{\text{Probekörper}} = \frac{m_1 \cdot \rho_F}{m_1 - m_2} \quad 4.1$$

Dabei ist $\rho_{\text{Probekörper}}$ die Dichte des Probekörpers in g/cm^3 , m_1 die Masse des Probekörpers an der Luft in g, ρ_F die Dichte der Prüfflüssigkeit in g/cm^3 und m_2 die Masse des Probekörpers in der Prüfflüssigkeit in g.

4.1.7 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Neben einer optischen Begutachtung fand auch eine Betrachtung mittels Rasterelektronenmikroskop statt. Hierzu wurde ein Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop vom Typ Supra 40VP der Firma Carl Zeiss Microscopy GmbH verwendet (vgl. Abbildung 4-11). Die Proben wurden vor den Aufnahmen entsprechend vorbereitet und mit Gold besputtert.



Abbildung 4-11: Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop Supra 40VP

4.1.8 Rheologische Untersuchungen

Für die Untersuchung der rheologischen Eigenschaften von PVC kann die Zugabe des zu prüfenden Materials in das Messgerät lediglich granulat- oder schmelzeförmig erfolgen. Daher wurden im Vorfeld PVC-Dryblends mit allen nötigen Additiven in einem Heiz-/Kühl-Mischer gemischt. Die Beschreibung der Dryblend-Herstellung ist unter Punkt 4.1.2 genau beschrieben. Das Dryblend wurde schließlich auf einem konischen gegenläufigen Doppelschneckenextruder vom Typ CE3 der Firma Hans Weber Maschinenfabrik GmbH zu Granulat verarbeitet. Als Referenz für die PVC-Proben wurde ein PP-Material, das zum Schäumen geeignet ist, herangezogen.

Hochdruck-Kapillar-Rheometer (HKR)

Zur Bestimmung der Viskosität wurde das Hochdruck-Kapillar-Rheometer Rheograph 20 (RG20) der Firma Göttfert – Werstoff-Prüfmaschinen GmbH eingesetzt. Der RG20 zeichnet sich durch eine maximale Prüfkraft von 20 kN und einem Druck von bis zu 2500 bar aus. Der Kolbendurchmesser beträgt 12 mm. Messungen können bis zu einer Temperatur von 400 °C durchgeführt werden. [Goe25] Beide verwendeten Kapillaren haben einen Durchmesser von 1 mm. Die Längen betragen 20 mm bzw. 0,2 mm. Das Messprinzip des HKR zur Bestimmung rheologischer Kenndaten basiert auf der Ermittlung von Druckgradienten.

Zuerst wurde 1 g des Granulats im beheizten Vorraum des HKR aufgeschmolzen. Anschließend verfährt ein Kolben mit einer definierten Geschwindigkeit und presst somit das Material durch eine Kapillare. Dadurch entsteht ein bekannter und konstanter Volumenstrom in der Kapillare. Zusätzlich wird der Druckverlust entlang der Kapillare bestimmt. Die Messungen erfolgten für PVC bei 170 °C, 180 °C und 190 °C und für PP bei 180 °C, 190 °C, 200 °C und 210 °C. PP dient hier als Referenz, da PP bekanntlich sehr gut schäumbar ist.

RHEOTENS

Mit dem Rheotensversuch kann die Ausziehfähigkeit von Polymerschmelzen bestimmt werden und daher zur Charakterisierung des Verarbeitungsverhaltens während des Extrusionsprozesses herangezogen werden. Denn mit dem an das HKR gekoppeltem Dehnungstester (Rheotens) kann die effektive Dehnviskosität reproduzierbar bestimmt werden.

Das HKR dient beim Rheotensversuch als Schmelzequelle. Beim Rheotens wird ein extrudierter Schmelzestrang durch zwei gegenlaufende Walzen verstreckt. Durch Variation der Walzengeschwindigkeit und Messung der zum Verstrecken benötigten Kraft bis hin zum Abriss des Strangs kann schließlich eine repräsentative Dehnviskosität des Materials bestimmt werden. Für verschiedene PVC-Rezepturen wurde der Rheotensversuch bei einer Temperatur von 180 °C und für PP bei Temperaturen von 180 °C und 210 °C durchgeführt.

4.1.9 Messung der Dehydrochlorierung (DHC)

Um ausgewählte PVC-Mischungen hinsichtlich ihrer Stabilität zu vergleichen, wurde die Thermostabilität nach DIN EN ISO 182-3, d. h. dem Leitfähigkeitsverfahren, analysiert. Bei der sogenannten DHC-Messung wird die Stabilitätszeit t_s in Minuten, als die Zeit aufgezeichnet, die verstrichen ist, bis eine Änderung der Leitfähigkeit von 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ erzielt wurde. Die Prüftemperatur betrug 200 °C. Als Trägergas wurde Stickstoff eingesetzt.

Die DHC-Messung wurde an drei verschiedenen Proben der Rezeptur K043 (K57, kein Schlagzähmodifizier, mit Kreide 1) durchgeführt. Nachfolgend sind die verschiedenen Herstellungsverfahren der Proben mit ihrer Bezeichnung aufgelistet:

- Kneten: Plastifizierung der PVC-Dryblendmischung im Laborkneten für 10 Minuten bei 180 °C
- Extruder ohne CO₂: Extrusion des PVC-Dryblends im Extruder, Granulierung des extrudierten Strangs und anschließende Plastifizierung des Granulats im Laborkneten bei 180 °C
- Extruder mit CO₂: Extrusion des PVC-Dryblends im Extruder, Zugabe von CO₂ über die Einspritzdüse im Extruder, Granulierung des extrudierten Strangs und anschließende Plastifizierung des Granulats im Laborkneten bei 180 °C

4.2 Verfahrenstechnische Planung der Versuchsanlage

Die verfahrenstechnische Planung erfolgte zu Beginn des Projekts. Hierbei wurde ein Konzept für den Anlagenaufbau entwickelt sowie verfahrenstechnische Anforderungen an die einzelnen Komponenten der Extrusionsanlage ermittelt und festgelegt. Basis für den Verfahrensaufbau bildete dabei das in Abbildung 4-12 aufgeführte grundsätzliche Konzept.



Abbildung 4-12: Schematischer Verfahrensaufbau der Extrusionsanlage

Als Extruder wurde der gegenläufige Doppelschneckenextruder DS7.26 der Firma Hans Weber Maschinenfabrik GmbH eingesetzt. Der gegenläufige Doppelschneckenextruder übernimmt die Aufgaben Aufschmelzen, Mischen und Kühlen des Materials. Um dies zu realisieren, musste die gesamte Maschine verlängert werden. Der Extruder hat nun eine effektive Länge von 26D. Zur Verlängerung des Maschinengestells wurden seitlich jeweils rechteckige Bleche an das Grundgestell der Maschine sowie ein Blech an die Stirnseite zur Abstützung des Zylinders geschraubt (siehe Abbildung 4-13). Zusätzlich musste eine für die Stabilität erforderliche Querstrebe im Maschinenbett versetzt werden.



Abbildung 4-13: Verlängerung des Maschinengestells

Sowohl die Extruderschnecken als auch der neue verlängerte Zylinder wurden in Zusammenarbeit mit der Firma Hans Weber Maschinenfabrik GmbH ausgelegt, um schließlich alle Anforderungen an die Maschinenteknik sowie an das Material und den Schäumprozess zu berücksichtigen. Der Zylinder besitzt insgesamt sieben temperierbare Zonen. In den ersten beiden Zonen erfolgt das Plastifizieren des PVC-Dryblends. Daher können diese Zonen über Ringheizkörper beheizt werden. Nach Zone 2 befindet sich eine Entgasungszone, damit unerwünschte Luft hierüber entweichen kann. Die nachfolgenden Zonen verfügen über Heiz-/Kühl-Kombinationen, um den Extruder entsprechend zu temperieren und die Temperatur für das Mischen und Kühlen möglichst variabel einzustellen. An der Anlage sind anfangs drei Einspritzpunkte für die Gaszugabe vorgesehen. An diesen Stellen kann auch optional der im Zylinder anstehende Druck mit Masse-Druckaufnehmer gemessen werden. Im Verlauf des Projekts wurde ein weiterer

Einspritzpunkt in den Zylinder eingebracht. Die schematische Darstellung des Zylinderaufbaus ist in Abbildung 4-14 dargestellt.

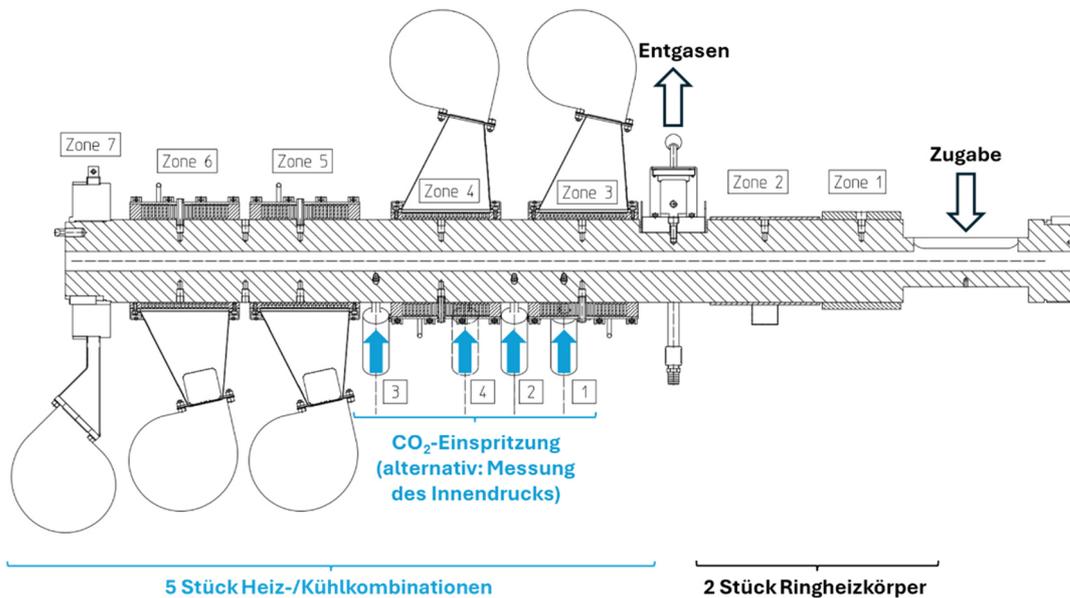


Abbildung 4-14: Schematische Darstellung des Zylinderaufbaus

Parallel zur Konzeption des Zylinders wurde das Schneckendesign festgelegt. Die Schnecken und der Zylinder müssen exakt aufeinander abgestimmt sein, um erfolgreich extrudieren zu können. Die Schnecken haben einen Durchmesser von 70 mm. Das Schneckendesign wurde speziell für die Anforderungen an das Schäumen ausgelegt, sodass alle Anforderungen an das Aufschmelzen, Einmischen und Abkühlen umgesetzt werden konnten (Abbildung 4-15). Die dicht ineinandergreifenden Schnecken ermöglichen ein optimales Fördern und Aufschmelzen des PVC-Dryblends. Die Aufschmelzzone ist jedoch deutlich verkürzt, was eine deutliche Verlängerung der Verweilzeit des Materials im Extruder zur Folge hat. In der Entgasungszone kann unerwünschtes Gas aufgrund der weiten Gangsteigung entweichen. Der Bereich zum Verteilen, Homogenisieren, Eindiffundieren und Kühlen wurde in enger Zusammenarbeit mit der Firma Hans Weber Maschinenfabrik GmbH speziell entworfen. Unterschiedliche Schneckensteigungen und Gangzahlen sorgen im weiteren Verlauf der Schnecken für eine gute Einmischung des Treibmittels in die PVC-Schmelze. Zudem war es wichtig, eine ausreichende Druckübertragung vom Ende der Schnecke bis hin zum Einspritzpunkt für das physikalische Treibmittel zu gewährleisten. Kann ein Druck von mindestens 80 bar an der Einspritzung nicht konstant gehalten werden, würde das Polymer bereits im Extruder aufschäumen. Da mit dem ersten Entwurf der Schnecke die Druckübertragung viel zu gering war, wurden die Schnecken im Lauf des Projekts zweimal überarbeitet. Mit besserer Druckübertragung wurde allerdings festgestellt, dass das Treibmittel teilweise über die Entgasung entweicht. Daher wurde ein neues zweites Schneckenpaar konfiguriert und entsprechend ausgelegt, um ein Entweichen des Gases durch eine Abdichtung der Schmelze gegen die Entgasung zu verhindern. Das zweite Schneckenpaar wurde wegen mangelnder Druckübertragung nochmals überarbeitet. Beide

Zur Einspritzung des überkritischen CO₂ in den Extruder kam die in Abbildung 4-17 dargestellte Düse zum Einsatz.



Abbildung 4-17: Einspritzdüse zur Zugabe des überkritischen CO₂ in den Extruder

Abbildung 4-18 zeigt den kompletten Anlagenaufbau zum Schäumen von PVC.

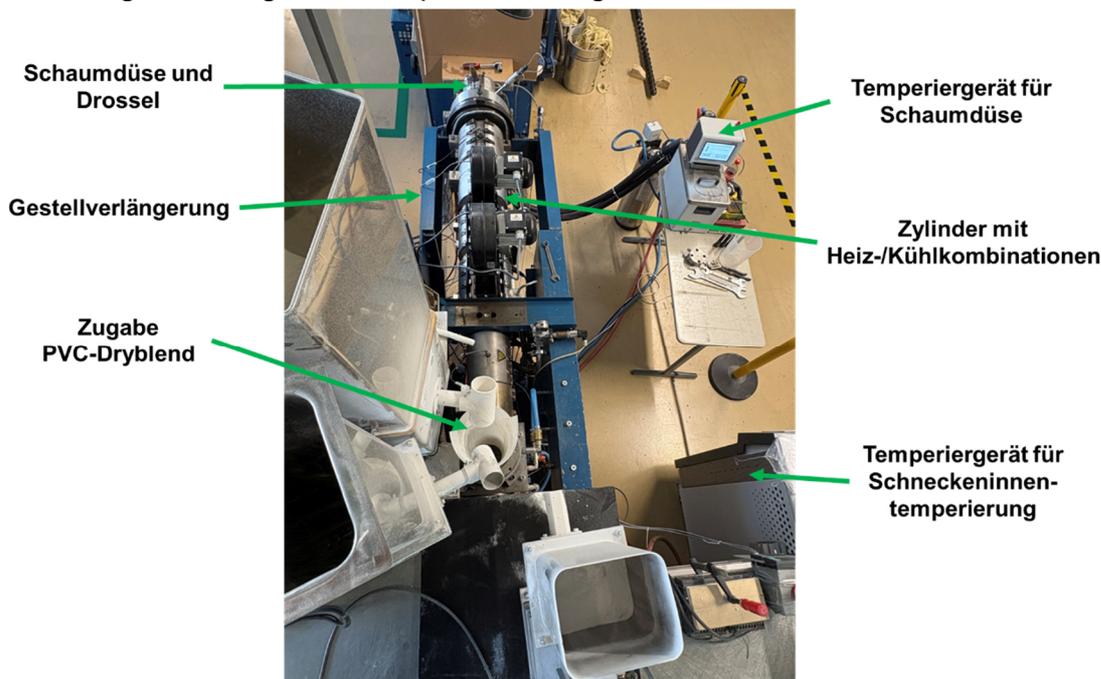


Abbildung 4-18: Anlagenaufbau zum Schäumen von PVC

Neben der Planung der Versuchsanlage fand gleichzeitig die Konzipierung und Auslegung eines temperierbaren Extrusionswerkzeugs statt. Das Werkzeug soll die PVC-Schmelze ausformen und ein gleichmäßiges Aufschäumen gewährleisten. Als Profilgeometrie wurde eine einfache Runddüse mit einem L/D-Verhältnis von 2,5 gewählt. Trotz der einfachen Geometrie ist ein Aufschäumen des Materials deutlich sichtbar und kann somit gut beurteilt werden. Durch den Einsatz verschiedener Düsendurchmesser kann der Einfluss von Ausgangsdurchmesser und Aufschäumverhalten untersucht werden. Die am SKZ vorhandene Runddüse mit verschiedenen Düsendurchmessern ist aus Messing gefertigt, was zu Wechselwirkungen während der Versuche mit dem PVC führen und die Düse beschädigt werden würde. Ebenso ist die vorhandene Düse nicht temperierbar. Daher musste im Rahmen des Projekts eine neue temperierte Runddüse mit verschiedenen Ausgangsdurchmessern konzipiert, ausgelegt, konstruiert und gefertigt werden. Eine Temperierung der Düse ist erforderlich, um die Temperatur der Schmelze bis zum Extruderaustritt möglichst konstant und den erforderlichen Druck auf mindestens 80 bar zu halten.

Für die Runddüse standen mehrere Konzepte zur Auswahl. Eine ringförmige Temperierung, die um den Schmelzekanal herumgeführt ist, war allerdings fertigungstechnisch nicht umsetzbar. Eine einteilige Düse führt bei mehreren Düsendurchmessern zu einem enormen Materialverbrauch und extrem hohen Kosten, wodurch auch dieses Konzept verworfen wurde. Folglich wurde die Düse zweiteilig konstruiert und besteht aus einem universal einsetzbarem Grundkörper und einzelnen Schaumdüsen mit den Lochdurchmessern 5 mm, 6 mm, 7 mm und 9 mm (siehe Abbildung 4-19). Somit war ein einfaches und flexibles Wechseln der Schaumdüsen möglich. Im Lauf des Projekts wurde schließlich die Adaptierung von zwei weiteren Düsendurchmessern, 3 mm und 4 mm, in Form von Einschraubdüsen an die Schaumdüse umgesetzt. Die Temperatur der Schaumdüsen kann über die Innenkühlung mit externer Steuerung über ein Temperiergerät eingestellt werden. Der Grundkörper wird bei Bedarf über einen Ringheizkörper beheizt.

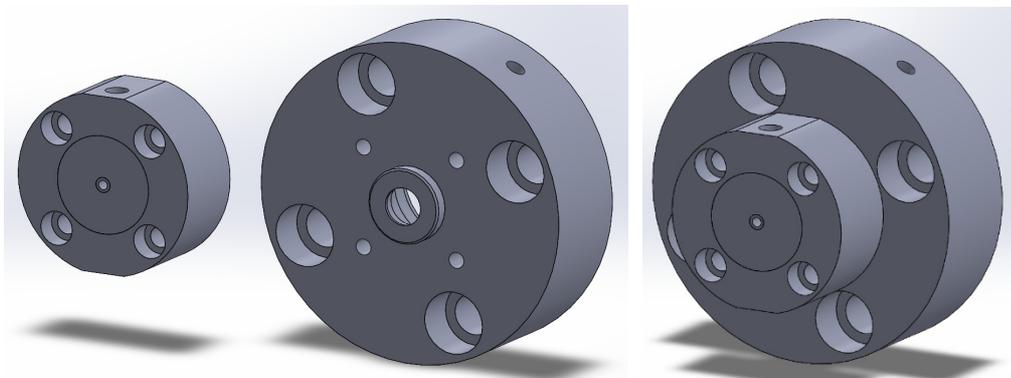


Abbildung 4-19: links: Schaumdüse und Grundkörper einzeln, rechts: Schaumdüse zusammengebaut

Zum Schäumen ist an der Einspritzstelle für das Treibfluid CO_2 über die gesamte Schneckenlänge, von der Einspritzstelle bis zum Schmelzeaustritt, ein Druck von mindestens 80 bar erforderlich. Um diesen Druckaufbau an der Schäumenanlage zu erreichen, wurde eine Drossel, mit welcher der Schmelzestrangquerschnitt variiert werden kann, eingesetzt. Denn sobald der Druck unter die geforderten 80 bar sinkt, ändert das Treibmittel bereits im Extruder seinen Aggregatzustand von flüssig zu gasförmig, wird freigesetzt und schäumt das Material auf. Aufgrund der Temperaturempfindlichkeit des PVC ist eine vorhandene Drossel nicht einsetzbar, da bei dieser das Material in den Kanal des beweglichen Bolzens eindringen könnte und somit durch die bei Zersetzung des PVC entstehende Salzsäure beschädigt werden würde. Daher wurde ein neuer, speziell auf die Temperaturempfindlichkeit des PVC angepasster Grundkörper mit integrierter Drossel ausgelegt, konstruiert und gefertigt (siehe Abbildung 4-20). Der bewegliche Bolzen wurde mit einer Fixierung ausgestattet, sodass kein Material in den Kanal eindringen kann. Ebenso wurde sichergestellt, dass der Bolzen den Schmelzekanal nie komplett verschließt, sodass stets eine geringe Menge an Material fließen kann. Des Weiteren ist eine Druck- sowie eine Temperaturmessung im Grundkörper möglich. Um den neuen Grundkörper heizen zu können, wurde zusätzlich ein maßgeschneidertes Heizband konstruiert und gefertigt.

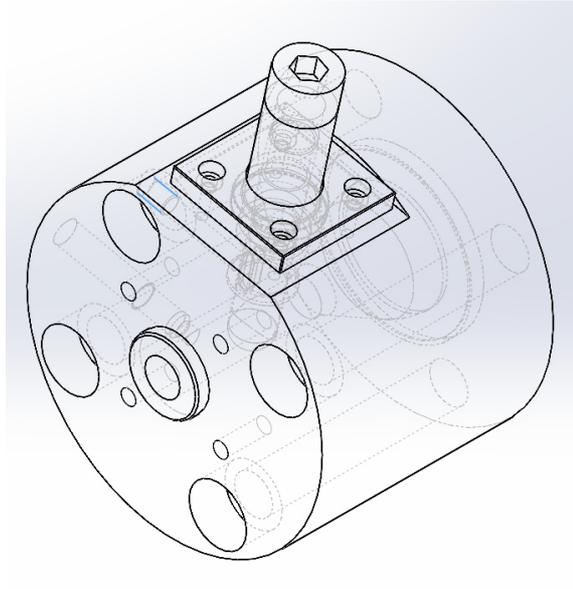


Abbildung 4-20: Grundkörper der Schaumdüse mit integrierter Drossel

5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Rezepturenentwicklung

5.1.1 Untersuchte Rezepturen

Auf Basis einer üblichen PVC-Rezeptur für Fensterprofile besteht die Rezeptur grundsätzlich aus PVC-Pulver, einem oder mehreren Nukleierungsmitteln, einem Stabilisatorsystem, inneren und äußeren Gleitmitteln und einem Schlagzähmodifizier. Um eine geeignete PVC-Rezeptur zu finden, wurden die verschiedenen Additive variiert. Das richtige Stabilisatorsystem in Kombination mit dessen optimaler Konzentration ist aufgrund der Temperaturempfindlichkeit des PVC besonders wichtig, da dieses sowohl die Zersetzung des PVC als auch Schädigungen der Extrusionsanlage und des Werkzeugs durch Brenner vermeiden soll. Neben drei Stabilisatorsystemen wurden die Nukleierungsmittel Talkum und Kreide, diese in unterschiedlichen Korngrößen, sowie der Einfluss des Schlagzähmodifizierers untersucht. Des Weiteren wurden zur Änderung der Viskosität des PVC ein E-PVC, VC-Vac Copolymere und ein Weichmacher eingesetzt. In den folgenden Tabellen sind die einzelnen untersuchten Rezepturzusammensetzungen dargestellt.

Zuerst wurden PVC-Typen mit den K-Werten 57, 60, 63, 65, 67 und 68 eingesetzt. Gleichzeitig wurden die einfache, doppelte und dreifache vom Hersteller empfohlene Konzentrationen des ersten Stabilisatorsystems untersucht (siehe Tabelle 5-1).

Tabelle 5-1: Auflistung der einzelnen Rezepturbestandteile zur Untersuchung des Einflusses verschiedener K-Werte sowie verschiedener Stabilisatorkonzentrationen des Stabilisatorsystems A

Nr.	K-Wert	PVC [phr]	Talkum [%]	Stabi A [phr]	Äußeres Gleitmittel [phr]	Inneres Gleitmittel [phr]	Schlagzähmodifizier [phr]
K001	57	100	1	3,5	0,5	0,2	6,5
K002	60	100	1	3,5	0,5	0,2	6,5
K003	63	100	1	3,5	0,5	0,2	6,5
K004	65	100	1	3,5	0,5	0,2	6,5
K005	67	100	1	3,5	0,5	0,2	6,5
K006	68	100	1	3,5	0,5	0,2	6,5
K009	57	100	1	7,0	0,5	0,2	6,5
K010	60	100	1	7,0	0,5	0,2	6,5
K011	63	100	1	7,0	0,5	0,2	6,5
K020	65	100	1	7,0	0,5	0,2	6,5
K021	67	100	1	7,0	0,5	0,2	6,5

K012	68	100	1	7,0	0,5	0,2	6,5
K013	57	100	1	10,5	0,5	0,2	6,5
K014	60	100	1	10,5	0,5	0,2	6,5
K015	63	100	1	10,5	0,5	0,2	6,5
K016	68	100	1	10,5	0,5	0,2	6,5

Zur Beurteilung des Einflusses des eingesetzten Schlagzähmodifiziers wurden das PVC mit dem niedrigsten (57) und dem höchsten K-Wert (68) untersucht (siehe Tabelle 5-2).

Tabelle 5-2: Auflistung der einzelnen Rezepturbestandteile zur Untersuchung des Einflusses des Schlagzähmodifiziers

Nr.	K-Wert	PVC [phr]	Talkum [%]	Stabi A [phr]	Äußeres Gleitmittel [phr]	Inneres Gleitmittel [phr]	Schlagzähmodifizier [phr]
K007	57	100	1	3,5	0,5	0,2	/
K008	68	100	1	3,5	0,5	0,2	/

Das PVC mit K-Wert 57 wurde schließlich mit dem Stabilisatorsystem B in verschiedenen Konzentrationen untersucht (siehe Tabelle 5-3).

Tabelle 5-3: Auflistung der einzelnen Rezepturbestandteile zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Stabilisatorkonzentrationen des Stabilisatorsystems B

Nr.	K-Wert	PVC [phr]	Talkum [%]	Stabi B [phr]	Fließhilfe [phr]	Äußeres Gleitmittel [phr]
K017	57	100	1	3	2	/
K022	57	100	1	2,9	2	0,1
K023	57	100	1	2,8	2	0,2
K018	57	100	1	6	2	/
K024	57	100	1	4,2	2	0,3
K019	57	100	1	9	2	/

Zum Abschluss der Untersuchungen mit den Stabilisatorsystemen wurde Stabi C in verschiedenen Konzentrationen dem PVC mit K-Wert 57 hinzugefügt (siehe Tabelle 5-4).

Tabelle 5-4: Auflistung der einzelnen Rezepturbestandteile zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Stabilisatorkonzentrationen des Stabilisatorsystems C

Nr.	K-Wert	PVC [phr]	Talkum [%]	Stabi C [phr]	Äußeres Gleitmittel [phr]	Inneres Gleitmittel [phr]	Schlagzähmodifizier [phr]
-----	--------	-----------	------------	---------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------

K025	57	100	1	3,5	0,2	0,2	6,5
K026	57	100	1	7,0	0,2	0,2	6,5

Durch den Einsatz von Nukleierungsmitteln kann die Zellmorphologie gezielt beeinflusst werden. Daher wurden verschiedene Kreidetypen untersucht. Die Konzentration der Kreiden war immer konstant bei 10 phr (siehe Tabelle 5-5). Die Untersuchungen wurden mit PVC mit K-Wert 57 durchgeführt.

Tabelle 5-5: Auflistung der einzelnen Rezepturbestandteile zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Kreidetypen

Nr.	K-Wert	PVC [phr]	Talkum [%]	Kreide 1 [phr]	Kreide 2 [phr]	Kreide 3 [phr]	Kreide 4 [phr]	Stabi A [phr]	Äußeres Gleitmittel [phr]	Inneres Gleitmittel [phr]	Schlagzähmodifizier [phr]
K027	57	100	1	10	/	/	/	7	0,5	0,2	6,5
K028	57	100	1	/	10	/	/	7	0,5	0,2	6,5
K029	57	100	1	/	/	10	/	7	0,5	0,2	6,5
K030	57	100	1	/	/	/	10	7	0,5	0,2	6,5

Das E-PVC bewirkt eine rasche Plastifizierung und verbessert die Schmelzeshomogenität. Daher wurden die Konzentration 10 und 20 phr des E-PVC untersucht. Des Weiteren wurde diese Rezeptur sowohl mit Kreide als Nukleierungsmittel als auch ohne Kreide betrachtet. Die Kreide hatte hierbei einen Anteil von 10 phr. (siehe Tabelle 5-6)

Tabelle 5-6: Auflistung der einzelnen Rezepturbestandteile zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Konzentrationen des E-PVC, mit und ohne Kreide

Nr.	K-Wert	PVC [phr]	E-PVC [phr]	Talkum [%]	Kreide 1 [phr]	Stabi A [phr]	Äußeres Gleitmittel [phr]	Inneres Gleitmittel [phr]	Schlagzähmodifizier [phr]
K031	57	90	10	1	/	7	0,5	0,2	6,5
K032	57	80	20	1	/	7	0,5	0,2	6,5
K040	57	80	20	1	10	7	0,5	0,2	6,5

VC-VAc Copolymere können bei niedrigeren Geliertemperaturen verarbeitet werden. Diese Copolymere sind auch ein bewährtes Produkt bei der Herstellung von mechanischen Schäumen mit Verschäumungshilfsmitteln auf Silikonbasis. Daher wurden jeweils die Konzentrationen 10 und 20 phr der Copolymere sowie auch

Mischungen der beiden und Mischungen der Copolymere mit E-PVC untersucht. Die Konzentrationen der zusätzlichen Komponenten betragen jeweils 10 phr. Durch die Zugabe der Copolymere bzw. der Mischungen reduzierte sich der Anteil des Basis-PVC-Pulvers entsprechend (siehe Tabelle 5-7).

Tabelle 5-7: Auflistung der einzelnen Rezepturbestandteile zur Untersuchung des Einflusses verschiedener VC-VAc Copolymere sowie Mischungen aus diesen und E-PVC

Nr.	K-Wert	PVC [phr]	VC-VAc Copo 1 [phr]	VC-VAc Copo 2]	E-PVC [phr]	Talkum [%]	Stabi A [phr]	Äußeres Gleitmittel [phr]	Inneres Gleitmittel [phr]	Schlagzähmodifizier [phr]
K033	57	90	10	/	/	1	7	0,5	0,2	6,5
K034	57	80	20	/	/	1	7	0,5	0,5	6,5
K035	57	90	10	/	/	1	7	0,5	0,2	6,5
K036	57	80	20	/	/	1	7	0,5	0,5	6,5
K037	57	80	10	/	10	1	7	0,5	0,5	6,5
K038	57	80	/	10	10	1	7	0,5	0,2	6,5
K039	57	80	10	10	/	1	7	0,5	0,2	6,5

Im letzten Schritt wurde untersucht, inwieweit die Zugabe eines Weichmachers mit einem Anteil von 20 phr die Viskosität des PVC beeinflusst. Zudem wurde nochmals der Einfluss des Schlagzähmodifiziers in Zusammenhang mit und ohne Zugabe von Kreide überprüft. (siehe Tabelle 5-8)

Tabelle 5-8: Auflistung der einzelnen Rezepturbestandteile zur Untersuchung des Einflusses von Weichmacher sowie vom Schlagzähmodifizier und Kreide

Nr.	K-Wert	PVC [phr]	Weichmacher [phr]	Talkum [%]	Kreide 1 [phr]	Stabi A [phr]	Äußeres Gleitmittel [phr]	Inneres Gleitmittel [phr]	Schlagzähmodifizier [phr]
K041	57	100	20	1	10	7	0,5	0,2	6,5
K042	57	100	/	1	/	7	0,5	0,2	/
K043	57	100	/	1	10	7	0,5	0,2	/

5.1.2 Wärmestabilität

Da das Material im Extruder ca. 20 Minuten verweilt, musste die Stabilitätszeit mindestens 35 Minuten betragen. Stabi A wurde mit verschiedenen K-Werten und unterschiedlichen Konzentrationen getestet. Mit einfacher Stabilisierung, d. h. die vom Hersteller empfohlene Anfangskonzentration, erfüllte mit Zeiten zwischen 25 und 29 Minuten keine Rezeptur das Minimalziel von 35 Minuten. Mit doppelter empfohlener Stabilisierung waren alle K-Werte ausreichend stabil, wobei hohe K-Werte (K67 und K68) die besten Ergebnisse mit einer Stabilitätszeit von über 40 Minuten aufwiesen. Allerdings ist anzumerken, dass mit der doppelten Menge an Stabilisator zu einer doppelten Stabilitätszeit führt (siehe Abbildung 5-1). Die vorgesehene Stabilisierung mit der dreifachen Konzentration von Stabi A wurde nicht untersucht, da mit der doppelten Menge an Stabi A bereits die geforderte Stabilisierung erreicht wurde. Denn auch im Falle einer dreifachen Menge an Stabilisator ist nicht mit der dreifachen Stabilitätszeit zu rechnen.

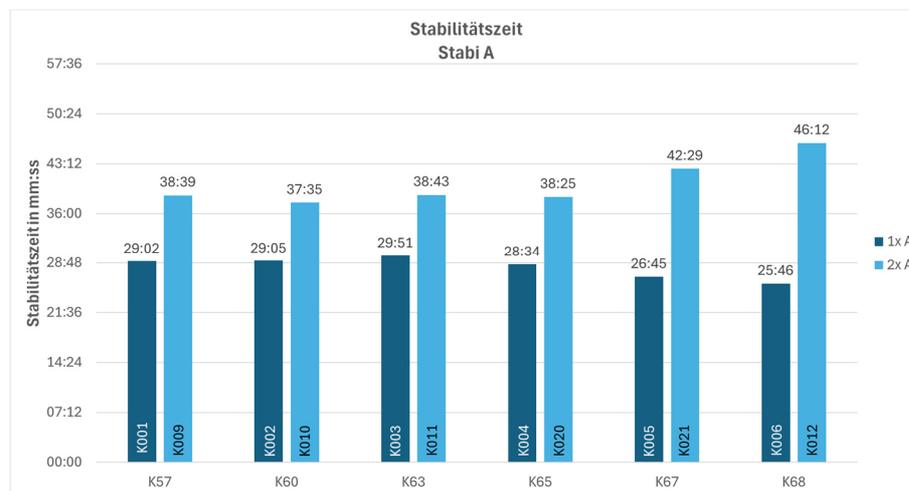


Abbildung 5-1: Einfluss verschiedener K-Werte mit einfacher und doppelter Stabilisierung mit Stabi A auf die Wärmestabilität

Die Thermostabilität kann auch anhand der farblichen Änderung beurteilt werden. Hierzu wurden zusätzlich alle 5 Minuten Proben der Rezepturen K001 mit einfacher Stabilisatorkonzentration und K009 mit doppelter Stabilisatorkonzentration aus der Knetkammer entnommen. Diese sind in Abbildung 5-2 dargestellt. Bei einfacher Stabilisierung beginnt die Verfärbung des Materials bereits nach 20 - 25 Minuten. In diesem Bereich liegt auch die im Knetter ermittelte Stabilitätszeit und deckt sich daher mit diesem Ergebnis. Nach 35 Minuten ist das PVC dunkelbraun verfärbt und somit stark geschädigt. Bei doppelter Stabilisatorkonzentration startet eine sichtliche Verfärbung des Materials ab 35-40 Minuten. Dies spiegelt das Ergebnis aus der Knettermessung von ca. 38 Minuten wider. Das Material ist nach 60 Minuten Verarbeitungszeit im Knetter sichtlich braun verfärbt und folglich stark geschädigt.



Abbildung 5-2: Farbliche Änderung der PVC-Proben mit unterschiedlichen Stabilisatorkonzentrationen

Abbildung 5-3 stellt die Ergebnisse mit den Stabilisatoren B und C dar. Mit der einfachen Konzentration von Stabilisator B war die Stabilitätszeit von ca. 18 Minuten zu gering. Auch durch die Erhöhung der Konzentration auf das 1,5-fache bzw. 2-fache Menge sowie die Zugabe einer externen Fließhilfe war die Stabilitätszeit mit 22 bzw. 29 Minuten nicht ausreichend, um sicherzustellen, dass weder Maschine noch Werkzeug beschädigt werden. Die Mindestanforderung wurde mit der dreifachen Konzentration mit einer Zeit von knapp 37 Minuten erreicht. Aufgrund der hohen benötigten Konzentration ist ein Einsatz dieses Stabilisators hinsichtlich der dadurch sehr hohen Materialkosten nicht industriell relevant. Mit dem Stabilisatorsystem C konnte weder mit einfacher noch mit doppelter empfohlener Stabilisatorkonzentration das Minimalziel von 35 Minuten erzielt werden, da die Stabilitätszeiten lediglich 25 bzw. 29 Minuten betragen. Auf Basis dieser Ergebnisse wurden alle weiteren Untersuchungen mit der doppelten Konzentration an Stabi A durchgeführt.

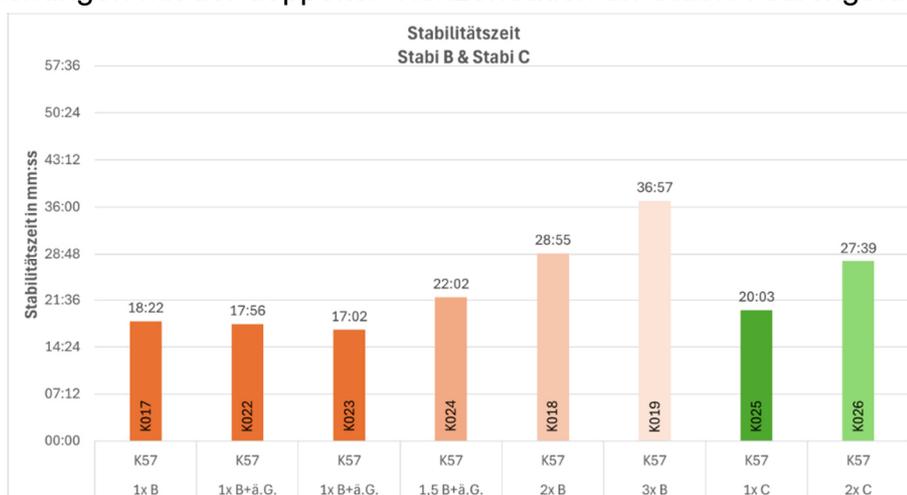


Abbildung 5-3: Einfluss von Stabi B und Stabi C auf die Wärmestabilität

In Abbildung 5-4 sind die Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Kreide-Typen auf die Wärmestabilität des PVC dargestellt. Bei Zugabe aller untersuchter Kreide-Typen wird die geforderte Stabilitätszeit von 35 Minuten erreicht, wobei feinere Kreidetypen, d. h. kleinere Partikelgröße, (Kreide 1, K027) eine längere Stabilitätszeit hervorruft als Kreide mit größeren

Partikeln. Während das PVC bei Zugabe von Kreide 1 mehr als 50 Minuten stabil ist, sinkt die Wärmestabilität unter Verwendung von Kreide 2 auf 44 Minuten, von Kreide 3 auf 43 Minuten und von Kreide 4 auf 38 Minuten. Im Vergleich zur entsprechenden Rezeptur ohne Kreide (K009) steigt mit Kreide 1 die Stabilitätszeit um 13 Minuten. Werden Kreide 2 oder Kreide 3 eingesetzt, erhöht sich die Stabilitätszeit um jeweils mindestens 5 Minuten. Bei Zugabe von Kreide 4 bleibt das PVC gleich lang stabil. Dies bedeutet, Kreide wirkt sich bei kleiner Partikelgröße positiv bzw. bei größeren Partikeln nicht negativ auf die Wärmestabilität aus.

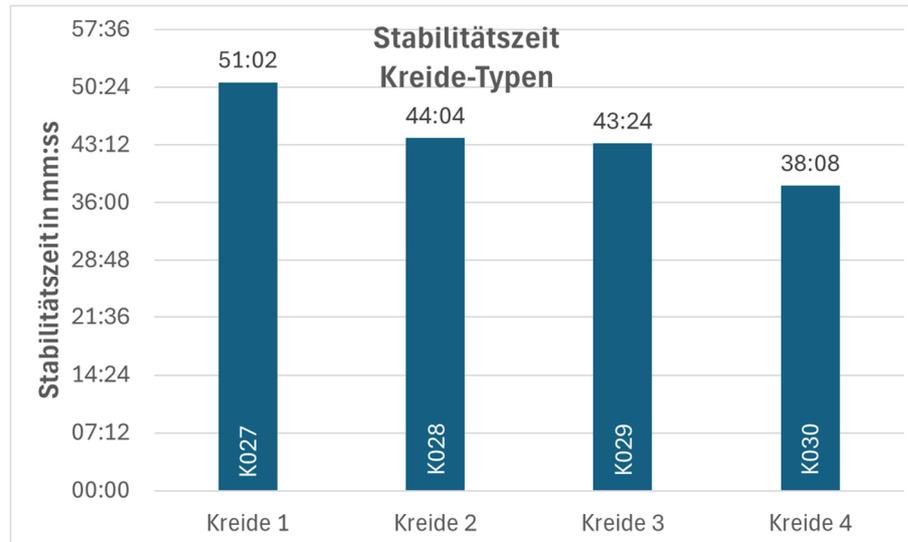


Abbildung 5-4: Einfluss verschiedener Kreide-Typen auf die Wärmestabilität

Die Thermostabilität, beurteilt über eine zeitliche Entnahme von Proben aus der Knetkammer, der Rezepturen K009 (ohne Kreide) und K027 (mit Kreide 1) ist in Abbildung 5-5 dargestellt. Die Probe mit Kreide verfärbt sich deutlich später und ist somit länger stabil. Eine deutliche Verfärbung wird nach ca. 50 Minuten sichtbar. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Werten aus der im Messkneteter ermittelten Stabilitätszeit von 51 Minuten. Nach 60 Minuten ist noch keine vollständige Verfärbung nach dunkelbraun erreicht.



Abbildung 5-5: Farbliche Änderung der PVC-Proben mit und ohne Zugabe von Kreide

Die Ergebnisse zur Untersuchung der Wärmestabilität bei Zugabe von E-PVC, den beiden Copos und Weichmacher (WM) sind in Abbildung 5-6 dargestellt.

Sowohl mit einem Anteil von 10 phr als auch von 20 phr des E-PVC bleibt die Stabilitätszeit im Vergleich zur entsprechenden Probe ohne E-PVC (K009) konstant. Bei zusätzlicher Zugabe von Kreide 1 wird auch hier die Stabilitätszeit deutlich verbessert und steigt bis auf 47 Minuten an, was einen Anstieg von 9 Minuten bedeutet.

Wie Abbildung 5-6 entnommen werden kann, haben beide Copolymere eine geringe thermische Stabilität. Copo 1 senkt mit beiden untersuchten Konzentration von 10 phr (K033) und 20 phr (K034) die Stabilitätszeit stark ab, sodass diese auf ca. 21 Minuten verkürzt ist. Copo 2 besitzt ebenfalls keine hohe thermische Stabilität. Die Zugabe von 10 phr (K035) und 20 phr (K036) verringern die Wärmestabilität auf ca. 26 Minuten. Beim Einsatz beider Copolymer wird somit die geforderte Stabilitätszeit nicht erreicht.

Auch bei der Zugabe von Gemischen aus E-PVC und/oder den Copolymeren wird die Stabilitätszeit gesenkt. E-PVC in Kombination mit Copo 1 senkt die Wärmestabilität geringfügig auf 34 Minuten. Werden E-PVC und Copo 2 zusammen eingesetzt, ist das PVC nur noch 21 Minuten stabil. Die Kombination beider Copolymere senkt die Stabilitätszeit auf 32 Minuten. Die Mindeststabilitätszeit kann von keiner Rezeptur mit einem Copolymer erreicht werden. Folglich werden mit den Rezepturen, die Copolymere enthalten keine Versuche auf dem Extruder durchgeführt, um eine Beschädigung von Extrusionsanlage und Werkzeug durch Brenner zu vermeiden.

Die Zugabe von 20 phr Weichmacher verlängert die Wärmestabilität enorm. Der Versuch wurde nach 60 Minuten abgebrochen. Somit ist das PVC mehr als 60 Minuten thermisch stabil und die Anforderungen an die Wärmestabilität ist erfüllt.

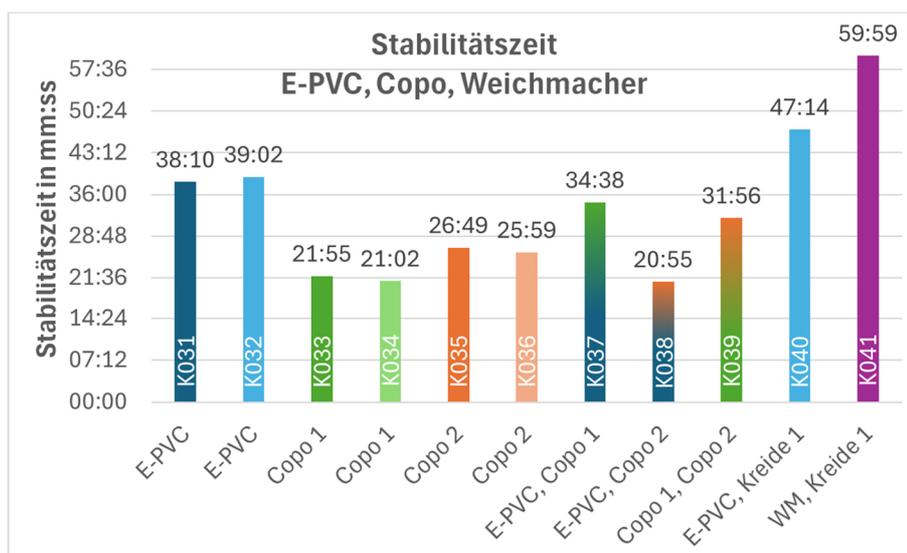


Abbildung 5-6: Einfluss von E-PVC, der beiden Copos, Kombinationen dieser und Weichmacher auf die Wärmestabilität

Der Schlagzähmodifizier (SZM) hat keinen großen Einfluss auf die Stabilitätszeit, wie Abbildung 5-7 zeigt. Die Rezepturen ohne SZM sind sowohl mit einfacher als auch mit doppelter Stabilisatorkonzentration in etwa gleich stabil, wie die PVC-

Mischungen mit SZM. Auch in Kombination mit Kreide 1 bleibt die Wärmestabilität auf dem gleichen Niveau.

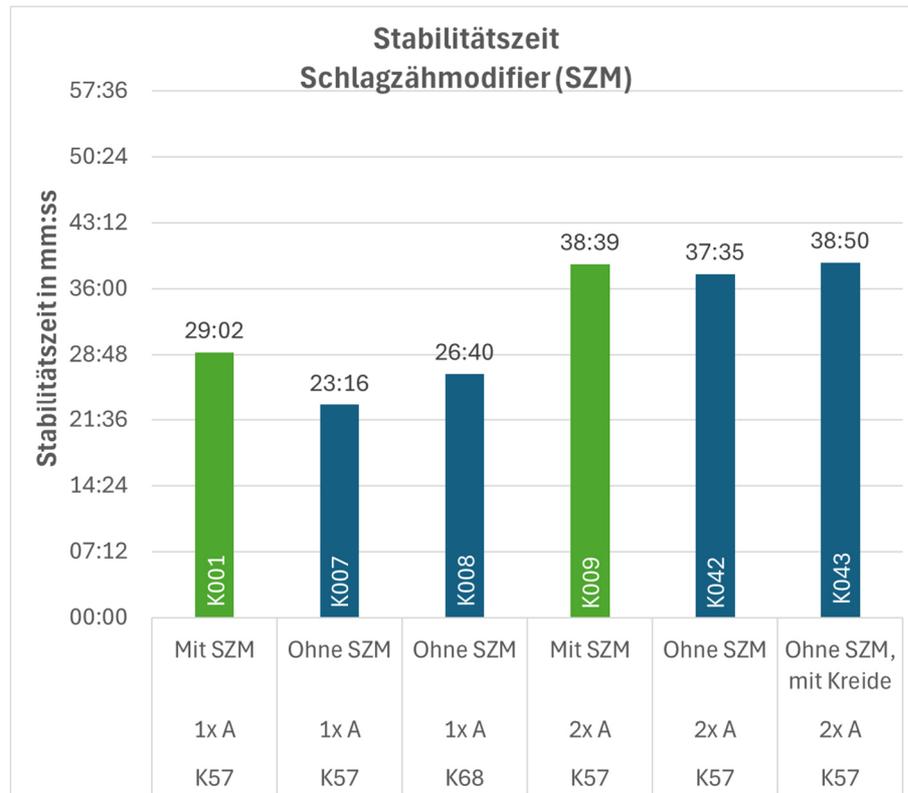


Abbildung 5-7: Einfluss des SZM auf die Wärmestabilität

Um zu untersuchen, wie die Stabilität des PVC durch die Verarbeitung auf dem Extruder sowie durch die Zugabe von CO₂ beeinflusst werden, wurde die Mischung K043 (ohne SZM, mit Kreide) gemischt, auf dem Extruder ohne bzw. mit CO₂-Einspritzung verarbeitet und anschließend die Stabilitätszeit gemessen (siehe Abbildung 5-8). Die Verarbeitung auf dem Extruder senkt die Stabilitätszeit um ca. 10 Minuten. Dies bedeutet, dass das Material im Extruder stark beansprucht wurde.

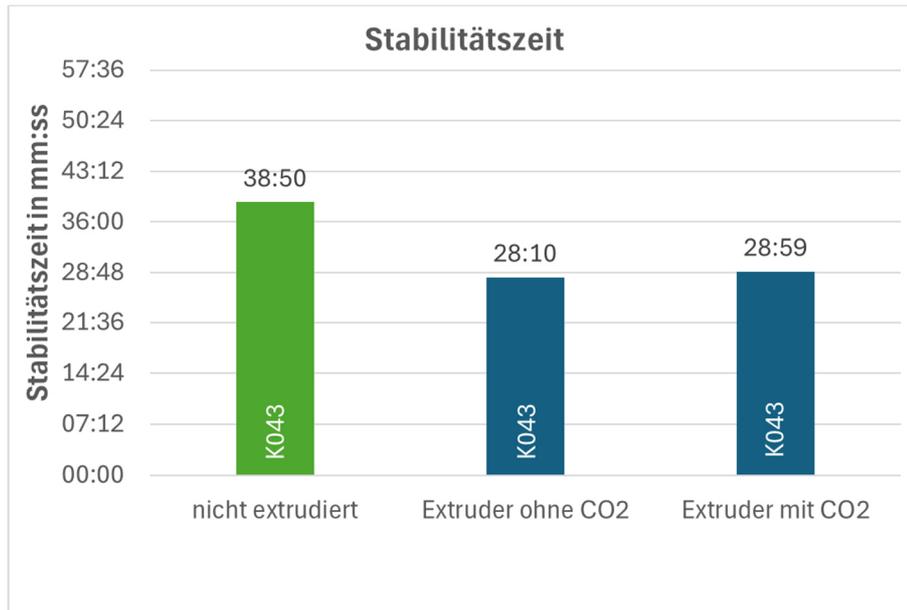


Abbildung 5-8: Einfluss der Verarbeitung auf dem Extruder sowie die Einspritzung von CO₂

5.1.3 Beladung im Autoklav

Die Probekörper wurden bei Raumtemperatur (RT) und einem Druck von ca. 50 bar 48 Stunden lang im Autoklav gelagert, sodass CO₂ in die Proben eindiffundieren kann. Durch die Gewichtsänderung des Probekörpergewichts vor und nach der Beladung im Autoklav kann die prozentuale Beladung mit CO₂ bestimmt werden.

Da die Hauptuntersuchungen zum Schäumverhalten an 1 mm dicken Proben durchgeführt wurde, wird hier nur kurz auf die Beladung der 3 mm dicken Probekörper eingegangen. Bei den 3 mm dicken Proben, die für das Aufschäumen im Ölbad verwendet wurden, scheint es, dass je höher der K-Wert ist, desto mehr CO₂ aufgenommen wird. Bei Betrachtung der 1 mm dicken Proben wird deutlich, dass die CO₂-Aufnahme bei allen Proben im gleichen Bereich liegt und somit die CO₂-Aufnahme unabhängig vom K-Wert ist. Während 3 mm dicke Proben maximal 5,5 % CO₂ aufnehmen, wurde bei den 1 mm dicken Proben eine durchschnittliche CO₂-Aufnahme von 9,5 % bei gleichen Beladungskonditionen erreicht. Abbildung 5-9 zeigt die prozentuale Beladung mit CO₂ der 1 mm dicken Probekörper bei verschiedenen K-Werten. Mit einer Beladung von 10,07 % bei K-Wert 60 bzw. 8,73 % bei K65 liegt bei diesen Proben die CO₂-Aufnahme knapp über bzw. unter dem Durchschnitt. Alle weiteren Untersuchungen sind mit 1 mm dicken Probekörpern durchgeführt worden.

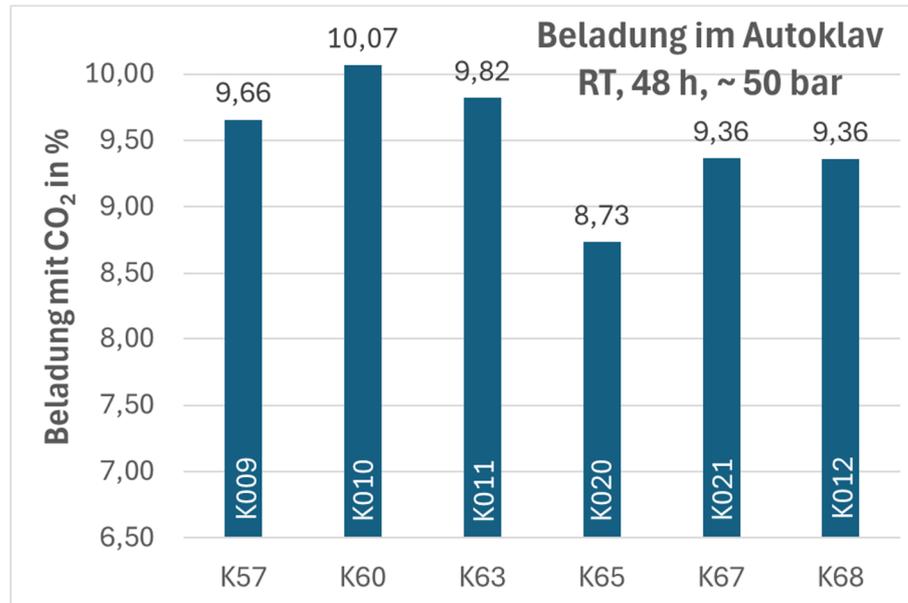


Abbildung 5-9: Prozentuale CO₂-Aufnahme der 1 mm dicken Proben bei verschiedenen K-Werten

Durch die Zugabe von Kreide zur PVC-Rezeptur wird die CO₂-Aufnahme deutlich beeinträchtigt (siehe Abbildung 5-10). Während die Probe ohne Kreide eine Beladung von fast 9 % erreicht, erfolgt bei Kreide 1 nur eine Beladung von 7,40 %, bei Kreide 2 von 8,07 %, Kreide 3 von 8,47 % und bei Kreide 4 von 8,20 %. Dies bedeutet einen Rückgang der Beladung um 1 – 2 %. Es wird auch deutlich, dass je feiner die Kreidepartikel sind, desto geringer ist die CO₂-Aufnahme. Denn die Rezeptur mit der feinsten Kreide (K027) wird nur mit 7,40 % CO₂ beladen. Bei steigender Korngröße der Kreide (K028 und K029) werden immerhin 8,07 % bzw. 8,47 % CO₂-Beladung erreicht. Da Kreide 4 (K030) die größten Partikel besitzt, ist beim Einsatz dieser Kreide die höchste CO₂-Aufnahme zu erwarten. Allerdings wird nur eine Beladung von 8,20 % erreicht. Der Grund hierfür ist, dass die Kreidesorten 1 – 3 beschichtet sind, Kreide 4 jedoch unbeschichtet ist.

Durch die zusätzlichen Kreidepartikel in der PVC-Mischung wird die CO₂-Aufnahme durch diese Partikel eingeschränkt. Bei allen Mischungen wurde die gleiche Konzentration an Kreide eingesetzt. Dies bedeutet eine größere Anzahl an Partikeln bei feiner Kreide und weniger Partikel je grober die Kreide. Folglich ist bei feiner Kreide weniger Platz im PVC-Gefüge zur CO₂-Aufnahme als bei gröberer Kreide. Beschichtete Kreiden beeinflussen die Beladung mit CO₂ weniger als unbeschichtete Kreiden.

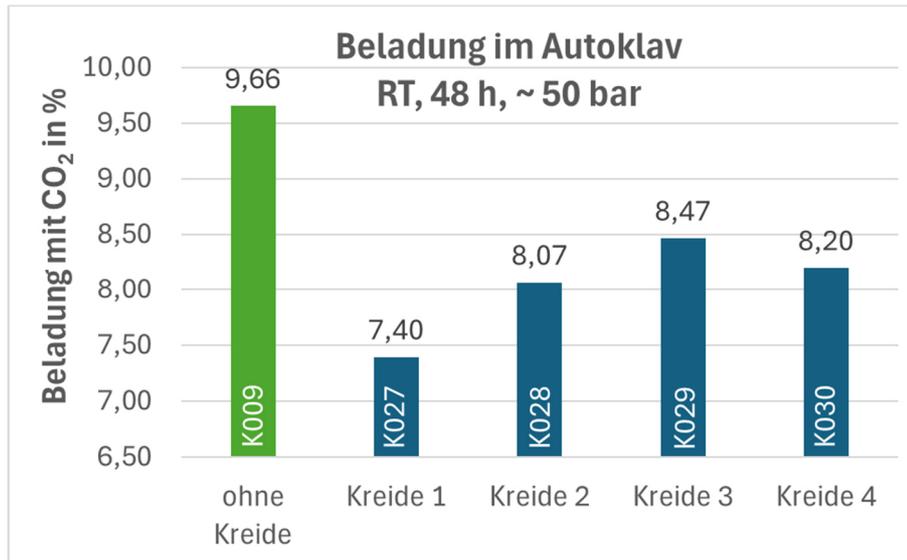


Abbildung 5-10: Prozentuale CO₂-Aufnahme bei verschiedenen Kreide-Typen

Die Zugabe von E-PVC zur Rezeptur beeinflusst die CO₂-Aufnahme nur geringfügig (siehe Abbildung 5-11). Die Beladung reduziert sich bei Zugabe von 10 phr E-PVC um 0,58 %, bei 20 phr E-PVC um 0,42 %. Bei zusätzlicher Zugabe von Kreide 1 verringert sich die CO₂-Beladung deutlich um ca. 2 % im Vergleich zur Probe ohne Kreide 1. Gegenüber der PVC-Rezeptur K027 (ohne E-PVC, mit Kreide) liegt die CO₂-Aufnahme hingegen im gleichen Beladungsbereich.

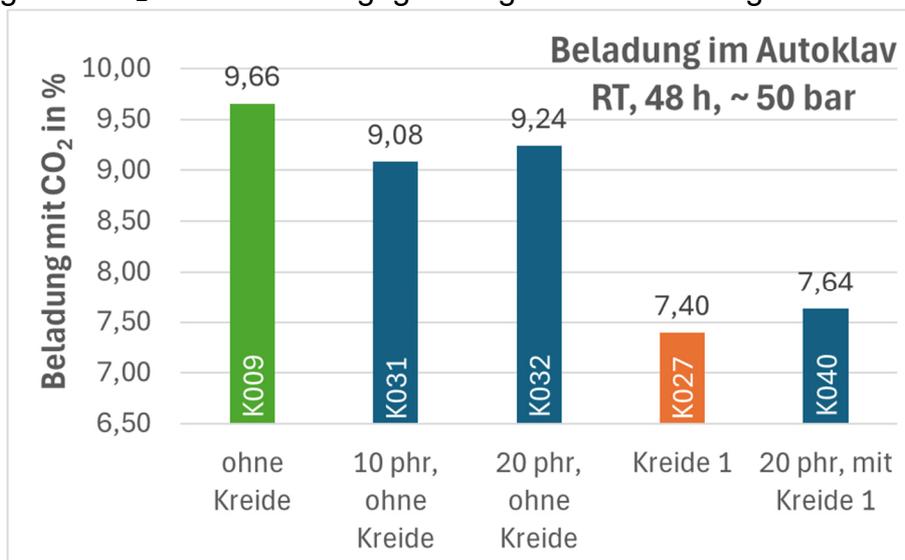


Abbildung 5-11: Prozentuale CO₂-Aufnahme bei Zugabe von E-PVC

In Abbildung 5-12 ist zu erkennen, dass bei Zugabe des SZM die CO₂-Aufnahme mit 9,66 % deutlich höher ist als ohne Zugabe des SZM mit 7,27 %. Wird kein SZM eingesetzt wird die Beladung durch die Zugabe von Kreide 1 nicht beeinflusst und liegt mit ca. 7,3 % auf dem Niveau der PVC-Rezeptur mit SZM und mit Kreide.

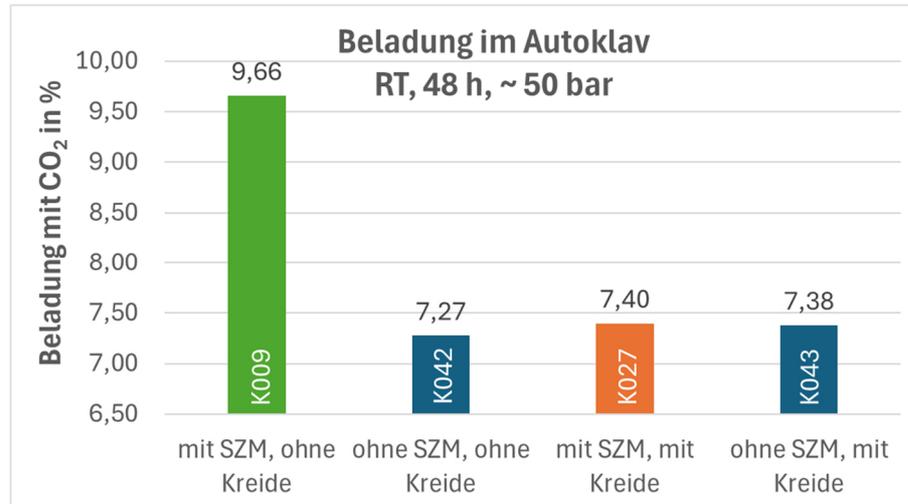


Abbildung 5-12: Einfluss des SZM auf die prozentuale CO₂-Aufnahme

5.1.4 Aufschäumen im Ölbad

5.1.4.1 Schaumdichte – Ölbad

Alle PVC-Rezepturen haben eine Ausgangsdichte von ca. 1,37 g/cm³. Die ersten Proben wurden im Ölbad aufgeschäumt. Die Ergebnisse der verschiedenen Schäumtemperaturen und -zeiten sind in Abbildung 5-13 dargestellt. Diese dienen hauptsächlich dazu, die besten Verfahrensparameter zu ermitteln und den Einfluss des K-Werts zu untersuchen. Während die Rezeptur mit K57 bei einer Schäumtemperatur von 130 °C und einer Zeit von 15 s eine Dichte von 0,8 g/cm³ erreicht, besitzt die Probe mit K-Wert 68 eine Dichte von 1,1 g/cm³. Bei einer Temperatur von 170 °C und einer Zeit von 15 s ist die Dichte von K57 1,0 g/cm³, bei 30 s 1,1 g/cm³ und bei 45 s 1,15 g/cm³. Bei K68 hingegen bleibt bei einer Temperatur von 170 °C und unabhängig von der Zeit die Dichte konstant bei 1,2 g/cm³. Die Auswertung hat ergeben, dass niedrigere K-Werte zu einem besseren Aufschäumen führen als hohe K-Werte. Ebenso ist bei niedriger Schäumtemperatur die Dichtereduktion höher. Je kürzer die Proben im Ölbad eingetaucht sind, desto besser schäumen sie. Je höher die Temperatur des Ölbad ist und je länger die Verweilzeit darin ist, desto geringer wird der Unterschied in der Dichtereduktion zwischen den einzelnen K-Werten. Bei hohen K-Werten ist der Einfluss der Temperatur nicht so ausgeprägt wie bei niedrigen K-Werten.



Abbildung 5-13: Ergebnisse des Aufschäumens im Ölbad bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Zeiten

5.1.4.2 REM – Ölbad

Von den im Ölbad aufgeschäumten Proben mit K-Wert 57 und 68 wurden Untersuchungen mit dem REM durchgeführt (siehe Abbildung 5-14). Es ist deutlich zu erkennen, dass bei beiden Proben nur die Randbereiche aufgeschäumt sind. Da die Probe schlagartig am Rand aufschäumt, reicht der Wärmeeintrag nicht bis in die Probenmitte und somit erfolgt hier kein Aufschäumen mehr. Bei der Probe mit K-Wert 57 sind deutliche Schaumporen zu erkennen. Im Gegensatz sind bei der Probe mit K-Wert 68 nur vereinzelte kleine Schaumporen zu sehen. Mit Hilfe der REM-Aufnahmen können die deutlichen Dichteunterschiede gemäß den Ergebnissen aus 5.1.4.1 der beiden Proben plausibel erklärt werden.

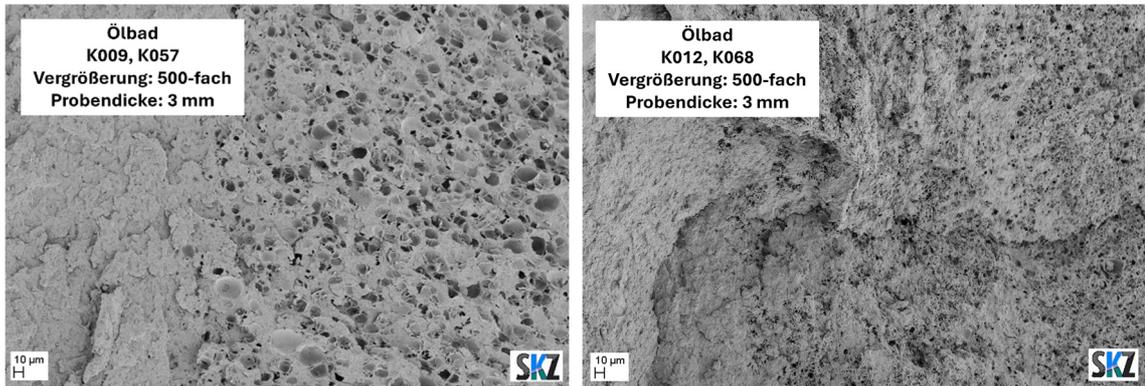


Abbildung 5-14: REM-Aufnahmen der Proben mit K-Wert 57 (links) und 68 (rechts)

Die Reduzierung der Probendicke auf 1 mm, um den Wärmeeintrag in die Probe zu verbessern, brachte nicht den gewünschten Effekt. In Abbildung 5-15 ist zu erkennen, dass lediglich ein paar einzelne Schaumporen während des Schäumprozesses im Ölbad entstanden. Folglich ist das Ölbad nicht das optimale Verfahren zum Schäumen der im Autoklav beladenen Probekörper.

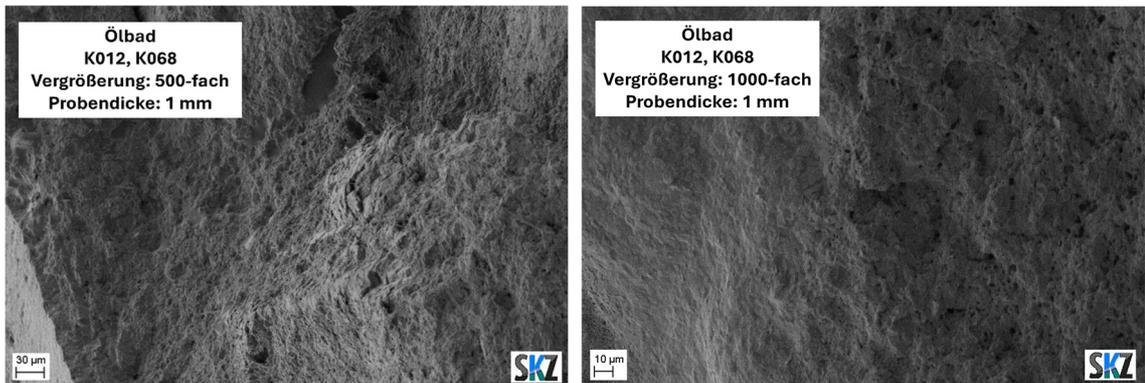


Abbildung 5-15: REM-Aufnahmen der 1 mm dicken Probe in 500-facher (links) und in 1000-facher (rechts) Vergrößerung

5.1.5 Aufschäumen mit dem Sartorius Moisture Analyzer

5.1.5.1 Schaumdichte – Sartorius Moisture Analyzer

Beim Aufschäumen mit Hilfe der Infrarotquelle des Sartorius Moisture Analyzers wird ebenso deutlich, dass je niedriger der K-Wert ist, desto höher ist die erzielte Dichtereduktion (siehe Abbildung 5-16). Bei Zugabe von Kreide (K027) liegt die erreichte Dichtereduktion mit $0,532 \text{ g/cm}^3$ bei 130 °C Schäumtemperatur auf dem gleichen Niveau wie bei der Probe ohne Kreide mit $0,531 \text{ g/cm}^3$ bei K57 und $0,541 \text{ g/cm}^3$ bei K60.

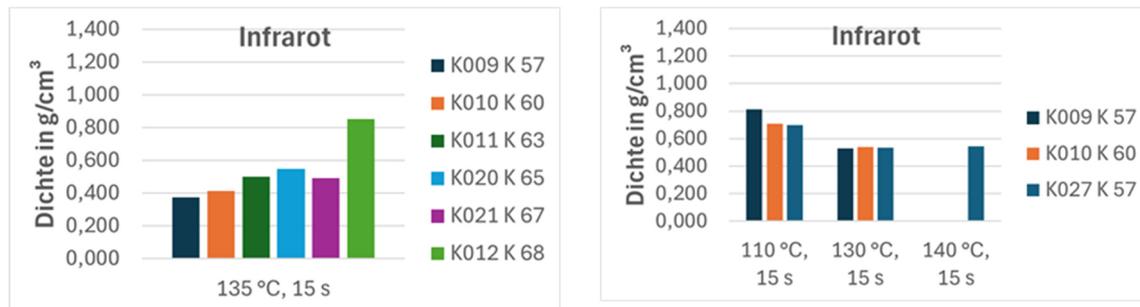


Abbildung 5-16: Dichtemessung mit der Infrarotquelle des Sartorius Moisture Analyzers an verschiedenen K-Werten und einer Probe mit Kreide

5.1.5.2 REM – Sartorius Moisture Analyzer

In Abbildung 5-17 sind deutliche Schaumporen über die gesamte Probendicke zu erkennen. Allerdings liegt kein homogenes Schaumbild vor. Denn die Schaumporen sind unterschiedlich groß und variieren zwischen $10 \mu\text{m}$ und $120 \mu\text{m}$. Neben vielen sehr kleinen Poren sind auch sehr große Schaumporen vorhanden. Dennoch ist Infrarotstrahlung deutlich besser zum Aufschäumen der Probekörper geeignet.

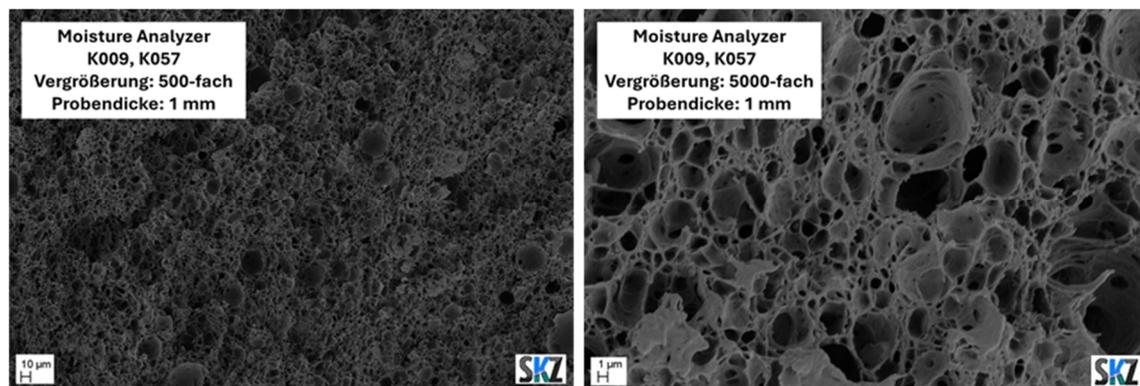


Abbildung 5-17: REM-Aufnahmen des mit Infrarot aufgeschäumten Probekörpers in 500-facher (links) und 5.000-facher Vergrößerung

5.1.6 Aufschäumen mit der Thermoformanlage

5.1.6.1 Schaumdichte – Thermoformanlage

Mit den optimalen Verfahrensparametern zum Aufschäumen auf der Thermoformanlage wurde nochmals die Dichte der einzelnen Proben mit verschiedenem K-Wert untersucht. Wie in Abbildung 5-18 ersichtlich, zeigt sich hier tendenziell das gleiche Bild wie bei den Untersuchungen sowohl mit dem Ölbad als auch mit dem Sartorius Moisture Analyzer: Ein niedrigerer K-Wert hat eine niedrigere Dichte zur Folge. Bei einem K-Wert von 57 wird eine Dichte von $0,415 \text{ g/cm}^3$ erzielt. K68 ermöglicht nur eine Dichtereduktion auf $0,911 \text{ g/cm}^3$. Bei K60 hat die Probe eine zu K57 vergleichbare Dichtereduktion. Die Probe mit K-Wert 67 weist eine um $0,169 \text{ g/cm}^3$ geringere Dichte als die Probe mit K-Wert 68 auf. Während bei K57 und K60 eine Dichtereduktion um ca. 70 % erfolgt, kann die Dichte bei K68 nur um 35 % gesenkt werden.

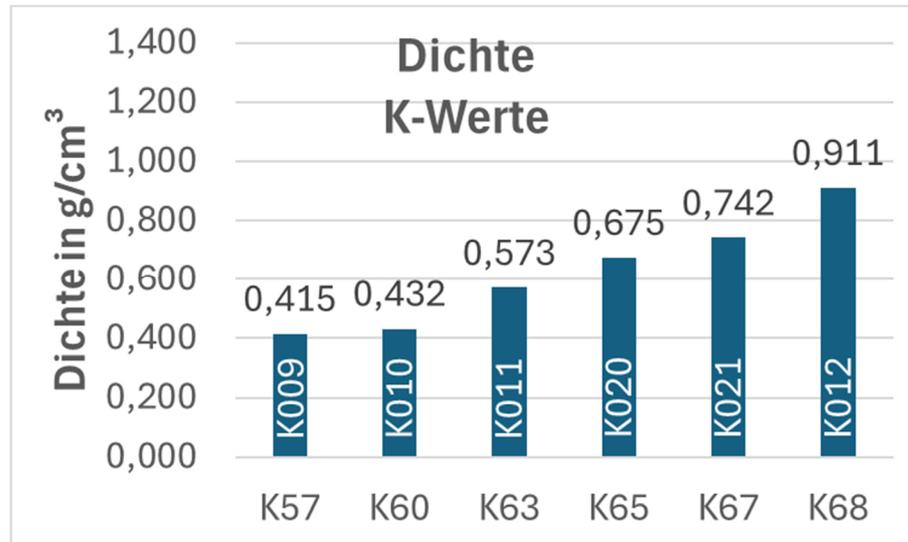


Abbildung 5-18: Dichtemessung an verschiedenen K-Werten

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde der K-Wert 57 für die weiteren Versuche ausgewählt. Mit diesem K-Wert wurden die niedrigsten Dichten erzielt, was nun in allen drei Verfahren – Ölbad, Sartorius Moisture Analyzer und Thermoformanlage – nachgewiesen wurde.

Bei der Ermittlung der Dichte bei den Proben mit verschiedenen Kreide-Typen sind in der erzielten Dichte keine großen Unterschiede erkennbar (siehe Abbildung 5-19). Die Dichten aller Kreide-Typen liegen auf dem gleichen Niveau wie die Probe ohne Kreide bei ca. 0,4 g/cm³. Werden die Ergebnisse in Kombination mit der prozentualen Beladung aus 5.1.3 betrachtet, wird jedoch deutlich, dass vor allem feine Kreide das Aufschäumverhalten verbessert. Denn die Probe ohne Kreide (K009) wies eine CO₂-Beladung von 9,66 %, die Probe mit Kreide 1 (K027) nur eine Beladung von 7,4 % auf. Folglich wurde mit einer 2,26 % geringeren Beladung von K027 die gleiche Dichtereduktion wie bei K009 erzielt. Auf Basis dieser Ergebnisse wurden weitere Extrusionsversuche mit der Rezeptur K027 durchgeführt.

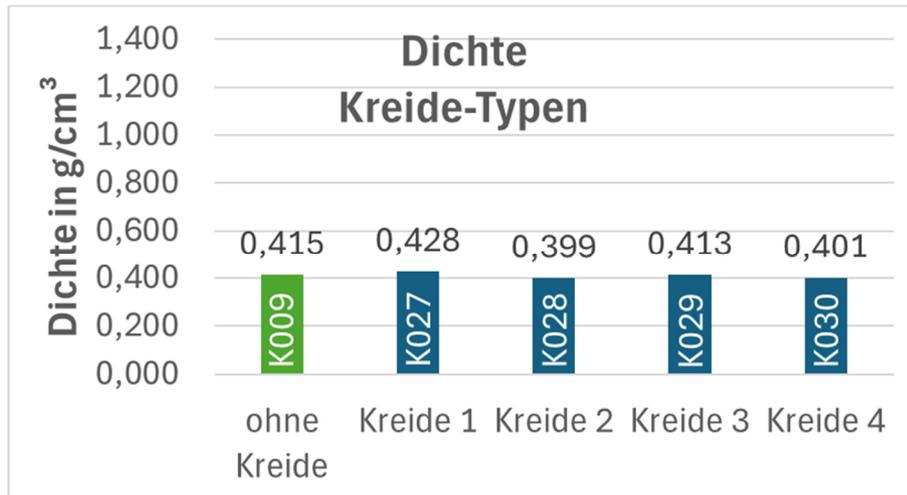


Abbildung 5-19: Dichtemessungen an Proben mit verschiedenen Kreide-Typen

Die Zugabe von E-PVC zur Rezeptur beeinflusst die Dichtereduktion nicht (siehe Abbildung 5-20). Die Dichte bleibt bei den verschiedenen Anteilen an E-PVC und auch bei zusätzlicher Zugabe von Kreide auf einem Niveau von ca. 0,4 g/cm³. Auch in diesen Versuchen zeigt sich in Kombination mit der prozentualen CO₂-Aufnahme der PVC-Proben, dass Proben mit Kreidezusatz besser aufschäumen. Denn trotz einer um 2 % geringeren CO₂-Aufnahme erzielen die Proben mit Kreide die gleiche Dichtereduktion. Mit Kreide ist somit ein besseres Aufschäumen möglich.

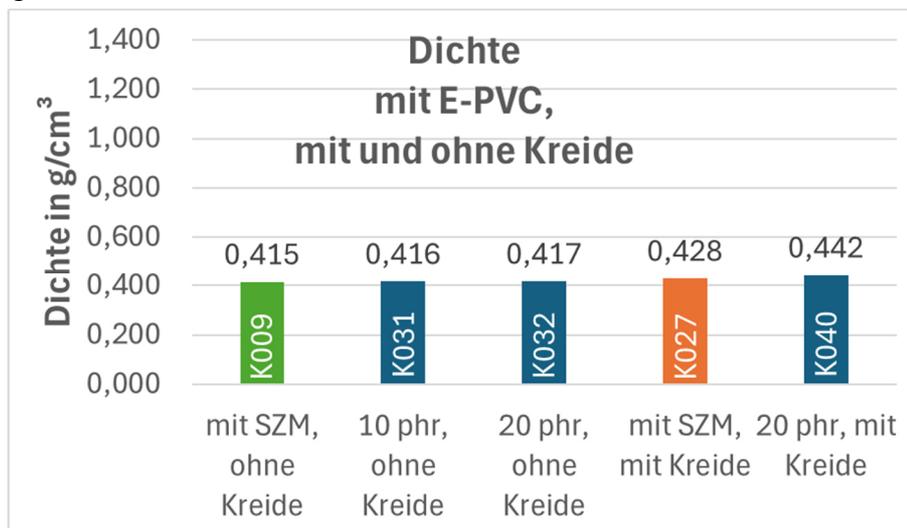


Abbildung 5-20: Dichtemessungen an Proben mit Zusatz von E-PVC

Die Zugabe an SZM zur PVC-Rezeptur hat einen geringen Einfluss auf die Dichtereduktion der Proben (siehe Abbildung 5-21). Die Probe ohne Kreidezusatz aber mit Zugabe von SZM (K009) hat im Vergleich zur Probe ohne Kreidezusatz aber ohne Zugabe von SZM (K042) eine minimal höhere Dichte. Werden die beiden Proben mit Kreidezusatz aber mit SZM (K027) bzw. ohne SZM (K043) betrachtet, ist die Dichtereduktion bei beiden Proben mit ca. 0,43 g/cm³ gleich.

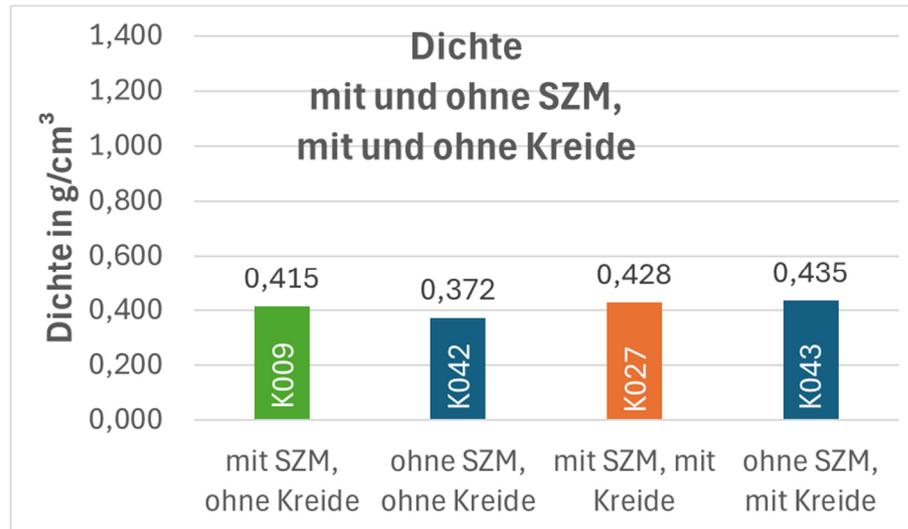


Abbildung 5-21: Dichtemessungen an Proben mit bzw. ohne Zusatz von SZM und Kreide

Alle Proben weisen eine Beladung zwischen 7 und 10 % auf. Da die maximale Zugabe an CO₂ im Extruder aufgrund der Gasdosierstation auf ca. 4 % begrenzt ist, erfolgt eine Beaufschlagung mit CO₂ im Autoklav für eine Dauer von 18 Stunden bei Raumtemperatur und ca. 50 bar. Hierbei ergibt sich eine Beladung von jeweils ca. 4,5 % bei Probe K042 (ohne SZM, ohne Kreide) und K043 (ohne SZM, mit Kreide). Die resultierende Dichte liegt bei 0,575 g/cm³ (K042) bzw. bei 0,501 g/cm³ (K043). Mit einer Beladung von ca. 7,3 % wurde hingegen eine Dichte von 0,372 g/cm³ (K042) bzw. 0,435 g/cm³ erzielt. Folglich ist zu erwarten, dass bei der Zugabe von 4 % CO₂ im Extruder eine Dichtereduktion auf ca. 0,5 – 0,6 g/cm³ möglich ist.

5.1.6.2 REM – Thermoformanlage

Um die Schaumstruktur der in der Thermoformanlage aufgeschäumten Proben zu beurteilen, wurden REM-Aufnahmen der PVC-Proben mit K-Wert 57 und K-Wert 68 untersucht. Abbildung 5-22 zeigt die Probe mit K-Wert 57. Hier sind kleine homogen verteilte Schaumporen mit einer Größe < 10 µm zu erkennen. Bei der Probe mit K-Wert 68 hingegen (siehe Abbildung 5-23) sind nur vereinzelt kleine Schaumporen zu sehen. Ausgehend der Ergebnisse aus den REM-Aufnahmen können die erzielten Dichtewerte von 0,415 g/cm³ bei K57 und von 0,911 g/cm³ bei K068 anschaulich erklärt werden.

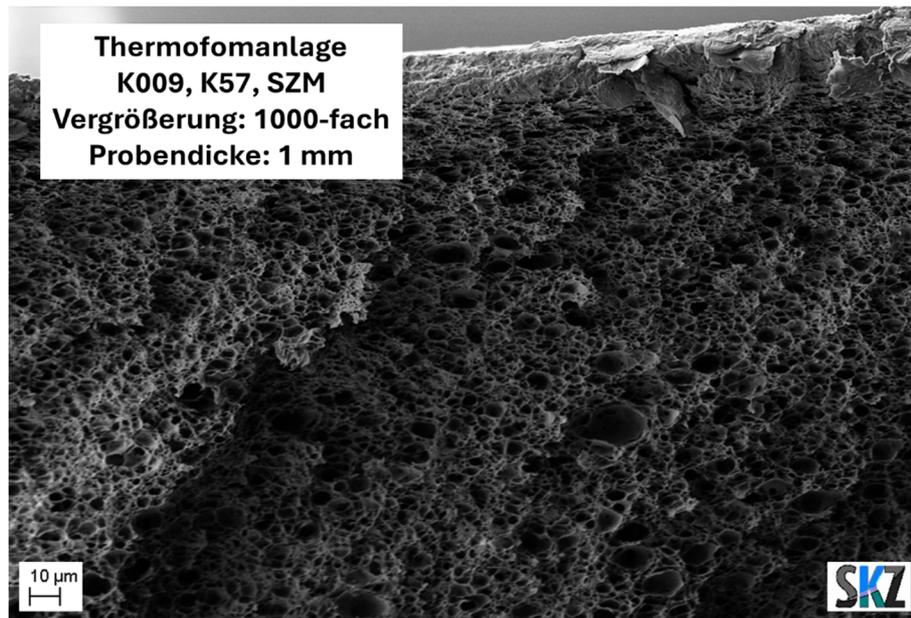


Abbildung 5-22: REM-Aufnahme der Proben mit K-Wert 57

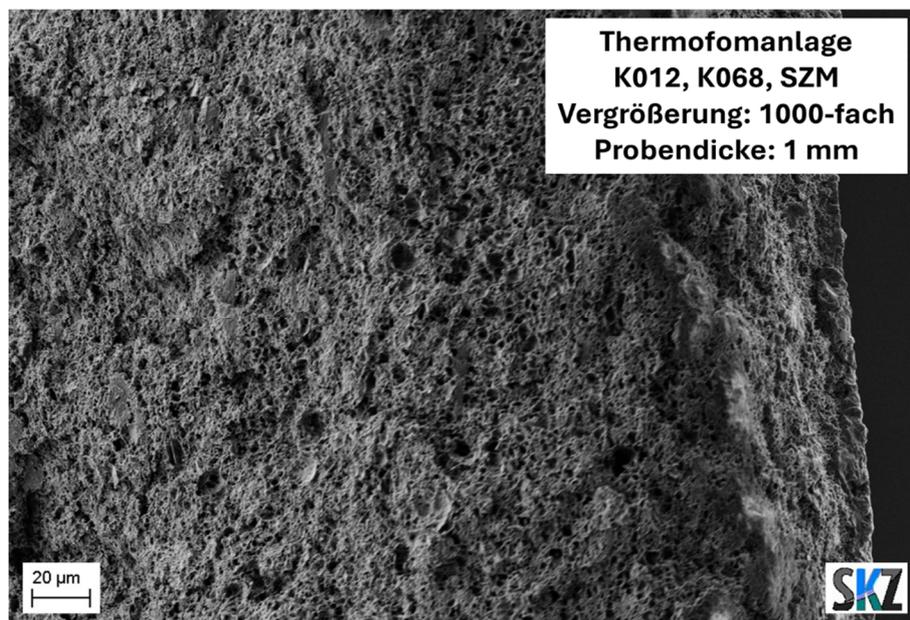


Abbildung 5-23: REM-Aufnahme der Proben mit K-Wert 68

Abbildung 5-24 zeigt, dass die PVC-Proben mit Zusatz der verschiedenen Kreide-Typen alle ein gutes Aufschäumen des PVC bewirken. Die REM-Aufnahme der Probe mit der feinsten, beschichteten Kreide 1 (K027) zeigt ein durchaus homogenes Schaumbild mit vielen kleinen gut verteilten Schaumporen mit einer Größe kleiner 10 μm . Auch das Schaumbild der Probe mit Zugabe der etwas größeren, beschichteten Kreide 2 (K028) ist relativ homogen, jedoch mit tendenziell etwas größeren aber gut verteilten Schaumporen mit einer Größe von durchschnittlich ca. 10 μm . In der REM-Aufnahme der Probe mit Zugabe der größten beschichteten Kreide 3 (K029) sind deutliche Unterschiede in der Schaumporengröße zu sehen. Diese variieren zwischen 5 und 30 μm . Neben vielen kleinen Poren sind auch viele sehr große Poren vorhanden, wodurch kein homogenes Schaumbild entsteht. Ebenso ein inhomogenes Schaumbild entsteht

unter Zugabe der aus den größten Kreidepartikeln bestehenden, unbeschichteten Kreide 4. Zwar ist auch hier ein deutliches Aufschäumen durch viele Schaumporen zu sehen. Viele Poren sind größer $20\ \mu\text{m}$ und daher vergleichsweise sehr groß.

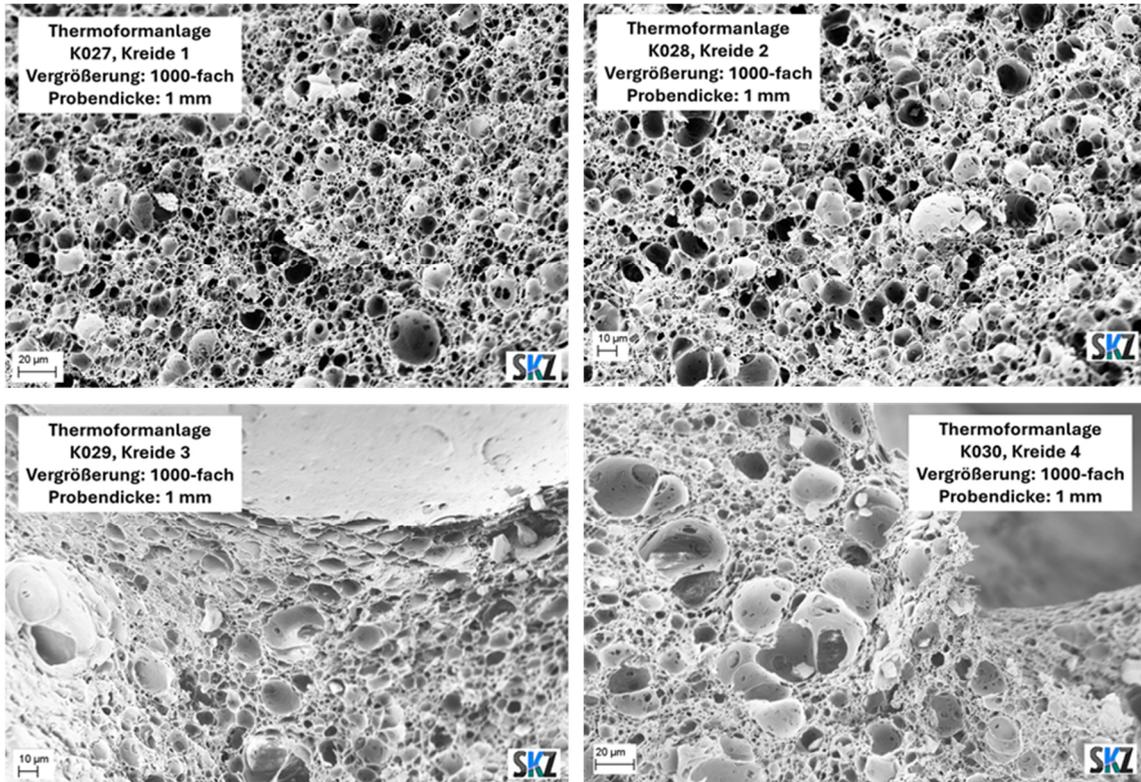


Abbildung 5-24: REM-Aufnahmen der Proben mit Zusatz verschiedener Kreide-Typen

Die REM-Aufnahme der PVC-Proben mit Zugabe von E-PVC sind in Abbildung 5-25, Abbildung 5-26 und Abbildung 5-27 dargestellt. Alle Proben zeigen viele Schaumporen und spiegeln somit das Ergebnis der Dichtemessung wider, bei der alle drei Proben eine ähnliche Dichte erreichten. Bei der Zugabe von 10 phr E-PVC (K031) sind sehr viele kleine und mittelgroße Schaumporen mit einer Größe $< 10\ \mu\text{m}$ vorhanden. K032, bei einer Zugabe von 20 phr E-PVC, weist ebenfalls viele sehr kleine und wenige große Schaumporen auf. Bei der zusätzlichen Zugabe von Kreide 1 zu den 20 phr E-PVC ist auf der REM-Aufnahme ein relativ homogenes, mit etwas größeren Schaumporen als bei K031 und K032 und einigen großen Schaumporen $> 10\ \mu\text{m}$ zu erkennen.

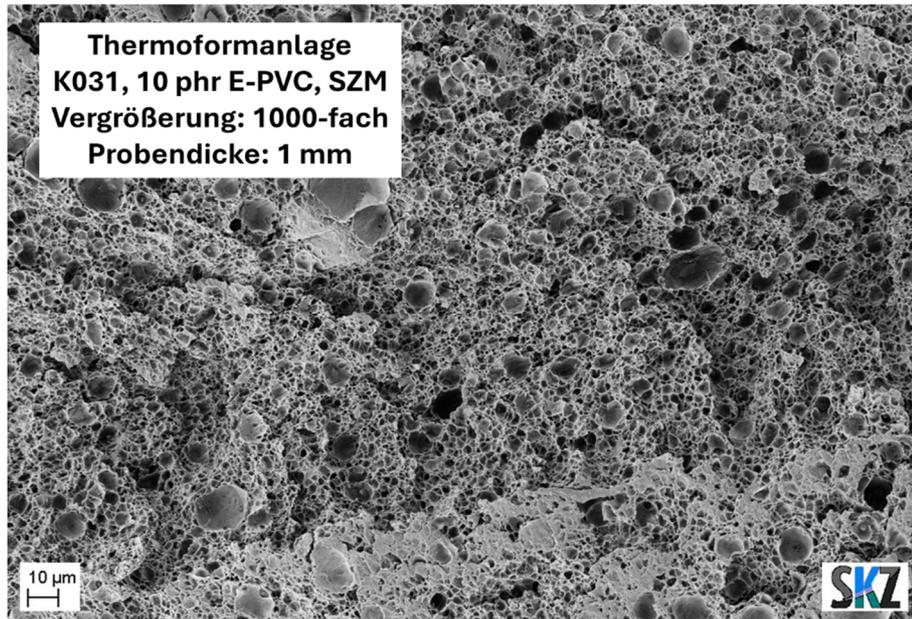


Abbildung 5-25: REM-Aufnahme der Probe mit Zusatz von 10 phr E-PVC

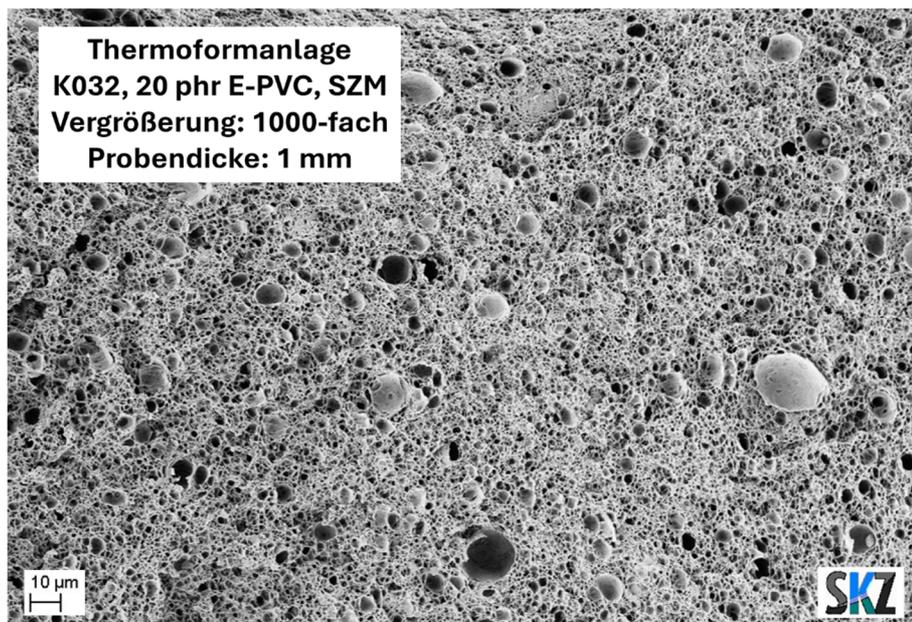


Abbildung 5-26: REM-Aufnahme der Probe mit Zusatz von 20 phr E-PVC

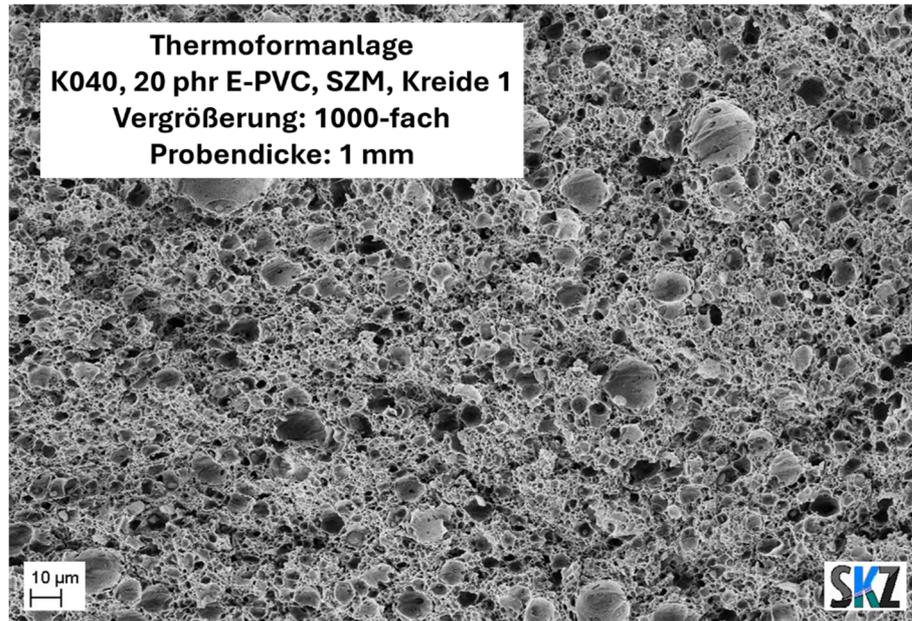


Abbildung 5-27: REM-Aufnahme der Probe mit Zusatz von 20 phr E-PVC und Kreide 1

Wie bei den REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 5-28 und Abbildung 5-29) sowie bei der Dichtemessung ersichtlich, sind auch die beiden Proben ohne Zusatz eines SZM (K042, K043) gut aufgeschäumt. Es sind viele kleine Schaumporen vorhanden. Bei der Probe ohne Kreide (K042) sind viele sehr kleine Poren ($< 10 \mu\text{m}$) jedoch auch vereinzelt große bis sehr große Schaumporen ($> 10 \mu\text{m}$) zu erkennen. Bei der Zugabe von Kreide wirkt das Schaumbild insgesamt etwas homogener, da die Schaumporen zwar tendenziell alle etwas größer, ca. $10 \mu\text{m}$, sind aber dafür eine konstante Größenverteilung aufweisen.

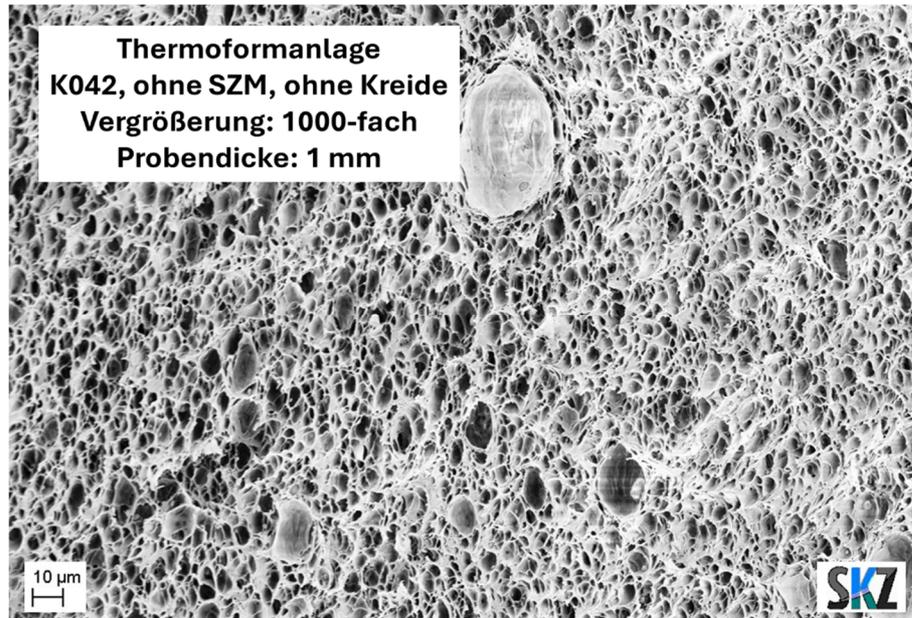


Abbildung 5-28: REM-Aufnahme der Probe ohne SZM und ohne Kreide

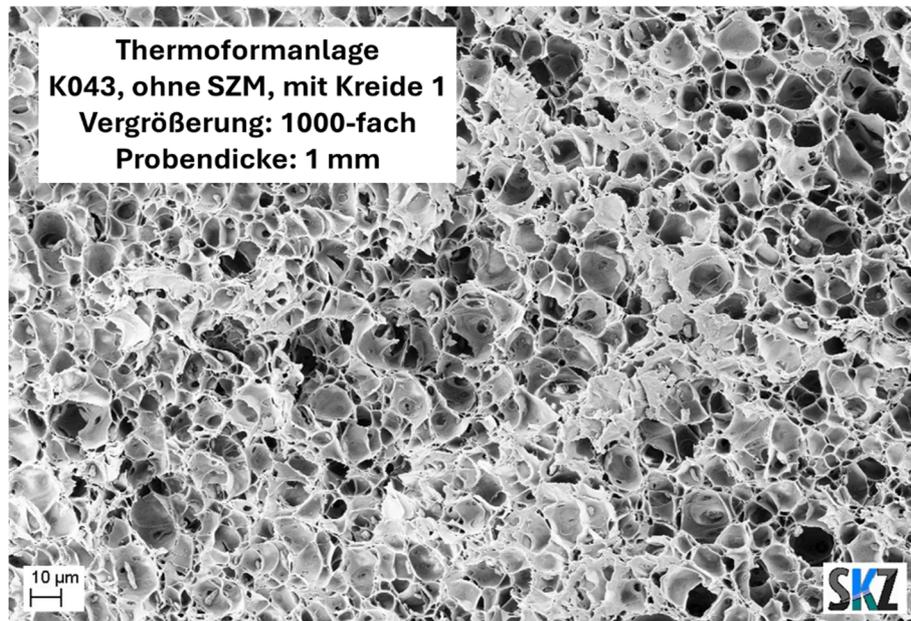


Abbildung 5-29: REM-Aufnahme der Proben ohne SZM aber mit Kreide 1

5.1.7 HKR

Vergleichend wurden Proben mit und ohne Kreide sowie mit und ohne SZM und als Referenz ein gut schäumbares PP betrachtet.

Generell sind die Kurvenverläufe der verschiedenen Proben gleich (siehe Abbildung 5-30, Abbildung 5-31, Abbildung 5-32, Abbildung 5-33 und Abbildung 5-34). Je höher die Temperatur und die Scherrate sind, desto niedriger ist die Viskosität. Bei höherer Temperatur sinkt die Schubspannung und bei steigender Scherrate wird die Schubspannung höher. Auffällig bei PP ist, dass die einzelnen Kurven bei den verschiedenen Temperaturen enger zusammenliegen als bei den PVC-Proben.

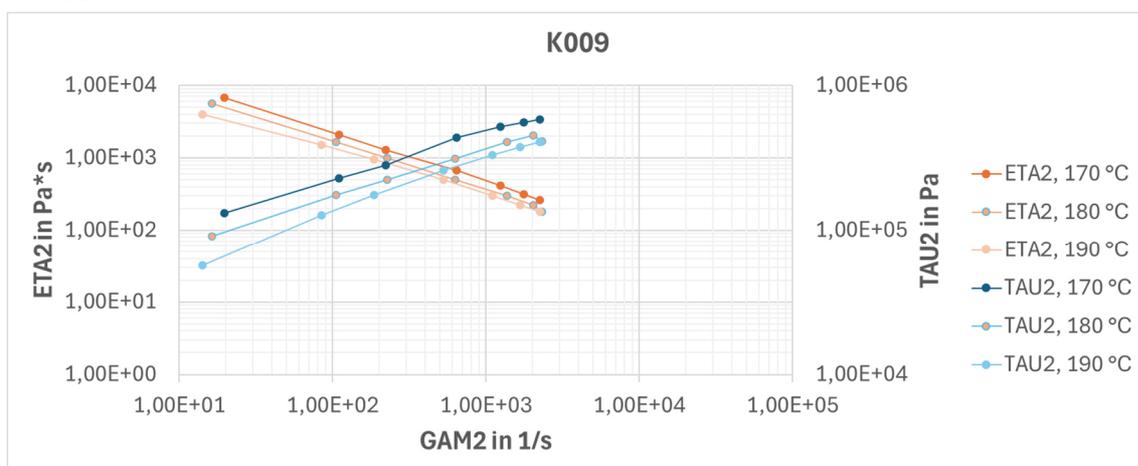


Abbildung 5-30: HKR-Kurven der PCV-Probe mit SZM und ohne Kreide (K009) bei verschiedenen Temperaturen

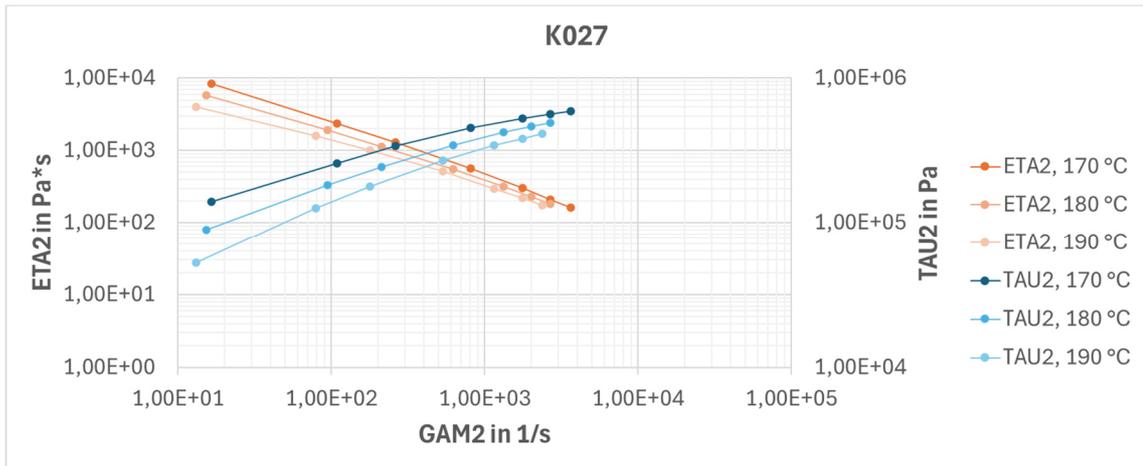


Abbildung 5-31: HKR-Kurven der PVC-Probe mit SZM und mit Kreide (K027) bei verschiedenen Temperaturen

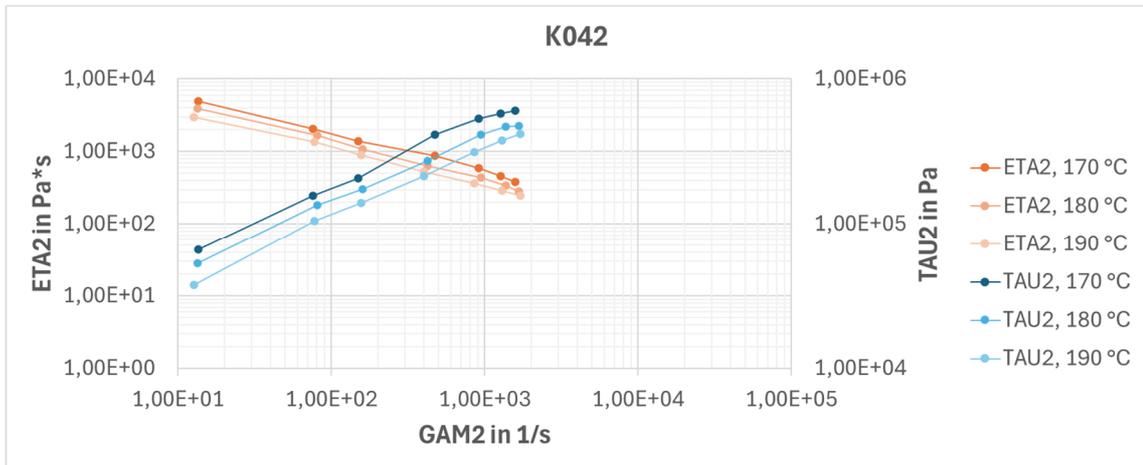


Abbildung 5-32: HKR-Kurven der PVC-Probe ohne SZM und ohne Kreide (K042) bei verschiedenen Temperaturen

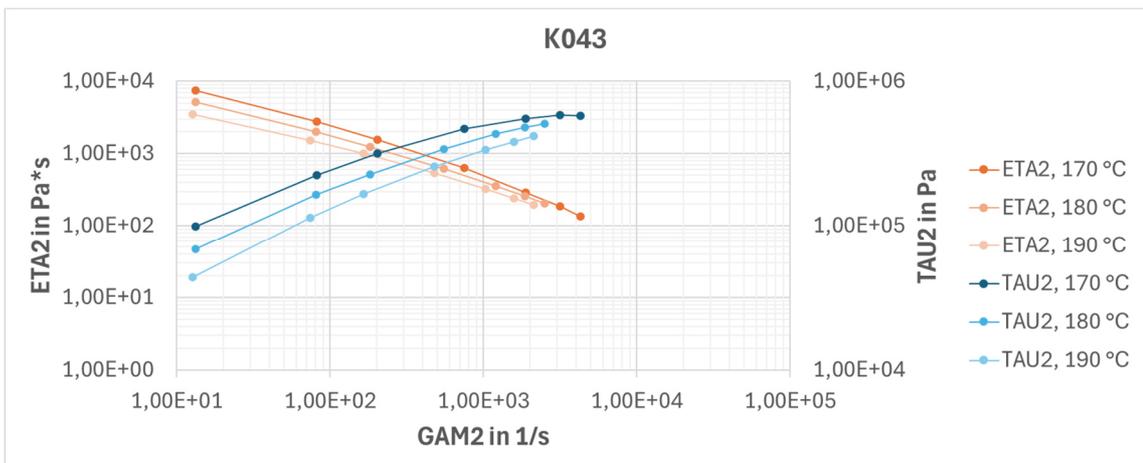


Abbildung 5-33: HKR-Kurven der PVC-Probe ohne SZM und mit Kreide (K043) bei verschiedenen Temperaturen

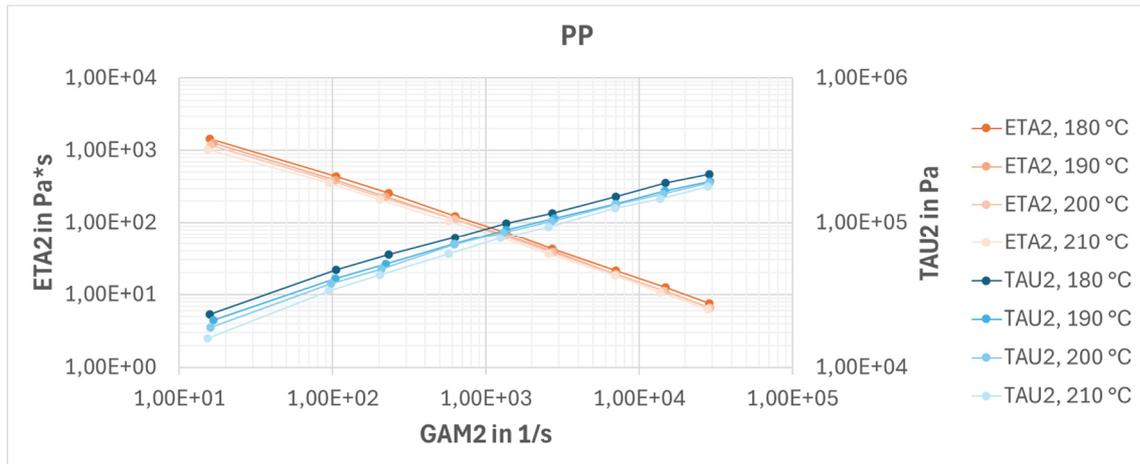


Abbildung 5-34: HKR-Kurven der PP-Probe bei verschiedenen Temperaturen

Die minimalen und maximalen Scherraten-, Viskositäts- und Schubspannungswerte der untersuchten Materialien aus den HKR-Messungen sind in Tabelle 5-9 gegenübergestellt.

Tabelle 5-9: Minimale und maximale Werte für Scherrate, Viskosität und Schubspannung

	Temperatur	Scherrate [1/s]		Viskosität [Pa*s]		Schubspannung [Pa]	
		Min	Max	Min	Max	Min	Max
K009 mit SZM ohne Kreide	170 °C	19,5	2.240	259,00	6.710	131.000	580.000
	180 °C	16,2	2.310	179,00	5.630	91.300	414.000
	190 °C	14,1	2.230	183,00	4.020	56.700	409.000
K027 mit SZM und Kreide	170 °C	16,5	3.610	163,00	8.470	139.000	590.000
	180 °C	15,3	2.670	184,00	5.830	89.300	490.000
	190 °C	13,2	2.370	174,00	3.990	52.400	413.000
K042 ohne SZM und Kreide	170 °C	13,5	1.580	381,00	4.910	66.500	603.000
	180 °C	13,4	1.680	283,00	3.970	53.100	474.000
	190 °C	12,7	1.710	245,00	2.970	37.700	418.000
K043 ohne SZM mit Kreide	170 °C	13,2	4.280	135,00	7.520	99.000	579.000
	180 °C	13,3	2.490	205,00	5.180	68.900	510.000
	190 °C	12,6	2.130	197,00	3.480	44.000	418.000
PP	180 °C	15,8	28.500	7,60	1.460	23.100	217.000
	190 °C	16,7	29.000	6,69	1.260	21.100	194.000
	200 °C	15,9	28.700	6,59	1.180	18.800	189.000
	210 °C	15,2	27.900	6,38	1.040	15.800	178.000

Die minimalen Scherraten liegen bei allen Materialien in einem vergleichbaren Bereich und die maximalen Scherraten weichen zum Teil deutlich voneinander ab. Besonders ausgeprägt sind die Unterschiede beim PP. Das PP-Material

wurde mit scheinbaren Scherraten von $10 - 10.000 \text{ s}^{-1}$ geprüft, wohingegen bei den PVC-Proben, zum Schutz des Rheometers, auf Messungen im scheinbaren Schergeschwindigkeitsbereich $> 1.000 \text{ s}^{-1}$ verzichtet wurde, d.h. die PVC-Proben wurden im scheinbaren Schergeschwindigkeitsbereich von $10 - 1.000 \text{ s}^{-1}$ im HKR untersucht. Bei der Prüfung von PVC im hohen Schergeschwindigkeitsbereich können Brenner entstehen, die das Rheometer durch Korrosion beschädigen. Der Vergleich innerhalb der PVC-Proben zeigt, dass die Probe K042, die weder Kreide noch Schlagzähmodifikator enthält, die niedrigste Anfangsviskosität zeigt: $4.910 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ($170 \text{ }^\circ\text{C}$, Scherrate $13,5 \text{ s}^{-1}$), $3.970 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ($180 \text{ }^\circ\text{C}$, Scherrate $13,4 \text{ s}^{-1}$) und $2.970 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ($190 \text{ }^\circ\text{C}$, Scherrate $12,7 \text{ s}^{-1}$). Die Probe K042 wird nachfolgend mit den weiteren Proben verglichen. Anhand der Probe K043 wird der Einfluss von Kreide sichtbar. Durch die Zugabe von 10 phr Kreide wird die Anfangsviskosität bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ um $2.500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ und bei $190 \text{ }^\circ\text{C}$ um $510 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ angehoben. Die Probe K009 zeigt den Einfluss des Schlagzähmodifiers auf die Viskosität. Der Haftvermittler erhöht die Anfangsviskosität bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ um $1.800 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ und bei $190 \text{ }^\circ\text{C}$ um $1.050 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Die höchste Anfangsviskosität zeigt die Probe K027, die sowohl Kreide als auch Haftvermittler enthält. Bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die Viskosität $3.560 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ höher und bei $190 \text{ }^\circ\text{C}$ wird diese um $1.020 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ angehoben.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass PVC eine mehrfach höhere Viskosität besitzt als PP und die Viskosität der PVC-Rezepturen sowohl durch Zugabe von Kreide als auch durch die Zugabe eines Schlagzähmodifikatoren steigt. Zudem hat die Temperatur bei den PVC-Proben einen viel größeren Einfluss auf die Viskosität im Vergleich zum PP.

5.1.8 Rheotens

Um die Dehnviskosität ausgewählter PVC-Rezepturen zu bestimmen, wurden Rheotens-Versuche durchgeführt. Die Rohwertkurven der Materialien inklusive PP als gut schäumbares Referenzmaterial sind in Tabelle 5-10 dargestellt.

Die Zugabe an Schlagzähmodifizier bewirkt eine größere Ausziehbarkeit des Materials. Auch die zum Abriss benötigte Kraft ist in diesem Fall niedriger. Die Zugabe von Kreide bewirkt eine geringere Ausziehbarkeit aufgrund eines Strangabrisses bei geringerer Abzugsgeschwindigkeit und einem höheren erforderlichen Kraftaufwand. Die Streuung der einzelnen Kurven v. a. am Anfang und am Abriss ist deutlich geringer als bei den Proben ohne Kreide.

Während die zur Dehnung benötigte Kraft bei den PVC-Proben schnell linear ansteigt, erhöht sich die Kraft bei PP nur langsam. Aufgrund der höheren Abzugsgeschwindigkeit und der benötigten Kraft bis zum Abriss hat PP eine deutlich bessere Auszugsfähigkeit und Dehnverfestigung als die PVC-Proben. Der PP-Strang reißt bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 130 mm/s , wohingegen PVC schon zwischen 90 und 110 mm/s reißt. Die zum Abriss benötigte Kraft sinkt bei PP bei einer Temperatur von $210 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vergleich zu $180 \text{ }^\circ\text{C}$ deutlich um mehr als $0,1 \text{ N}$.

Tabelle 5-10: Rohwertkurven ausgewählter PVC-Rezepturen und PP

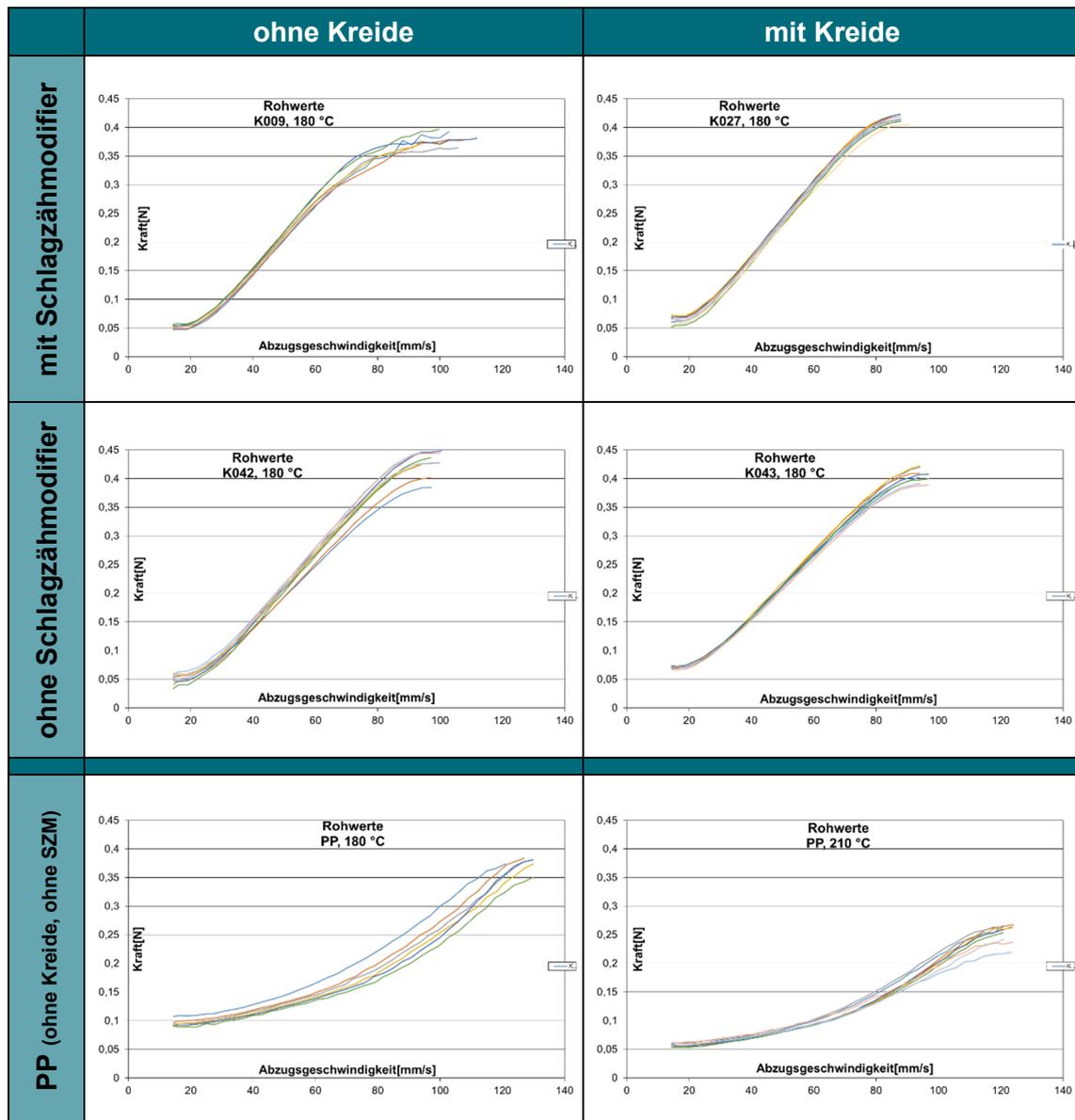
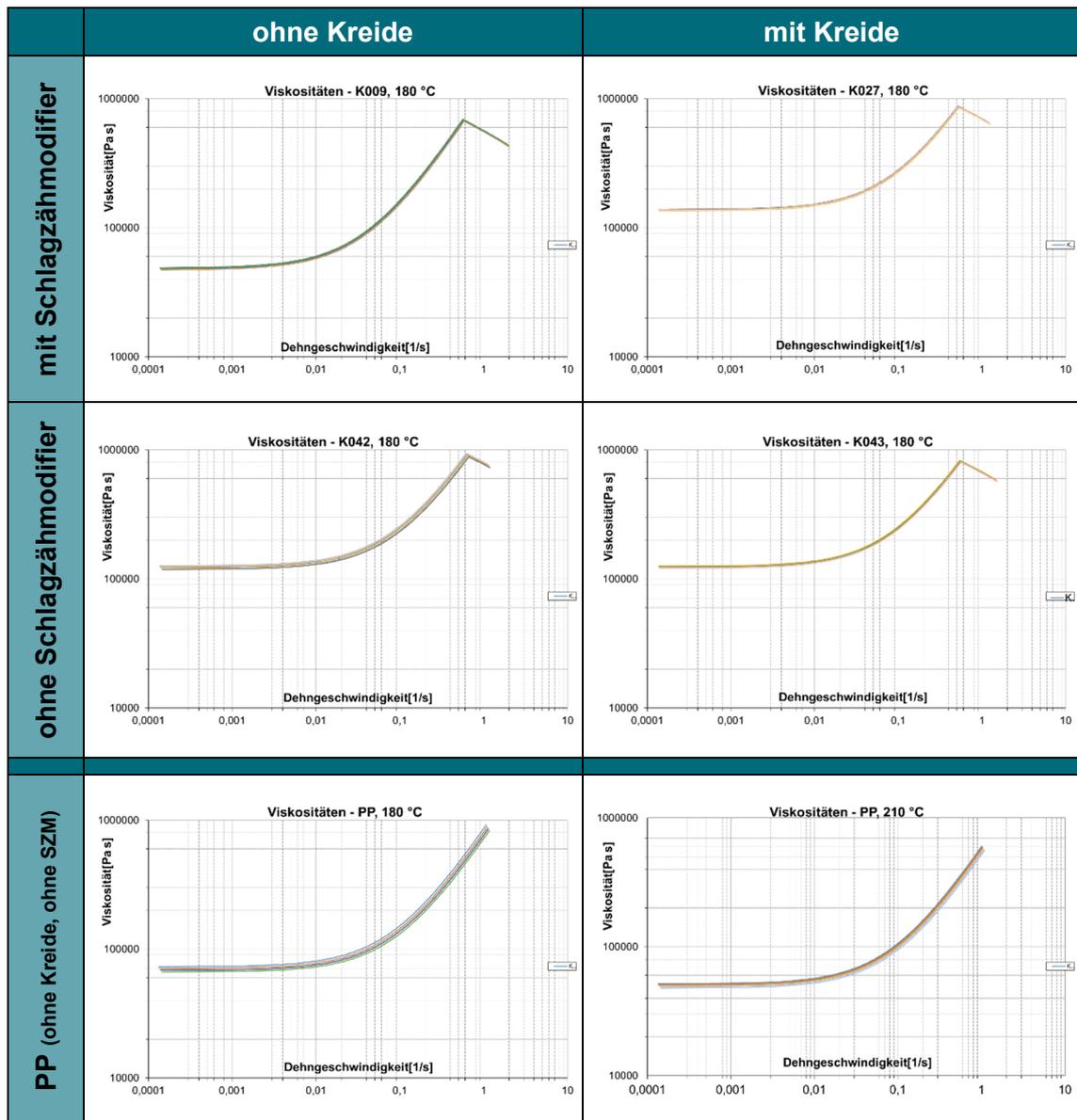


Tabelle 5-11 zeigt die Dehnviskositäten der untersuchten Materialien. Die Zugabe eines Schlagzähmodifiziers zur Rezeptur bewirkt eine Senkung der Dehnviskosität sogar bis unter das Niveau von PP bei 180 °C. Durch den Zusatz an Kreide hebt sich dieser Vorteil jedoch wieder auf, denn die Kreide erhöht die Anfangsviskosität auf mehr als das Doppelte. Auffällig bei den Kurvenverläufen ist, dass die Graphen der PVC-Proben einen Knick bei hoher Dehngeschwindigkeit aufweisen. Dieser Knick liegt bei Proben zwischen 0,5 1/s und 0,6 1/s. An dieser Stelle haben die Proben eine Viskosität von 700.000 Pa*s (K009), 880.000 Pa*s (K027), 920.000 Pa*s (K042) bzw. 810.000 Pa*s (K043). Nach diesem Maximum fällt die Viskosität wieder ab, wodurch die Dehnverfestigung und die Ausziehfähigkeit sinken. Die Viskositätskurven weisen bei PP keinen Knick auf. Je höher die Temperatur während der Messung ist, desto geringer ist die Dehnviskosität. Alle Stränge reißen erst bei einer Dehngeschwindigkeit größer 1,0 1/s.

Tabelle 5-11: Dehnviskositäten ausgewählter PVC-Rezepturen und PP

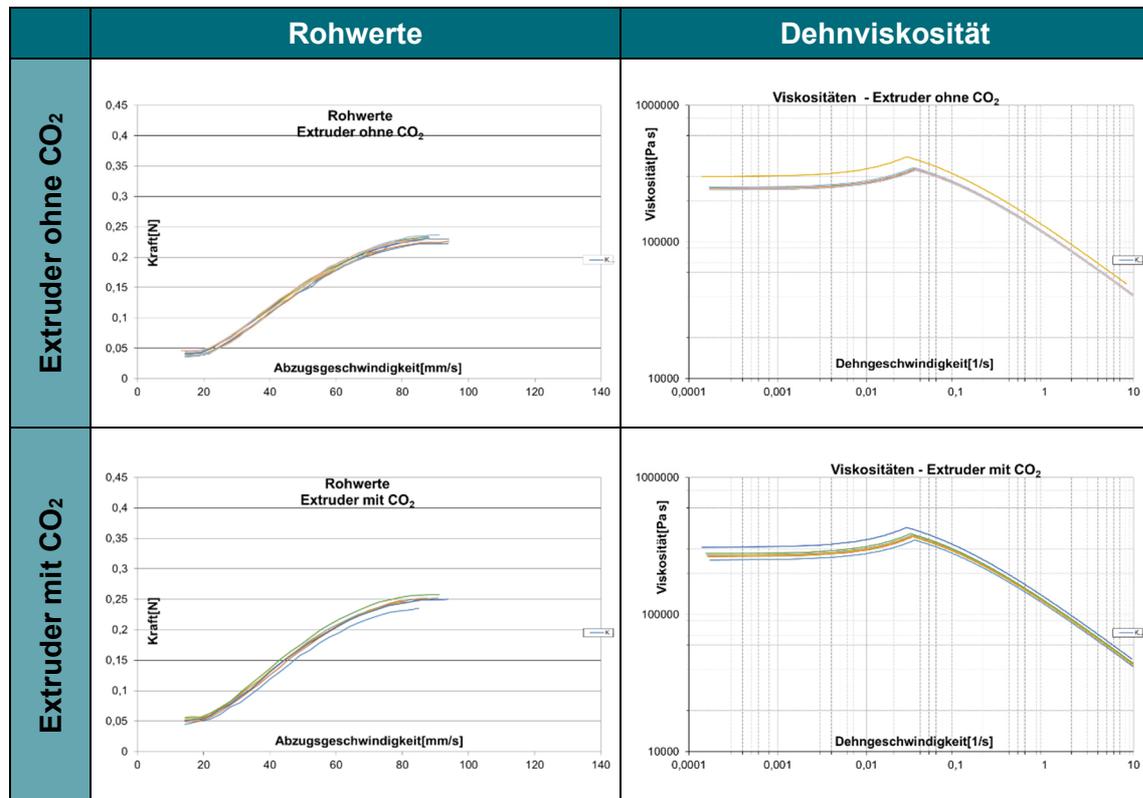


Da das Schäumen von PVC mit dem Extruder bislang nicht möglich war, wurden zusätzliche Untersuchungen durchgeführt, um zu überprüfen, ob das PVC durch die Verarbeitung auf dem Extruder bereits geschädigt wurde. Hierzu wurden die Eigenschaften der in 4.1.9 aufgeführten Proben mittels Rheotens sowie DHC (siehe 5.1.9) bestimmt. Die Ergebnisse der Rheotens-Messungen sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Sowohl die Startkraft mit 0,05 N als auch die Endkraft mit ca. 0,25 N sind deutlich geringer als bei den Proben, die vorher nicht im Extruder verarbeitet wurden. Die Abzugsgeschwindigkeiten beim Abriss liegen mit ca. 95 mm/s im gleichen Bereich wie bei den nicht im Vorfeld extrudierten Proben. Die Kurven der Dehnviskosität weisen deutliche Veränderungen im Vergleich zu den nicht extrudierten Proben auf. Die Anfangsviskosität liegt bereits zwischen 240.000 und 300.000 Pa*s, was dem Doppelten, der nicht extrudierten Proben entspricht. Die Viskositäten steigen anschließend mit zunehmender Dehngeschwindigkeit bis

auf ein Maximum von 350.000 bis 400.000 Pa*s an. Nach diesem Punkt nehmen die Dehnverfestigung und somit auch die Ausziehfähigkeit des Materials infolge der thermisch-mechanischen Beanspruchung während der Extrusion deutlich ab. Dies könnte ein Grund dafür sein, dass das Schäumen von PVC im Extrusionsverfahren „noch nicht“ funktioniert.

Tabelle 12: Rohwertkurven und Dehnviskositäten der extrudierten Proben



5.1.9 DHC

Um zu untersuchen, ob das PVC bereits im Extruder aufgrund hoher thermischer Beanspruchung und hoher Verweilzeit geschädigt wird, wurden DHC-Messungen mit der Rezeptur K043 (ohne SZM, mit Kreide) durchgeführt. Bei der PVC-Dryblendmischung, die nur im Knetter plastifiziert wurde, zeigt die Prüfflüssigkeit während der ersten 20 Minuten eine sehr konstante Leitfähigkeit und bis zu einer Prüfzeit von ca. 42 Minuten nur eine Erhöhung der Leitfähigkeit um lediglich 1 bis 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Im weiteren Verlauf steigt die Leitfähigkeit schnell und stetig an, sodass sich die Leitfähigkeit der Prüfflüssigkeit bereits nach weiteren 13 Minuten um 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ erhöht hat. Der Wendepunkt der Kurve liegt bei ca. 52 Minuten. Nach diesem Punkt steigt die Kurve fast senkrecht an. Der Kurvenverlauf ist in Abbildung 5-35 dargestellt.

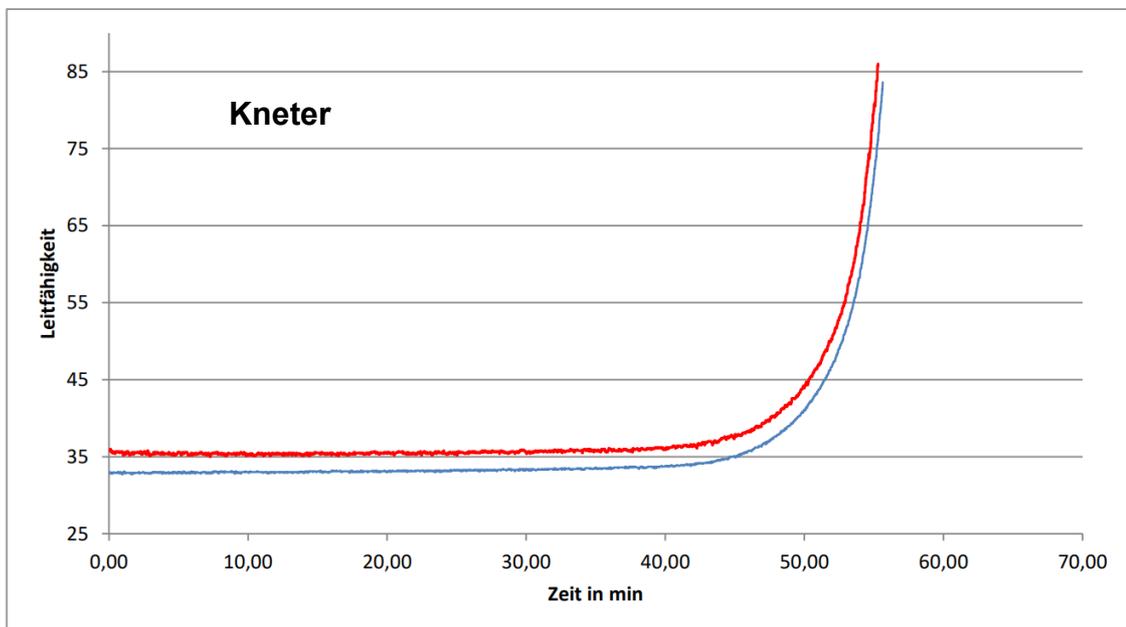


Abbildung 5-35: DHC-Messung an der Knetter-Probe

Der Kurvenverlauf der Extruder-Probe ohne CO_2 ist in Abbildung 5-36 dargestellt. Bei der PVC-Formmasse K043, die ohne CO_2 extrudiert wurde, steigt während der ersten 25 Minuten die Leitfähigkeit der Prüfflüssigkeit geringfügig um 1 bis 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ an. Im Anschluss vergehen weitere 25 Minuten bis zur Änderung der Leitfähigkeit von 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Der Wendepunkt der Kurve liegt bei ca. 37 Minuten. Nach diesem Punkt steigt die Kurve mit einer Steigung von ungefähr 2,25 an.

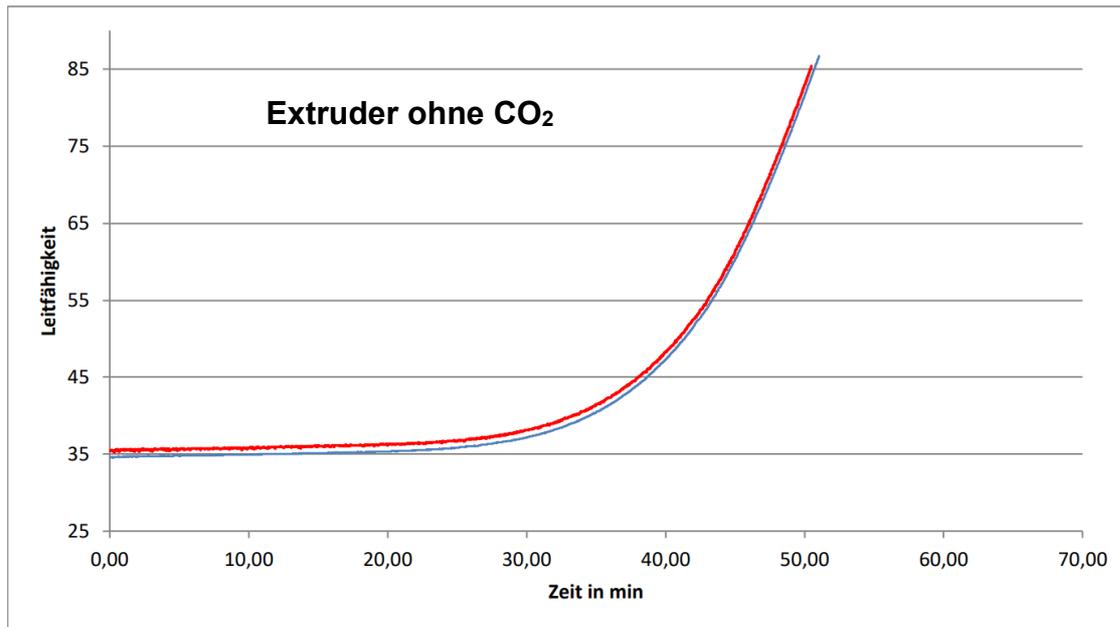


Abbildung 5-36: DHC-Messung an der Extruder-Probe ohne CO₂

Der Kurvenverlauf der Extruder-Probe mit CO₂ ist in Abbildung 5-37 dargestellt. Bei der PVC-Formmasse K043, die mit CO₂ extrudiert wurde, steigt während der ersten 25 Minuten die Leitfähigkeit der Prüflüssigkeit geringfügig um 1 bis 2 $\mu\text{S/cm}$ an. Im Anschluss vergehen weitere 40 Minuten bis zur Änderung der Leitfähigkeit von 50 $\mu\text{S/cm}$. Der Wendepunkt der Kurve liegt bei ca. 45 Minuten. Nach diesem Punkt steigt die Kurve mit einer Steigung von ungefähr 1,4 an.

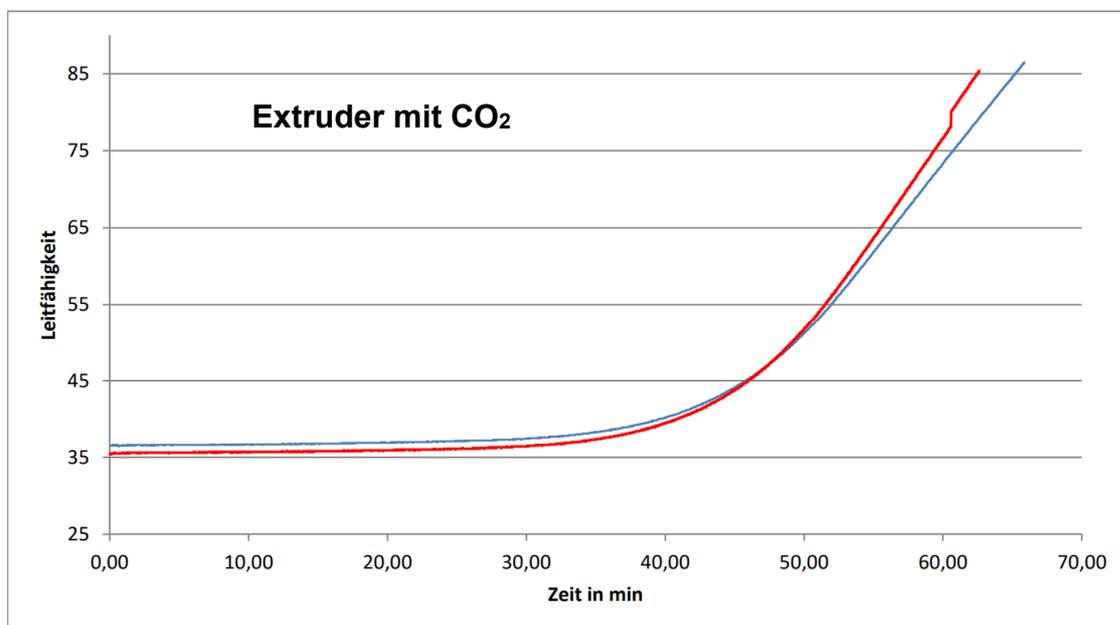


Abbildung 5-37: DHC-Messung an der Extruder-Probe mit CO₂

Zusammenfassend ist anzumerken, dass das PVC gut stabilisiert ist. Bei der Extrusion wird die PVC-Formmasse sehr stark thermisch-mechanisch beansprucht, sodass die Schmelze überplastifiziert und übergeliert wird, wie auch die Untersuchungen auf dem Laborkneter zur Bestimmung der Stabilitätszeit zeigt.

Material zurück in die Entgasungszone gefördert und das Material dadurch aus der Entgasung hinausgedrückt wurde. Mit Hilfe eines Drosselwerkzeugs wurde der Druck am Extruderende zwischen 50 bar und 200 bar variiert, wodurch sich auch an den einzelnen Einspritzpunkten der Druck änderte. Für das Schäumen mit einem physikalischen Treibmittel ist ein Mindestdruck von 70 – 80 bar an der Einspritzstelle erforderlich. Bei einem niedrigeren Druck würde anstelle von überkritischem CO₂ gasförmiges CO₂ eingespritzt werden bzw. das Polymer würde bereits im Extruder aufschäumen. In Abbildung 5-39 sind die Drücke an den einzelnen Einspritzstellen bei einem Durchsatz von 10 kg/h und einer Drehzahl von 10 min⁻¹ dargestellt. An Einspritzstelle 1 kann der erforderliche Druck bei keinem der an der Drossel eingestellten Drücke erreicht werden. Bei einem Drosseldruck von 200 bar wird an Einspritzstelle 2 der geforderte Druck erzielt. Mindestens 70 bar können bei 150 bar Drosseldruck an Einspritzstelle 3 erreicht werden.

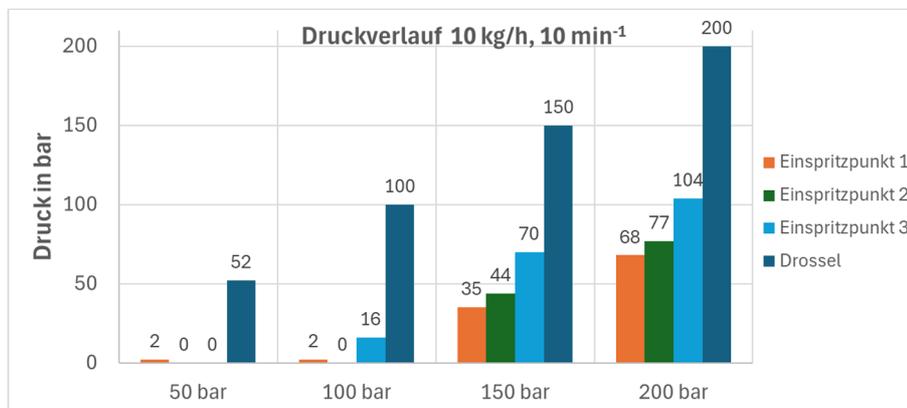


Abbildung 5-39: Druckverlauf bei einem Durchsatz von 10 kg/h und einer Drehzahl von 10 min⁻¹

Wie in Abbildung 5-40 ersichtlich wird, kann bei einem Durchsatz von 20 kg/h und einer Drehzahl von 20 min⁻¹ der minimale geforderte Druck nur an Einspritzstelle 2 und 3 bei einem Drosseldruck von 200 bar erzielt werden. Bei einem geringeren Druck an der Drossel ist der Druck an den Einspritzstellen zu niedrig.

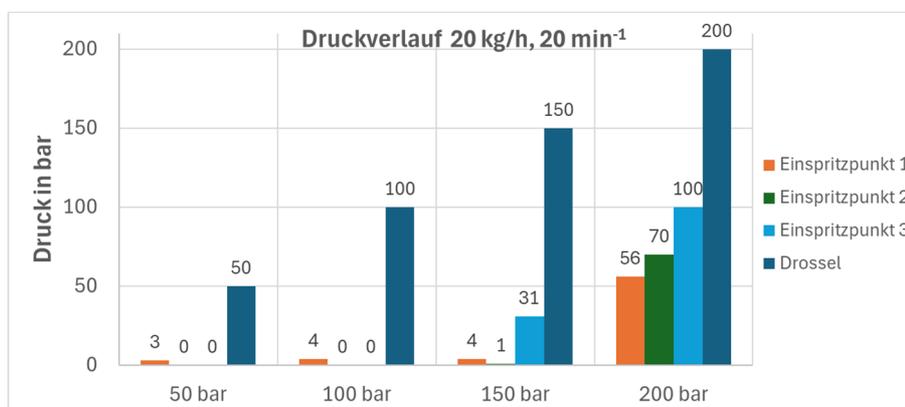


Abbildung 5-40: Druckverlauf bei einem Durchsatz von 20 kg/h und einer Drehzahl von 20 min⁻¹

Bei einem Durchsatz von 25 kg/h und einer Drehzahl von 20 min⁻¹ wird der erforderliche Druck bei einem Gegendruck der Drossel von 200 bar an allen drei

Einspritzstellen erreicht (siehe Abbildung 5-41). Bei einem geringeren Drossel-
druck wird jedoch an keiner Einspritzstelle der benötigte Druck erzielt. Somit
scheint die Druckübertragung bei einem geringen Durchsatz und einem höheren
spezifischen Durchsatz besser zu sein.

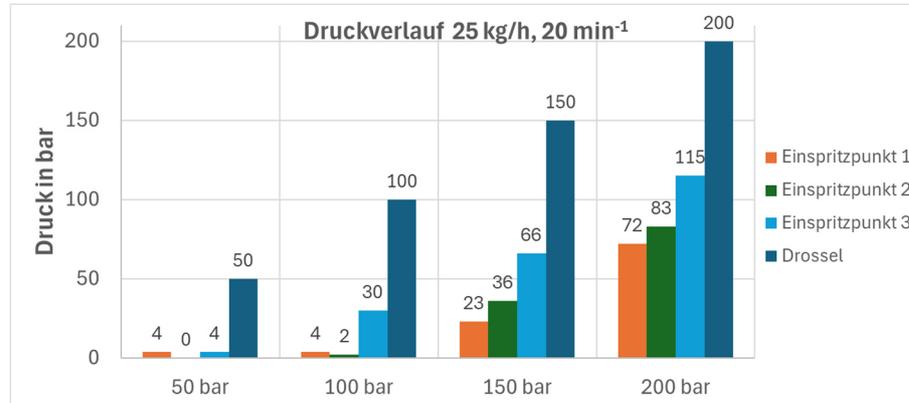


Abbildung 5-41: Druckverlauf bei einem Durchsatz von 25 kg/h und einer Drehzahl von 20 min⁻¹

Nach der Inbetriebnahme der Schneckeninnenkühlung durch den Einsatz sogenannter Chetra-Dichtungen wurden erste Extrusionsversuche mit PVC mit der Rezeptur K009, d. h. doppelte Stabilisierung von Stabi A, mit SZM und ohne Kreide, durchgeführt. Zur Ermittlung der Ausstoßleistung des Extruders wurde bei konstanter Schneckendrehzahl der Durchsatz dreifach variiert. Die Zylinder-
temperaturen betragen 185 °C bis 190 °C. Die einzelnen Versuchspunkte sowie
das Ergebnis sind in Tabelle 5-13 aufgelistet. Bei einer spezifischen Durchsatz-
leistung von 1,00 kg*(min/h) ist ein einfaches Extrudieren bei allen drei Schne-
ckendrehzahlen möglich. Niedrige Drehzahlen in Kombination mit hohen Durchs-
ätzen, führen dazu, dass die Extrusion problembehaftet ist bzw. dass kein Extru-
dieren möglich ist. Auf Basis dieser Ergebnisse wurden die weiteren Extrusions-
versuche mit einem Durchsatz von 15 kg/h und einer Schneckendrehzahl von
12 min⁻¹ durchgeführt.

Tabelle 5-13: Einzelne Versuchsparameter der ersten Extrusionsversuche mit PVC

Drehzahl [min ⁻¹]	Durchsatz [kg/h]	Spez. Durchsatzleistung [kg*(min/h)]	Ergebnis
10	10,00	1,00	✓ funktioniert gut
	12,50	1,25	Schnecke überfüttert, Einzug läuft voll
	15,00	1,50	keine Durchführung möglich
15	15,00	1,00	✓ funktioniert gut
	18,75	1,25	Schnecke gefüllt, leichter Stau im Einzug
	22,50	1,50	keine Durchführung möglich
20	20,00	1,00	✓ funktioniert gut

	25,00	1,25	✓ funktioniert gut
	30,00	1,50	keine Durchführung möglich

Nach der Lieferung und Montage der Schaumdüse wurden Extrusionsversuche mit den unterschiedlichen Düsendurchmessern 5 mm, 6 mm und 7 mm durchgeführt. Da das in den vorangegangenen Versuchen verwendete Drosselwerkzeug konstruktionsbedingt nicht für PVC eingesetzt werden kann, wurde durch die Absenkung der Düsentemperatur auf bis zu 100 °C versucht, hierdurch den an den Einspritzstellen benötigten Druck zu generieren. Abbildung 5-42 zeigt den Druckverlauf über die Schneckenlänge an den einzelnen Einspritzstellen. An Einspritzpunkt 3 werden fast die geforderten 70 bar erreicht, sodass erste Versuche mit Einspritzung von 200 g/h CO₂ erfolgen. Der erreichte Druck an den Einspritzstellen ist jedoch deutlich zu niedrig. Gas sammelt sich im Extruder und die PVC-Schmelze wird von Zeit zu Zeit aus der Extruderdüse stoßweise herauskatapultiert. Folglich werden die Schnecken ausgebaut und überarbeitet, um dadurch eine bessere Druckübertragung zu erzielen.

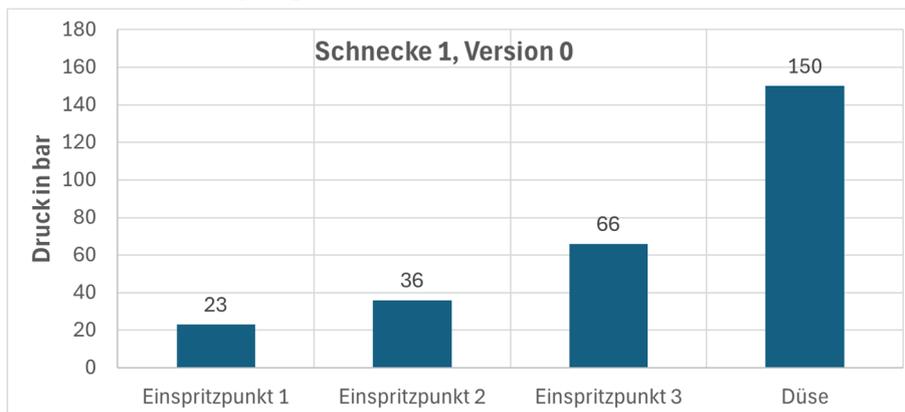


Abbildung 5-42: Druckverlauf von Schneckenpaar 1, Version 0 an den Einspritzpunkten

Nach der Montage des geänderten ersten Schneckenpaars wurden erneut Extrusionsversuche zur Druckübertragung im Zylinder mittels schrittweiser Temperaturabsenkung der Schaumdüse durchgeführt. Die Schaumdüse mit einem Düsendurchmesser von 5 mm wurde zwischen 180 °C und 95 °C temperiert. Nachdem der benötigte Druck allein durch die Temperaturabsenkung der Düse nicht erreicht wurde, wurde eine Lochplatte der Firma Hans Weber Maschinenfabrik GmbH nach dem Flansch installiert. Durch die Anbringung der Lochplatte stieg der Druck an Einspritzpunkt 3 auf 100 bar und an Einspritzpunkt 2 auf 62 bar, siehe Abbildung 5-43. Allerdings wurden die Gleitringdichtungen während der Extrusionsversuche beschädigt, sodass ein Ausbau der Schnecken und Austausch der Dichtungen erforderlich war. In diesem Zusammenhang wurde eine erneute Überarbeitung des ersten Schneckenpaars zur Verbesserung der Druckübertragung vorgenommen.

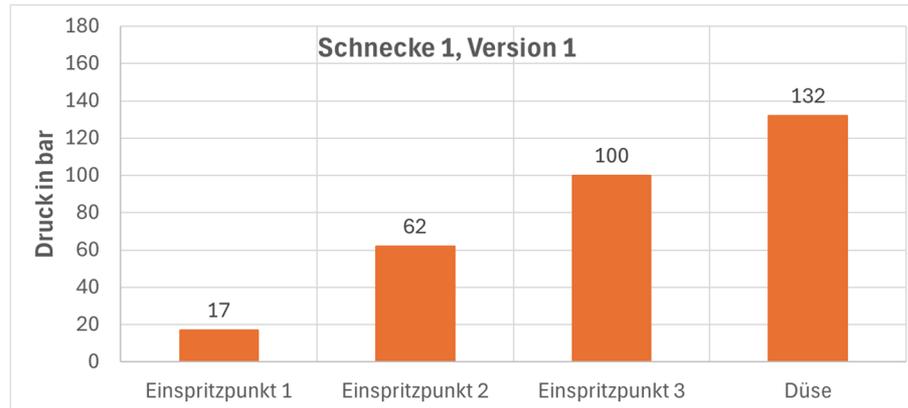


Abbildung 5-43: Druckverlauf von Schneckenpaar 1, Version 1 an den Einspritzpunkten mit zusätzlich installierter Lochplatte

Nach Lieferung und Montage des ersten Schneckenpaars (Version 2) erfolgten Untersuchungen zur Kühlung der mit CO₂-beladenen PVC-Schmelze durch die Temperaturabsenkung in Zylinderzone 4, in Zone 5 und Zone 6. Ebenfalls wurde der Durchsatz der Gaszugabe zwischen 150 und 400 g/h variiert. An Einspritzpunkt 2 wurde ein Druck von ca. 60 bar durch die Temperaturabsenkung der 5 mm-Schaumdüse auf 90 °C bzw. 100 °C und zusätzlich montierter Lochplatte erreicht. Aufgrund der fortschreitenden Rezepturentwicklung wurden Versuche mit der PVC-Rezeptur K027, was eine Zugabe von Kreide bedeutet, durchgeführt. Durch Verwendung dieser Rezeptur in Kombination mit der Erhöhung des Durchsatzes auf 17,5 kg/h bei gleichbleibender Schneckendrehzahl wurde am Einspritzpunkt 2 ein Druck von fast 80 bar erreicht. Daher konnten Versuche mit Einspritzung der maximalen CO₂-Konzentration erfolgen. Der Druckverlauf für diesen Versuchspunkt ist in Abbildung 5-44 dargestellt. Ein Aufschäumen des PVC gelang allerdings auch in diesem Fall unter Absenkung der Zylindertemperaturen nach der Einspritzung nicht. Deshalb wurden weitere Untersuchungen mit CO₂-Einspritzung an Punkt 3 durchgeführt. Denn hier ist ein Druck von 80 bar sichergestellt. Allerdings schäumt das PVC auch bei der CO₂-Einspritzung an Punkt 3 nicht. Teilweise unerklärlich hohe Einspritzdrücke weisen auf eine Verstopfung der Einspritzdüse hin. Zusätzlich zu den Problemen mit der Einspritzdüse wurde festgestellt, dass ein Teil des Gases über die Entgasungsöffnung entweicht. Folglich wurde basierend auf den Erkenntnissen aus den bisherigen Extrusionsversuchen das zweite Schneckenpaar ausgelegt. Des Weiteren wurde in diesem Zuge am Zylinder ein zusätzlicher Einspritzpunkt 4 in Zylinderzone 4 eingebracht, um eine weitere Druckmessstelle bzw. eine weitere Option für die Einspritzung von CO₂ zu erhalten. Dieser Punkt befindet sich zwischen Einspritzpunkt 2 und Einspritzpunkt 3.

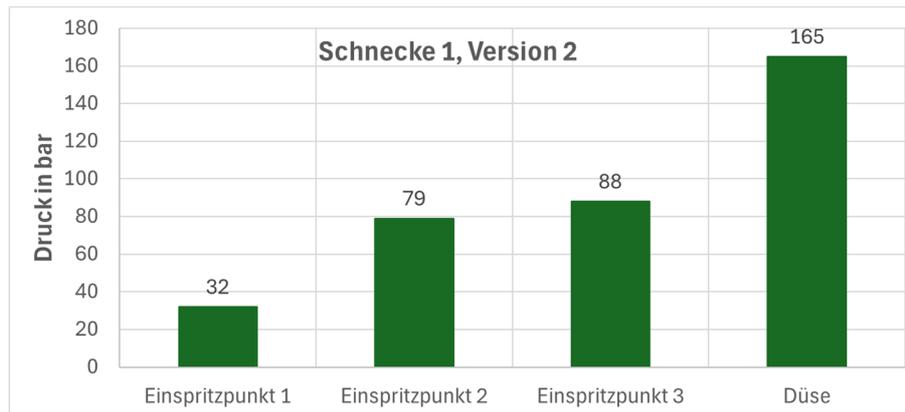


Abbildung 5-44: Druckverlauf von Schneckenpaar 1, Version 2 unter Verwendung von K027 an den Einspritzpunkten mit zusätzlich installierter Lochplatte

In der Zwischenzeit wurde ebenso eine Schaumdüse mit integrierter Drossel, die speziell für den Einsatz bei der PVC-Verarbeitung ausgelegt wurde, konstruiert und gefertigt. Nach Lieferung der Schaumdüse mit Drossel, des zweiten Schneckenpaars, des überarbeiteten Spritzzylinders sowie der neuen Chetra-Dichtungen konnte alles installiert, montiert und anschließend in Betrieb genommen werden. Mit diesem neuen Anlagenaufbau wurden Versuche mit Schneckentemperierung und 640 g/h CO₂-Zugabe durchgeführt. Eine schrittweise Temperaturabsenkung der Schneckentemperierung von 160 °C auf 130 °C sowie ein Abkühlen der Zylinderzonen 4, 5, 6 und dem Flansch 1 verschlechtern die Druckübertragung. Daher wird für die weiteren Versuche eine Düse mit einem Durchmesser von 4 mm eingesetzt. Bei einer Temperatur der Schneckeninnenkühlung von 130 °C und einem Absenken der Zylinderzonen 4, 5 und 6, dem Flansch 1 auf 150 °C und der Düsentemperatur auf 85 °C wird ein Druck an Einspritzpunkt 2 von 98 bar erreicht. Allerdings erfolgt wiederum kaum ein Aufschäumen des PVC.

Als Zwischenversuch wurden Tests mit PP-HMS/PP-Homopolymer und 1 % Talkum als Nukleierungsmittel durchgeführt. Nach der Ermittlung des Temperaturprofils zur Optimierung der Druckübertragung schäumt das PP bei Zugabe von 600 g/h CO₂ problemlos auf. Der PP-Schaum kollabiert jedoch aufgrund der zu hohen Temperaturen sofort wieder. Die Kühlstrecke des Extruders reicht nicht aus, um einen stabilen Schaum aus PP zu extrudieren.

Anschließend wurden Versuche mit der Rezeptur K040, Zugabe von E-PVC und Kreide, mit einem Gasdurchsatz von 450 g/h durchgeführt. Der Druckverlauf ist in Abbildung 5-45 dargestellt. Der Druck ist über die gesamte Schnecke, d. h. von Entgasung bis zum Austritt, mit minimal 76 bar ausreichend hoch. Auch bei der Zugabe eines Weichmachers zur Senkung der Viskosität können die erforderlichen Drücke über die gesamte Länge gehalten werden. Ein Aufschäumen des PVC erfolgt in beiden Fällen nur minimal. Um die Druckübertragung noch weiter zu verbessern, wird das zweite Schneckenpaar nochmals überarbeitet.

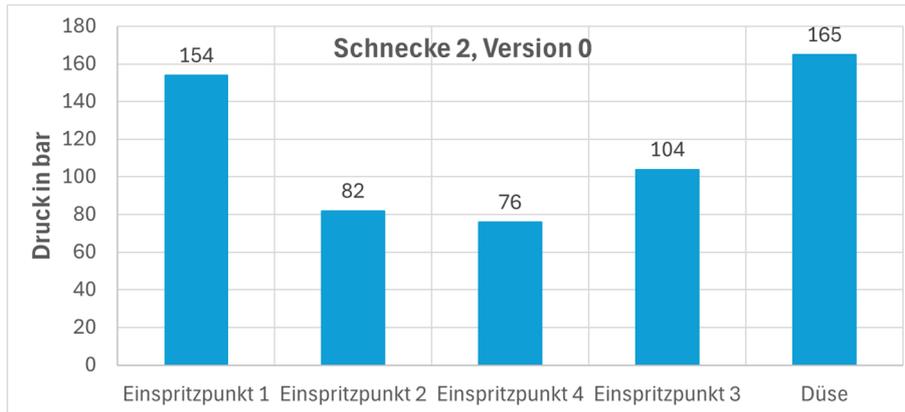


Abbildung 5-45: Druckverlauf von Schneckenpaar 2, Version 0 unter Verwendung der Rezeptur mit Zugabe von E-PVC und Kreide an den Einspritzpunkten

Nach Montage des überarbeiteten zweiten Schneckenpaars wurden Versuche mit der PVC-Rezeptur K043, also ohne SZM, mit verschiedenen Düsendurchmessern und Variation der Einspritzpositionen sowie der zugegebenen Gasmenge durchgeführt. Insgesamt ist die Druckübertragung wesentlich verbessert und der Extrusionsprozess ist gut beherrschbar. Abbildung 5-46 zeigt die erzielten Drücke an den einzelnen Einspritzpunkten unter Verwendung der Rezeptur K043 und der 4 mm Schaumdüse. Allerdings wurde auch hier nur ein minimales Aufschäumen des Strangs erzielt.

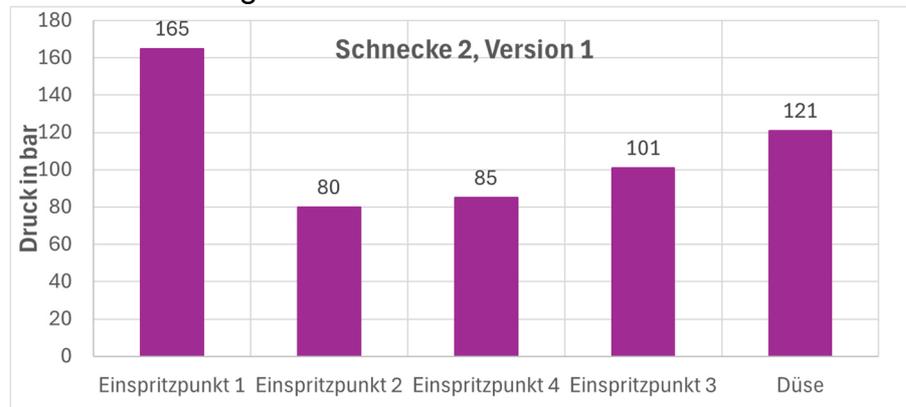


Abbildung 5-46: Druckverlauf von Schneckenpaar 2, Version 1 an den Einspritzpunkten

Des Weiteren wurden deutlich höhere Zylindertemperaturen zur Reduzierung der Viskosität sowie eine Rezeptur mit dem K-Wert 67 untersucht. Zusätzlich erfolgten diverse Versuche mit einem höheren Durchsatz von 22 kg/h, mit variierten Einspritzpunkten sowie mit Zugabe von 0,5 % eines chemischen Treibmittels als aktives Nukleierungsmittel. Allerdings konnte bei keinem der durchgeführten Versuche ein deutliches Aufschäumen des PVC erzielt werden. Beispielhafte Dichtemessungen an extrudierten Strängen ergaben eine Dichte von ca. 0,8 – 0,9 g/cm³. Da die extrudierten Schmelzestränge eine sehr schuppige Oberfläche aufwiesen, wurden 0,5 % eines PE-Wachses als äußeres Gleitmittel der Rezeptur zugegeben, was die Außenhaut der Stränge deutlich verbesserte.

6 Zusammenfassung

6.1 Rezepturentwicklung

Im Projekt wurde eine sehr gute Stabilisierung des PVC-Materials erreicht, so dass keine Schädigungen an Maschine und Werkzeug erfolgten. Die Zugabe von Kreide senkt zwar die Beladung mit CO₂ im Autoklav, führt aber trotzdem zu einer niedrigen Dichte und zu einem Schaum mit feinen homogen verteilten Schaumporen. Somit ist Kreide, besonders ultrafeine Kreide mit einem Teilchendurchmesser d_{50} von 0,8 μ und d_{98} von 5 μ m, sehr gut als Nukleierungsmittel geeignet. Außerdem wirkt sich Kreide positiv auf die Wärmestabilität des PVC aus. Bei den Versuchen mit dem Autoklav haben die Zugabe von E-PVC und SZM keine Auswirkungen auf die Dichte. Um genau zu sagen, welchen Einfluss die beiden Materialien auf das Extrusionsschäumen haben, müssten noch weitere Versuche durchgeführt werden. Ebenfalls sind weitere Extrusionsversuche mit dem Einsatz von chemischem Treibmittel als aktives Nukleierungsmittel notwendig, um z. B. die Konzentration oder das chemische Treibmittel selbst noch zu variieren. Beim Extrusionsschäumen wird sichtbar, dass die PVC-Schmelze das CO₂ nicht halten kann und das Extrudat extrem spröde ist. Zudem trennt sich die Außenhaut des extrudierten Strangs ab, was durch die Zugabe von PE-Wachs behoben werden kann. Hierdurch wird deutlich, dass bezüglich der PVC-Rezeptur noch weitere Forschungsarbeiten nötig sind.

6.2 Extrusionsschäumen von PVC

Durch die Änderungen der Schneckenengeometrie konnte die Druckübertragung deutlich verbessert werden, sodass am Einspritzpunkt der erforderliche Druck erreicht werden konnte. Eine Gegenüberstellung der Drücke an den einzelnen Einspritzpunkten der verschiedenen Entwicklungsstadien der Schnecken ist in Abbildung 6-1 dargestellt. Ebenfalls wurde mit der Endkonfiguration der Schnecken der Verarbeitungsprozess deutlich stabiler.

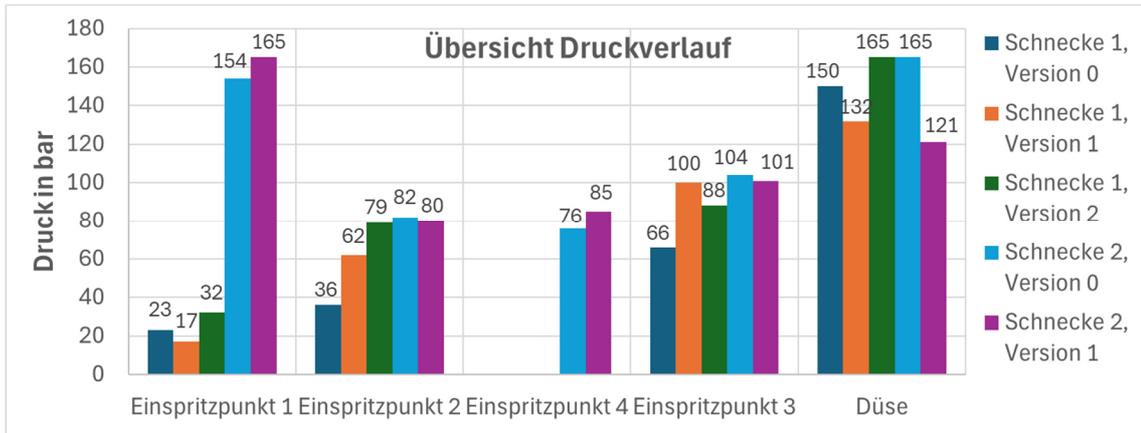


Abbildung 6-1: Gegenüberstellung der Druckverläufe der verschiedenen Schneckenüberarbeitungen

Das Einmischen und Eindiffundieren des Treibfluids funktionieren sehr gut mit dem Anlagenaufbau. Denn PP kann ohne große Probleme aufgeschäumt werden. Da selbst das PP nach Verlassen der Schaumdüse wieder kollabiert, wird deutlich, dass die vorgesehene Kühlstrecke im Extruder viel zu kurz ist, um das Material auf die geforderte Temperatur abzusenken. Aufgrund der fehlenden Kühlung in diesem Prozess müssen entweder Kühlmischer (für PP) im Anschluss an den Extruder montiert werden oder die Anlage muss mit einem Kühlextruder (für PVC und PP) kombiniert werden. Des Weiteren sind die Verweilzeiten im Extruder lang. Höhere Durchsätze reduzieren zwar die Verweilzeit, jedoch nicht in ausreichendem Maße. Wie die Ergebnisse der DHC- und Rheotens-Messungen an bereits extrudierten PVC-Proben zeigen, ist das PVC durch die Extrusion stark thermisch-mechanisch beansprucht. Dies könnte ein Grund sein, warum das Extrusionsschäumen von PVC „noch nicht“ funktioniert. Durch die Kombination mit einem Kühlextruder könnte das Schneckenkonzept so überarbeitet werden, dass die Verweilzeit im Extruder merklich verringert werden würde. Daher sind auch hinsichtlich des Schäumprozesses noch weitere Forschungsarbeiten nötig.

6.3 Untersuchung der Recyclingfähigkeit

Da im Projekt kein PVC-Schaum hergestellt werden konnte, war es nicht möglich die Untersuchungen zur Recyclingfähigkeit durchzuführen.

7 Literaturverzeichnis

- Alt10 Altstädt, V., Mantey, A.: „Thermoplast-Schaumspritzgießen“, Carl Hanser Verlag, München, 2010
- Blo05 Blumenhofer et al.: „Designer“ Nucleating Agents for Polypropylene“, *Macromolecules*, 2005, 38(9), S.3688-3695
- Bon15 Bonten, C., et al.: „Modifizierte Polylactid für die Schaumextrusion“, 24. Stuttgarter Kunststoffkolloquium, 2015
- Buc21 <https://www.buckundsohn.de/halbzeuge/kunststoffe-a-bis-z/kunststoff-halbzeuge-pvc-schaum/>, zuletzt abgerufen am 01.07.21
- Cro06 Crooker, R., et al.: „PVC-Schaum“, Deutsches Patent DE 60114694, Arkema Inc., 2006
- Dan11 Danz, K.-Ch., Heim, H.: „Vorrichtung zur Herstellung ausgeschäumter Extrusionsprofile aus Kunststoff“, Deutsches Patent DE 102011053882 B3, kdc Kunststoffe Additive und Beratung GmbH, 2011
- Die20 Dietl, K., et. al.: „Entwicklung einer innovativen Verfahrenstechnik zur Herstellung hochwärmeisolierender Fassadenelemente für die energieeffiziente Sanierung und den Neubau von Gebäuden“, SKZ – Das Kunststoff-Zentrum, Abschlussbericht zum IGF-Vorhaben Nr. 19EWN, 20
- Els06 Elser, M.: „Verfahren zur Herstellung eines vernetzten PVC-Schaumstoffkörpers“, Europäisches Patent EP 1730220 B1,3A Technology & Management AG, Neuhausen am Rheinfl, Schweiz, 2006
- Flu20 Fluitec mixing + reaction solutions AG, „Mischen-Wärmetauschen“, <https://www.fluitec.ch/mischen-waermetauschen.html>, zuletzt abgerufen am 05.09.2021
- For20 Forex Classic, Technisches Datenblatt, <https://www.rexin-shop.de/media/pdf/90/ed/48/Forex-classic-technisches-Datenblatt.pdf>, zuletzt abgerufen am 05.09.2021
- FSK11 FSK Magazin Polyurethane & Schaumkunststoffe, 2011
- FSK21 <https://www.pur-schaumkunststoffe.de/schaumkunststoffe/>, zuletzt abgerufen am 05.09.2021
- Goe25 Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH, Produktinformation zum Kapillarrheometer Rheograph RG20, <https://www.goettfert.de/produkte/kapillarrheometer/rheograph-20>, zuletzt abgerufen, 16.06.2025
- Heu18 Heusser, R.: „Cool gemischt“, *Kunststoffe* 1/2018, S. 65 – 67
- Hur90 Hurnik, H., „Chemische Treibmittel“, in Taschenbuch der Kunststoff-Additive, Hanser Verlag, 3. Auflage, München, 1990
- Koh17 Kohlgrüber, K.: „Der gleichläufige Doppelschneckenextruder“, Carl Hanser Verlag, München, 2017

- Kro20 Kropp, D.: „Schaumprodukte gewinnen mehr Akzeptanz“, K-PROFI, Ausgabe 1- 2/2020, S.24-26, 2020
- Kru98 Kruecke, W., Zipfel, L.: „Herstellung geschäumter thermoplastischer Kunststoffe“, Deutsches Patent DE 19822945 A1, Solvay Fluor GmbH, 1998
- Kus19 Kuska, R. M., „Numerische Berechnung des physikalischen Schäumens von Polylactid mit komprimiertem Kohlendioxid“, Dissertation, RUB, 2019
- Lee07 Lee, S. T., Park, C. B., Ramesh, N. S.: „Polymeric Foams“, Science and Technology 2007, CRC Press
- Lim12 Limper, A.: „Verfahrenstechnik der Thermoplaste“, Hanser Verlag, 11/2012
- Mic92 Michaeli, W. Einführung in die Kunststoffverarbeitung. 3. Auflage. München; Wien: Carl Hanser Verlag, 1992
- Nag04 Naguib et al.: „Fundamental foaming mechanisms governing the volume expansion of extruded polypropylene foams“, Journal of Applied Polymer Science, 2009, 91(4), S.2661-2668
- Noa06 Noack, K.-M.: „Verfahren zur Herstellung eines Schaummaterials aus Polyvinylchlorid, danach hergestelltes Schaummaterial und Verwendung desselben“, Deutsches Patent DE 102006046868 A1, era Beschichtung GmbH and CO KG, 2006
- Tat05 Tatibouet, J., Gendron, R.: „Heterogeneous Nucleation in Foams as Assessed by In.line Ultrasonic Measurements“, Journal of Cellular Plastics, 2005, 41(1), S. 57-72
- Ten07 Tenma, M., Yamaguchi, M.: „Structure and properties of injection-molded polypropylene with sorbitol-based clarifier“, Polymer Engineering & Science, 2007, 47(9), S.1441-1446
- Thr04 Throne, T. L., „Thermoplastik Foam Extrusion, Carl Hanser Verlag, München, 2004
- VDI98 „Der Doppelschneckenextruder. Grundlagen- und Anwendungsgebiete“, VDI-Verlag Düsseldorf, 199
- Was14 Waßner, E.: „Rheologische Aspekte beim Schäumen von Polymeren“, SKZ – Fachtagung Polymerschäume, Würzburg, 2014
- Wes23 Westlake Vinnolit GmbH &Co. KG, Produktinformation ®Vinnolit E 2059, Ismaning, 2023
- Yas96 Yasunaga,K., et al.: „Study of cell opening in flexible polyurethane foam“, Journal of Cellular Plastics, 1996, 32(5), S. 427 ff
- Zwe09 Zweifel, M., Maier, R. D., Schiller, M.: „Plastics additives handbook“, Hanser Fachbuchverlag, 2009

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Prinzipskizze eines Autoklavs zum Schäumen.....	7
Abbildung 2-2: Jeweils 20 g PVC-Ausgangsmaterial (links), geschäumtes PVC (mittig) und REM-Aufnahme des PVC-Schaums (rechts).....	8
Abbildung 4-1: Schematische Darstellung eines Heiz-/Kühl-Mischers [Mic92].	13
Abbildung 4-2. Minimischer Thermomix TM6	13
Abbildung 4-3: Metastation 4E mit Messknetter 50 EHT, Firma Anton Paar Germany GmbH	14
Abbildung 4-4: Schaufeln des Messkneters, links: frei liegend, rechts: in der Kneterkammer eingebaut	15
Abbildung 4-5: Plastogramm	16
Abbildung 4-6: Plattenpresse P 300 P der Firma COLLIN Lab & Pilot Solutions GmbH.....	17
Abbildung 4-7: links: Hochdruck-Laborreaktor BR-500, rechts: Autoklav mit Thermostatisiermantel BTM-500, beides Firma Berghof Products + Instruments GmbH.....	18
Abbildung 4-8: Versuchsaufbau zum Schäumen mit dem Autoklav	18
Abbildung 4-9: Eintauchen der PVC-Probekörper in das Ölbad zum Aufschäumen.....	19
Abbildung 4-10: Vakuumentiefziehmaschine Berg M5 der Firma Berg Engineering GmbH.....	20
Abbildung 4-11: Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop Supra 40VP.....	21
Abbildung 4-12: Schematischer Verfahrensaufbau der Extrusionsanlage.....	23
Abbildung 4-13: Verlängerung des Maschinengestells.....	23
Abbildung 4-14: Schematische Darstellung des Zylinderaufbaus.....	24
Abbildung 4-15: Schematische Darstellung der beiden Schneckenpaare, oben: Schneckenpaar 1, unten: Schneckenpaar 2.....	25
Abbildung 4-16: Gasdosieranlage vom Typ Z400 der Firma Promix Solutions GmbH zur Dosierung des überkritischen CO ₂ in den Extruder.....	25
Abbildung 4-17: Einspritzdüse zur Zugabe des überkritischen CO ₂ in den Extruder.....	26
Abbildung 4-18: Anlagenaufbau zum Schäumen von PVC	26
Abbildung 4-19: links: Schaumdüse und Grundkörper einzeln, rechts: Schaumdüse zusammengebaut.....	27
Abbildung 4-20: Grundkörper der Schaumdüse mit integrierter Drossel	28
Abbildung 5-1: Einfluss verschiedener K-Werte mit einfacher und doppelter Stabilisierung mit Stabi A auf die Wärmestabilität	33
Abbildung 5-2: Farbliche Änderung der PVC-Proben mit unterschiedlichen Stabilisatorkonzentrationen	34

Abbildung 5-3: Einfluss von Stabi B und Stabi C auf die Wärmestabilität	34
Abbildung 5-4: Einfluss verschiedener Kreide-Typen auf die Wärmestabilität .	35
Abbildung 5-5: Farbliche Änderung der PVC-Proben mit und ohne Zugabe von Kreide.....	35
Abbildung 5-6: Einfluss von E-PVC, der beiden Copos, Kombinationen dieser und Weichmacher auf die Wärmestabilität.....	36
Abbildung 5-7: Einfluss des SZM auf die Wärmestabilität.....	37
Abbildung 5-8: Einfluss der Verarbeitung auf dem Extruder sowie die Einspritzung von CO ₂	38
Abbildung 5-9: Prozentuale CO ₂ -Aufnahme der 1 mm dicken Proben bei verschiedenen K-Werten.....	39
Abbildung 5-10: Prozentuale CO ₂ -Aufnahme bei verschiedenen Kreide-Typen	40
Abbildung 5-11: Prozentuale CO ₂ -Aufnahme bei Zugabe von E-PVC	40
Abbildung 5-12: Einfluss des SZM auf die prozentuale CO ₂ -Aufnahme.....	41
Abbildung 5-13: Ergebnisse des Aufschäumens im Ölbad bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Zeiten.....	42
Abbildung 5-14: REM-Aufnahmen der Proben mit K-Wert 57 (links) und 68 (rechts).....	43
Abbildung 5-15: REM-Aufnahmen der 1 mm dicken Probe in 500-facher (links) und in 1000-facher (rechts) Vergrößerung	43
Abbildung 5-16: Dichtemessung mit der Infrarotquelle des Sartorius Moisture Analyzers an verschiedenen K-Werten und einer Probe mit Kreide.....	44
Abbildung 5-17: REM-Aufnahmen des mit Infrarot aufgeschäumten Probekörpers in 500-facher (links) und 5.000-facher Vergrößerung.....	44
Abbildung 5-18: Dichtemessung an verschiedenen K-Werten	45
Abbildung 5-19: Dichtemessungen an Proben mit verschiedenen Kreide-Typen	46
Abbildung 5-20: Dichtemessungen an Proben mit Zusatz von E-PVC.....	46
Abbildung 5-21: Dichtemessungen an Proben mit bzw. ohne Zusatz von SZM und Kreide.....	47
Abbildung 5-22: REM-Aufnahme der Proben mit K-Wert 57	48
Abbildung 5-23: REM-Aufnahme der Proben mit K-Wert 68	48
Abbildung 5-24: REM-Aufnahmen der Proben mit Zusatz verschiedener Kreide-Typen	49
Abbildung 5-25: REM-Aufnahme der Probe mit Zusatz von 10 phr E-PVC.....	50
Abbildung 5-26: REM-Aufnahme der Probe mit Zusatz von 20 phr E-PVC.....	50
Abbildung 5-27: REM-Aufnahme der Probe mit Zusatz von 20 phr E-PVC und Kreide 1.....	51

Abbildung 5-28: REM-Aufnahme der Probe ohne SZM und ohne Kreide.....	51
Abbildung 5-29: REM-Aufnahme der Proben ohne SZM aber mit Kreide 1.....	52
Abbildung 5-30: HKR-Kurven der PCV-Probe mit SZM und ohne Kreide (K009) bei verschiedenen Temperaturen	52
Abbildung 5-31: HKR-Kurven der PVC-Probe mit SZM und mit Kreide (K027) bei verschiedenen Temperaturen.....	53
Abbildung 5-32: HKR-Kurven der PVC-Probe ohne SZM und ohne Kreide (K042) bei verschiedenen Temperaturen	53
Abbildung 5-33: HKR-Kurven der PVC-Probe ohne SZM und mit Kreide (K043) bei verschiedenen Temperaturen	53
Abbildung 5-34: HKR-Kurven der PP-Probe bei verschiedenen Temperaturen	54
Abbildung 5-35: DHC-Messung an der Knetter-Probe.....	59
Abbildung 5-36: DHC-Messung an der Extruder-Probe ohne CO ₂	60
Abbildung 5-37: DHC-Messung an der Extruder-Probe mit CO ₂	60
Abbildung 5-38: Übersicht über die Temperaturregelzonen und die Druckmessstellen der Extrusionsanlage.....	61
Abbildung 5-39: Druckverlauf bei einem Durchsatz von 10 kg/h und einer Drehzahl von 10 min ⁻¹	62
Abbildung 5-40: Druckverlauf bei einem Durchsatz von 20 kg/h und einer Drehzahl von 20 min ⁻¹	62
Abbildung 5-41: Druckverlauf bei einem Durchsatz von 25 kg/h und einer Drehzahl von 20 min ⁻¹	63
Abbildung 5-42: Druckverlauf von Schneckenpaar 1, Version 0 an den Einspritzpunkten.....	64
Abbildung 5-43: Druckverlauf von Schneckenpaar 1, Version 1 an den Einspritzpunkten mit zusätzlich installierter Lochplatte.....	65
Abbildung 5-44: Druckverlauf von Schneckenpaar 1, Version 2 unter Verwendung von K027 an den Einspritzpunkten mit zusätzlich installierter Lochplatte.....	66
Abbildung 5-45: Druckverlauf von Schneckenpaar 2, Version 0 unter Verwendung der Rezeptur mit Zugabe von E-PVC und Kreide an den Einspritzpunkten.....	67
Abbildung 5-46: Druckverlauf von Schneckenpaar 2, Version 1 an den Einspritzpunkten.....	67
Abbildung 6-1: Gegenüberstellung der Druckverläufe der verschiedenen Schneckenüberarbeitungen.....	69