

FORSCHUNGSBERICHT

# Verbesserte Verarbeitung thermoplastischer Elastomere durch Simulation mit belastungsabhängig korrigierter Viskosität

Viskositätsoptimierung-TPE

Theresa Forster, Laura Austermeier, Hatice Malatyali, Johannes Rudloff, Volker Schöppner

# SKZ – Das Kunststoff-Zentrum

## Danksagung

*Das Vorhaben 01IF22722N der Forschungsvereinigung Fördergemeinschaft für das Süddeutsche Kunststoff-Zentrum e.V. (FSKZ) wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) und dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.*

Projektträger für das



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

Die Universität Paderborn – Kunststofftechnik Paderborn (KTP) und die SKZ – KFE gGmbH danken dem BMWI, der AiF und dem DLR für die Förderung sowie der Forschungsvereinigung und den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses für die Unterstützung bei der Durchführung des Forschungsvorhabens.

## **Kurzfassung**

In dem Projekt Viskositätsoptimierung-TPE wurden Erkenntnisse zur Verarbeitung von thermoplastischen Elastomeren (TPE) auf Schneckenmaschinen gesammelt. Das Ziel des Projektes war es Aufschmelzprozesse von TPE auszulegen, damit prozesssicher eine konstante homogene TPE-Schmelze mit einer möglichst niedrigen Viskosität ohne Polymerabbau erreicht werden kann. Innerhalb des Forschungsprojekts wurde sich auf das styrolbasierte Thermoplastische Elastomere (TPS) fokussiert.

Die ausgewählten TPS-Materialien wurden zunächst bezogen auf ihr Materialverhalten untersucht. Die erlangten Daten dienten als Ausgangslage für Simulationen. Eine Hypothese, welche innerhalb des Forschungsprojekts genauer betrachtet wurde, besagt, dass vor allem die Scherung im Schneckenaggregat Einfluss auf die Viskosität an der Schneckenspitze hat. Eine weitere Hypothese beinhaltet das abweichende Aufschmelzverhalten von TPE im Vergleich zu herkömmlichen Thermoplasten. Diese und weitere Hypothesen wurde mithilfe von verschiedenen Messmethoden untersucht. Die erlangten Ergebnisse aus den experimentellen und simulativen Untersuchungen wurden miteinander verglichen und ein Vorgehen zur Modifikation der Materialmodelle betrachtet.

Durch die erlangten Erkenntnisse aus dem Forschungsprojekt konnte geschlussfolgert werden, dass weder die Viskositätsmodelle noch die Aufschmelzberechnung in Schneckenmaschinen für das TPS grundlegend angepasst werden müssen. Des Weiteren konnte durch die durchgeführten Untersuchungen keine besondere Bedeutung von der Vorschneuerung festgestellt werden. Dies hat zum Ergebnis, dass bekannte Messmethoden sowie Simulations- und Berechnungsmodelle für Extrusionsprozesse angewandt werden können.

## **Abstract**

The Viscosity Optimization-TPE project provided insights into the processing of thermoplastic elastomers (TPE) on screw machines. The project aimed to design TPE melting processes that consistently produce a homogeneous TPE melt with the lowest possible viscosity without degrading the polymer. The research project focused on styrene-based thermoplastic elastomers (TPS).

Initially, the material properties of the selected materials were analyzed. The obtained data served as a basis for simulations. One hypothesis examined in more detail during the project was that shear forces within the screw unit significantly influence viscosity at the screw tip. Another hypothesis addressed the differing melting behavior of TPE compared to that of conventional thermoplastics. Various measurement methods were used to investigate these and further hypotheses. The results of experimental and simulation-based studies were compared, and an approach to modifying the material models was considered.

Based on the research project's findings, it was concluded that neither the viscosity models nor the melting calculations for screw machines require fundamentally adjusted for TPS. Additionally, no significant influence of pre-shearing was found. As a result, established measurement methods as well as simulation and calculation models for extrusion processes can be applied.

---

<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>III</b>
<b>Projektsteckbrief.....</b>	<b>IV</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1 Anlass für Forschungsvorhaben.....	1
1.2 Problemstellung .....	1
1.3 Zielsetzung.....	2
<b>2 Stand der Technik.....</b>	<b>4</b>
2.1 Materialdaten für Schmelzeströmungen .....	4
2.2 Simulation von Plastifizierextrudern .....	5
2.3 Bestimmung des Fließverhaltens im Prozess.....	6
<b>3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels .....</b>	<b>9</b>
<b>4 Durchgeführte Arbeiten .....</b>	<b>11</b>
4.1 Auswahl, Ermittlung und Beschreibung der Materialien .....	11
a) Auswahl.....	11
b) Ermittlung der Viskosität .....	11
c) Ermittlung der Reibwerte und Überprüfung der Härte.....	11
4.2 Scherversuche .....	12
4.3 Überprüfung der Schmelzequalität im Spritzgießprozess und Demonstration der Einsatzpotenziale .....	13
a) Spritzgießuntersuchungen (experimentell).....	14
b) Füllstudien im MoldFlow® (simulativ) .....	14
4.4 Untersuchung der aufsummierten Viskositätsänderung in Schneckenmaschinen 16	
4.5 Untersuchung des Aufschmelzverhaltens .....	19
4.6 Bestimmung der Viskosität über die Schneckenlänge.....	22
4.7 Abgleich von Experiment und Simulationen.....	23
4.8 Erarbeitung eines Vorgehens zur Schneckensimulation und Modifizierung der Modelle .....	24
4.9 AFM-Analysen .....	24
<b>5 Diskussion der Ergebnisse .....</b>	<b>26</b>
5.1 Auswahl, Ermittlung und Beschreibung der Materialien .....	26
a) Materialauswahl .....	26
b) HKR.....	26
c) Platte-Platte-Rheometer.....	28
d) Härteprüfung.....	30
e) Reibwertmessungen.....	31
f) Weitere Prüfungen zur Erstellung von Datensätzen.....	32

---

5.2	Scherversuche.....	32
	a) RPA.....	32
	b) Scherprüfstand .....	34
	c) GPC.....	38
	d) Speicher- und Verlustmodul .....	41
5.3	Überprüfung der Schmelzequalität im Spritzgießprozess und Demonstration der Einsatzpotenziale .....	42
5.4	Untersuchung der aufsummierten Viskositätsänderung in Schneckenmaschinen 48	
	a) Einschneckenextruder .....	48
	b) Doppelschneckenextruder.....	50
5.5	Untersuchung des Aufschmelzverhaltens .....	52
5.6	Bestimmung der Viskosität über die Schneckenlänge .....	54
5.7	Ableich von Experiment und Simulationen .....	59
5.8	Erarbeitung eines Vorgehens zur Schneckensimulation und Modifizierung der Modelle .....	65
	a) Druck.....	66
	b) Temperatur .....	68
	c) Aufschmelzverlauf.....	70
5.9	AFM-Analysen.....	73
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick.....</b>	<b>81</b>
<b>7</b>	<b>Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der Ergebnisse für kmU und Angaben zur Finanzierbarkeit.....</b>	<b>83</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>85</b>
<b>9</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>87</b>

**Abkürzungsverzeichnis**

<i>AFM</i>	Atomic Force Microscopy/Rasterkraftmikroskopie
<i>DSE</i>	Doppelschneckenextruder
<i>ESE</i>	Einschneckenextruder
<i>GPC</i>	Gel-Permeations-Chromatographie
<i>HKR</i>	Hochdruck-Kapillarrheometer
kmU	kleine und mittlere Unternehmen
<i>PA</i>	Polyamid
<i>PAM</i>	Paderborner Materialdatenbank
<i>PP</i>	Polypropylen
<i>REX</i>	Rechengestützte Extruderauslegung
<i>RPA</i>	Rubber Process Analyzer
<i>SBS</i>	Styrol-Butadien-Styrol
<i>SEBS</i>	Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol
<i>SIGMA</i>	Simulation gleichläufiger Doppelschneckenmaschinen
<i>TPE</i>	Thermoplastische Elastomere
<i>TPS</i>	Styrolbasierte Thermoplastische Elastomere
<i>TPU</i>	Thermoplastische Polyurethane
WLF-Modell	Williams-Landel-Ferry-Modell

## Projektsteckbrief

Die aus dem aktuellen Stand der Technik resultierende Vorgehensweise zur Prozesssimulation von TPE entspricht momentan der von hartzähen Thermoplasten [1]. D. h. es werden Viskositätskurven im Hochdruck-Kapillarrheometer bestimmt. Die Viskosität des TPE wird dann über ein temperaturabhängiges, scherverdünnendes Modell wie das Carreau-Arrhenius-Modell beschrieben und es werden Fließsimulationen durchgeführt. Was im Extruder bzw. im Plastifizieraggregat mit dem Material geschieht, wird bisher nicht berücksichtigt. Diese Annahmen stehen im Widerspruch zu in Untersuchungen beobachteten Materialverhalten von TPE, das eine Viskositätsänderung abhängig von Temperatur und Scherhistorie zeigt [2,3,4,5]. Hinzu kommt ein möglicher Abbau, wie er bei PP bekannt ist [6,7]. Hierdurch entstehende Unsicherheiten machen die Entwicklung von neuen TPE-Produkten für Anwender kosten- und zeitintensiv, da sie auf ein rein empirisches Vorgehen angewiesen sind und auftretende Effekte oft nicht zuordnen können. Zudem verhindert das mangelnde Wissen über das Prozessverhalten von TPE die Potenziale der Materialgruppe voll auszuschöpfen. Dies erschwert die Verarbeitung und steht der Entwicklung neuer Compounds und Bauteile im Weg.

Im Projekt soll für Unternehmen eine Möglichkeit geschaffen werden, den Aufschmelzprozess von TPE so auszulegen, dass prozesssicher eine konstant homogene TPE-Schmelze erreicht wird und dabei eine möglichst niedrige Viskosität ohne Polymerabbau entsteht. Aufgrund der größten Marktrelevanz wird sich dabei zunächst auf styrolbasierte Thermoplastische Elastomere (TPS) fokussiert. Dazu sollen folgende Hypothesen im Projekt validiert werden:

- Abhängig von Schneckengeometrie und Prozessparametern (Temperatur und Drehzahl) erfolgt eine sprunghafte, reversible Viskositätserniedrigung aufgrund Homogenisierung der TPS-Morphologie in der Schmelze.
- Das Auftreten der Viskositätsänderung im Prozess kann über Online-Rheometer erfasst werden.
- Durch begleitende, für TPS-optimierte Schneckensimulationen können die notwendigen Voraussetzungen für die Viskositätserniedrigung näher eingegrenzt werden.
- Daraus lässt sich ein Vorgehen erarbeiten, wie durch Viskositätsanpassungen die Ergebnisse von Schneckensimulationen optimiert werden können. Das betrifft in erster Linie Faktor A aus der Carreau-Gleichung, welcher die Nullviskosität beschreibt. Bei einer Änderung dieses Wertes wird i. d. R. die gesamte Kurve parallel zur x-Achse verschoben.
- Diese optimierten Viskositätsdaten führen zu verbesserten Füllsimulationen beim Spritzgießen.
- Eine Übertragung der Ergebnisse von TPS auf andere TPE-Typen wie TPU ist möglich.

DLR/IGF-Projekt 01IF22722N:

*„Verbesserte Verarbeitung thermoplastischer Elastomere durch Simulation mit belastungsabhängig korrigierter Viskosität“*

Dauer: 01.12.2022 – 31.01.2025

Unterstützt durch den projektbegleitenden Ausschuss:

- 3Pi Consulting & Management GmbH
- ALBIS PLASIC GmbH
- ARBURG GmbH & Co KG
- Arenz GmbH
- Beologic Austria GmbH
- Breyer GmbH Maschinenfabrik
- Caparol Industrial Solutions GmbH
- Covestro Deutschland AG
- DIK Prüfgesellschaft mbH
- emendo-tec GmbH
- Enneatech AG
- Gerlach Maschinenbau GmbH
- GLENPRO Ingenieuresellschaft mbH
- Göttfert Werkstoff Prümmaschinen GmbH
- Während der Projektlaufzeit hinzugekommen:
- Hadi-Plast GmbH & Co. KG Kunststoff-Verarbeitung
- Hexpol TPE GmbH
- Werner Hollbeck GmbH
- IANUS Simulation GmbH
- KRAIBURG TPE GmbH & Co. KG
- Leistritz Extrusionstechnik GmbH
- Lober GmbH & Co. KG
- Pape GmbH
- R.PLAST Kunststoffaufbereitungs- und Handels-GmbH
- Rado Engineering
- Reinhard-K. Mürb Ingenieurberatung
- Sciences Computers Consultants
- Teknor Apex BV
- TSRC Corp.
- LG Chem Europe GmbH

## 1 Einleitung

### 1.1 Anlass für Forschungsvorhaben

Der entscheidende Vorteil der Thermoplastischen Elastomere (TPE) ist ihr gummielastisches Verhalten ohne die Notwendigkeit einer irreversiblen Vernetzung, wie es bei Elastomeren der Fall ist. Sie sind daher thermisch umformbar, einfach thermoplastisch verarbeitbar, vollständig recyclebar in der Verarbeitung und finden bereits in zahlreichen Geschäftsbereichen vom Automobilbereich bis zur Medizintechnik Anwendung. Führende internationale Hersteller aus dem TPE-Bereich aller Fachbereiche, wie Rohstoff- und Maschinenherstellung, Verarbeitung, Compoundieren aber auch Forschungseinrichtungen und Hochschulen haben sich im sogenannten TPE-Forum ([www.tpe-forum.de](http://www.tpe-forum.de)) zusammengeschlossen, um unter anderem den ausstehenden Forschungsbedarf für diese noch junge Materialklasse zu identifizieren. Das Kunststoff-Zentrum - SKZ ist dabei als Träger Teil dieser im TPE-Forum konzentrierten Expertise und damit auch einer der ersten Ansprechpartner, wenn es um offene Forschungsfragen geht. In den Diskussionen im Forum zeigte sich, dass es bei der Prozessauslegung von TPE mehr Herausforderungen zu überwinden gibt als bei reinen thermoplastischen Polymeren wie Polypropylen (PP) oder Polyamid (PA). Häufig treten nicht erklärbare Phänomene bei der Formfüllung auf und Ergebnisse von Verarbeitungs-Simulationen mit TPE-Materialien entsprechen in weiten Bereichen nicht den realen Produktionsergebnissen. Als ein Hauptgrund dafür wird vermutet, dass die thermoplastisch verarbeitbaren und mechanisch hoch elastischen Werkstoffe TPE ein ganz spezifisches, werkstoffphysikalisches Verhalten aufweisen sowie dieses Verhalten in den bestehenden Simulationen nicht ausreichend berücksichtigt wird bzw. bisher werden kann.

### 1.2 Problemstellung

In Spritzgussimulationen wird bislang nach Anwenderaussage bei vorgegebenem Druck und vorgegebener Einspritzzeit der reale Füllweg unterschätzt. Die Ursache für die Unterschiede im Materialverhalten zwischen den relativ gut beherrschten, hartzähen Thermoplasten und den hier betrachteten TPE liegt vermutlich in der inneren Materialstruktur (Morphologie) begründet. Bei styrolbasierten TPE (TPS) handelt es sich z. B. um die Mischung eines styrolbasierten Blockcopolymers mit einem PP. Das Blockcopolymer hat innerhalb des Moleküls scharf getrennte Hart- und Weichsegmente, welche sich unterhalb einer bestimmten Temperatur in eine kontinuierliche und eine diskontinuierliche Phase entmischen. Unterhalb der Glasübergangstemperatur der diskontinuierlichen Phase wirkt diese als Vernetzungspunkt und bedingt die hohe Elastizität sowie Rückstellfähigkeit des TPS. Im Gegensatz zu Elastomeren lässt sich bei hohen Temperaturen und Scherkräften diese Struktur allerdings aufbrechen und das Material thermoplastisch verformen [8]. Neben den elastischen und gleichzeitig thermoplastischen Eigenschaften bedingt die Molekülstruktur aber noch einen weiteren Effekt. Für Blockcopolymere wurde bereits früh gezeigt, dass sich in der Schmelze verschiedene Strukturen ausprägen können, und diese Strukturen die Ausprägung des scherverdünnenden Verhaltens beeinflussen können [2]. Dies zeigt sich z. B. dadurch, dass die Viskosität ab einer gewissen Scherspannung sprunghaft abnimmt (vgl. Abbildung 1) [3]. Unklar ist jedoch, wie schnell und ob sich

die reduzierte Viskosität bei niedrigeren Scherspannungen wieder auf das Ursprungsniveau zurückstellt.

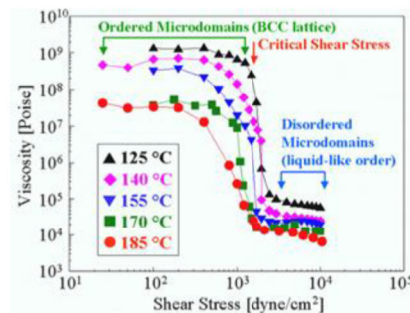


Abbildung 1: Sprunghafte Änderung der Viskosität von Block Copolymeren unter Scherung [3]

### 1.3 Zielsetzung

Die aus dem aktuellen Stand der Technik resultierende Vorgehensweise zur Prozesssimulation von TPE entspricht momentan der von hartzänen Thermoplasten [1]. D. h. es werden Viskositätskurven im HKR (Hochdruck-Kapillarrheometer) bestimmt. Die Viskosität des TPE wird dann über ein temperaturabhängiges, scherverdünnendes Modell wie das Carreau-Arrhenius-Modell beschrieben und es werden Fließsimulationen durchgeführt. Was im Extruder bzw. im Plastifizieraggregat mit dem Material geschieht, wird bislang nicht berücksichtigt. Diese Annahmen stehen im Widerspruch zu in Untersuchungen beobachteten Materialverhalten von TPE, das eine Viskositätsänderung abhängig von Temperatur und Scherhistorie zeigt [2,3,4,5]. Hinzu kommt ein möglicher Abbau, wie er bei PP bekannt ist [6,7]. Hierdurch entstehende Unsicherheiten machen die Entwicklung von neuen TPE-Produkten für Anwender kosten- und zeitintensiv, da sie auf ein rein empirisches Vorgehen angewiesen sind und auftretende Effekte oft nicht zuordnen können. Zudem verhindert das mangelnde Wissen über das Prozessverhalten von TPE die Potenziale der Materialgruppe voll auszuschöpfen. Dies erschwert die Verarbeitung und steht der Entwicklung neuer Compounds und Bauteile im Weg.

Im Projekt soll für Unternehmen eine Möglichkeit geschaffen werden, den Aufschmelzprozess von TPE so auszulegen, dass prozesssicher eine konstant homogene TPE-Schmelze erreicht wird und dabei eine möglichst niedrige Viskosität ohne Polymerabbau entsteht. Aufgrund der größten Marktrelevanz wird sich dabei zunächst auf styrolbasierte Thermoplastische Elastomere (TPS) fokussiert. Dazu sollten folgende Hypothesen im Projekt validiert werden:

- Abhängig von Schneckengeometrie und Prozessparametern (Temperatur und Drehzahl) erfolgt eine sprunghafte, reversible Viskositätserniedrigung aufgrund Homogenisierung der TPS-Morphologie in der Schmelze.
- Das Auftreten der Viskositätsänderung im Prozess kann über Online-Rheometer erfasst werden.
- Durch begleitende, für TPS-optimierte Schneckensimulationen können die notwendigen Voraussetzungen für die Viskositätserniedrigung näher eingegrenzt werden.

- Daraus lässt sich ein Vorgehen erarbeiten, wie durch Viskositätsanpassungen die Ergebnisse von Schnecken-simulationen optimiert werden können. Das betrifft in erster Linie Faktor A aus der Carreau-Gleichung, welcher die Nullviskosität beschreibt. Bei einer Änderung dieses Wertes wird i. d. R. die gesamte Kurve parallel zur x-Achse verschoben.
- Diese optimierten Viskositätsdaten führen zu verbesserten Füllsimulationen beim Spritzgießen.
- Eine Übertragung der Ergebnisse von TPS auf andere TPE-Typen wie Thermoplastische Polyurethane (TPU) ist möglich.

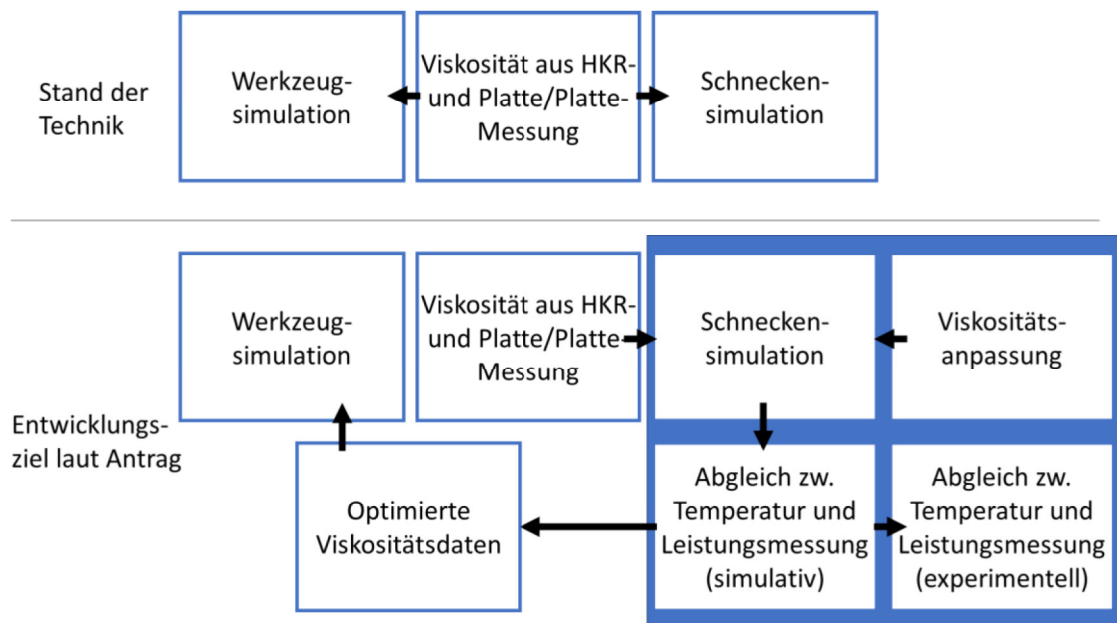


Abbildung 2: Veranschaulichung des Entwicklungsziels

## 2 Stand der Technik

### 2.1 Materialdaten für Schmelzeströmungen

Die Grundlage der mathematischen Beschreibung von Strömungsvorgängen bilden die Navier-Stokes Gleichungen als Kombination aus Impulsbilanz und Massenerhaltung.

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}, \quad \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad \text{Gl. 1}$$

Dabei wird mit  $\rho$  die Dichte bezeichnet, die als konstant in Zeit und Raum angenommen wird, mit  $\mathbf{u} = \mathbf{u}(t, \mathbf{x})$  das Geschwindigkeitsfeld und mit  $p = p(t, \mathbf{x})$  der Druck zum Zeitpunkt  $t$  am Ort  $\mathbf{x}$ . Damit allerdings das Gleichungssystem eindeutig bestimmt ist, müssen gewisse Stoffwerte vorgegeben werden, die das rheologische und thermodynamische Verhalten beschreiben. Besonderer Bedeutung kommt dabei der Viskosität  $\eta$  zu, die für die Berechnung des Spannungstensors  $\boldsymbol{\tau}$  benötigt wird. Diese ist bei polymeren Werkstoffen sowohl temperatur- als auch scherratenabhängig. Bei hartzähnen Thermoplasten reicht es in der Praxis meist aus diese, als stationär strukturviskos zu modellieren, was die Schergeschwindigkeitsabhängigkeit der Viskosität beschreibt, aber numerisch deutlich einfacher umzusetzen ist als eine vollwertige viskoelastische Modellierung. Ein solches Modell ist z. B. durch den Carreau-Ansatz gegeben, welcher erlaubt die Viskosität sowohl im hohen als auch im niedrigen Scherratenbereich durch  $\eta_s(\dot{\gamma}) = \frac{A}{(1+B*\dot{\gamma})^c}$  zu berechnen.  $A$  und  $B$  sind dabei temperaturabhängige Modellparameter und müssen empirisch für jedes Material bestimmt werden. In dieses Modell kann zudem noch die Temperaturabhängigkeit über einen Verschiebungsfaktor nach dem Arrhenius- oder Williams-Landel-Ferry-Modell (WLF-Modell) integriert werden. Auch in analytischen Modellen, wie sie typischerweise in 1D-Schnecken simulationsprogrammen eingesetzt werden, stellt der Carreau-Ansatz oder der noch etwas einfachere Power-Law Ansatz nach Ostwald und de Waele das üblicherweise eingesetzte Materialmodell dar.

Diese Modelle stellen jedoch immer noch eine immense Vereinfachung im Vergleich zum realen Verhalten dar, da sie viele instationäre, viskoelastische Effekte, wie etwa eine Abhängigkeit der Viskosität von der Scherhistorie (und nicht nur der aktuellen Scherrate), wie sie bei TPE zu beobachten ist, vollständig vernachlässigen. Insbesondere für die Elastomerverarbeitung wird deshalb intensiv daran geforscht [9,10,11,12], instationäre viskoelastische Effekte abzubilden, was z. B. über das Maxwell-, Giesekus- oder Leonov-Modell geschehen kann [13,14]. Dies führt aber dazu, dass neben einem viskosen Spannungsanteil auch ein elastischer Spannungsanteil berücksichtigt werden muss. Dadurch wird der Berechnungsablauf derart verkompliziert, dass die Gleichungen, insbesondere für praxisrelevante Geometrien, häufig nicht mehr gelöst werden können [14]. Neben dem enormen Rechenaufwand und die entsprechend schwierige Umsetzung in Softwareprogramme wird aber auch die Materialdatenbestimmung deutlich komplizierter, da die Anzahl der beschreibenden Modellparameter und damit die der notwendigen Versuche zur Bestimmung dieser stark ansteigt. Deshalb sind diese Modelle in industrieller Software zur Strömungssimulation nicht üblich und insbesondere für kleine und mittlere Unternehmen (kmU) schwer zu handhaben. TPE bewegen sich zwischen hartzähnen Thermoplasten und Elastomeren. Die im Vergleich zu Kautschuken einfachere Verarbeitbarkeit

macht sie für die Anwendung attraktiv. Für die Modellierung der Materialdaten bedeutet dies, dass scherverdünnende Modelle unter Vernachlässigung der viskoelastischen Eigenschaften eingesetzt werden. Forschungsarbeiten beschäftigen sich dabei damit die sprunghafte Änderung der Viskosität ab einer gewissen Scherspannung mit Hilfe des CAR-POW-Ansatzes zu beschreiben [15]. Dabei bleibt aber unberücksichtigt, was passiert, wenn die kritische Scherspannung einmal überschritten wurde und danach wieder unter den kritischen Wert fällt. Auch irreversible Änderungen werden nicht berücksichtigt.

## 2.2 Simulation von Plastifizierextrudern

Die Modellierung und Simulation von Plastifizierextrudern unterschiedlichster Bauart wurde in den letzten Jahrzehnten ausgiebig erforscht. Aktuelle Arbeiten vor allem auf die Weiterentwicklung von 3D-Simulationen. Allerdings sind die Simulationen noch nicht ausreichend stabil und benötigen viel Rechenleistung. Dementsprechend ist eine numerische Simulation von Plastifizierextrudern in Simulationsprogrammen selbst für Einschneckenextruder (ESE) noch nicht industriell umgesetzt. Der aktuelle Standard sind deshalb analytische und numerische Lösungen von ein- oder zweidimensionalen Modellen. Sowohl bei REX/PSI (Simulationssoftware, Kunststofftechnik Paderborn) als auch bei vergleichbaren ESE-Tools, wie z. B. VEL der Fa. Compuplast oder der Software der Universität Linz ist die zweidimensionale Berechnung der Stand der Technik. Gleiches gilt für Mehrwellenextruder. In der Berechnungsmethodik wird die Schnecke in kurze Berechnungsabschnitte, sog. Stützstellen, unterteilt. An jeder dieser Stützstellen werden Parameter wie Durchsatz, Druck, Temperatur und Aufschmelzgrad anhand von Berechnungsmodellen iterativ bestimmt und abschließend ausgegeben. Die Ausgabe der Ergebnisse erfolgt im Allgemeinen eindimensional über die Schneckenlänge. Diese Berechnungsmodelle greifen auf gemessene Materialdaten zurück, deren Messreihen zum Beispiel rheologische, thermodynamische (Dichte, spezifische Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit), aber auch geometrische und mechanische Daten (Reibkennwerte und Festigkeit) beschreiben [16,17]. Die Viskosität wird dabei im Allgemeinen scherverdünnend z. B. über das Carreau-Arrhenius-Modell beschrieben. Zur analytischen Lösung von Gleichungen ist diese Art der Viskositätsbeschreibung aber immer noch zu komplex. Deshalb erfolgt im Hintergrund teilweise eine weitere Vereinfachung der Viskositätskurve durch mehrere abschnittsweise gültige Power-Law-Modelle.

Außerdem werden eine Reihe von Annahmen getroffen, um entsprechende Teilmodelle auszuwählen. Bei der Modellierung des Aufschmelzens wird z. B. zwischen dem konventionellen und dem dispersen Aufschmelzen unterschieden. Beim konventionellen Ansatz wird von einem kompakten Feststoffbett ausgegangen wie Abbildung 3 links schematisch zeigt. Hat der Schmelzefilm über dem Feststoffbett eine ausreichende Größe erreicht, entwickelt sich eine Querströmung, sodass die Schmelze im Schmelzewirbel abgeschabt wird. Das Feststoffbett wird so durch den Wirbel an die passive Flanke gepresst. Dabei wird der Feststoff zunehmend durch Wärmeleitung aufgeschmolzen, die Schmelze fließt in den Schmelzewirbel, die Schmelzewirbelbreite nimmt zu und die Breite des Feststoffbettes dadurch ab.

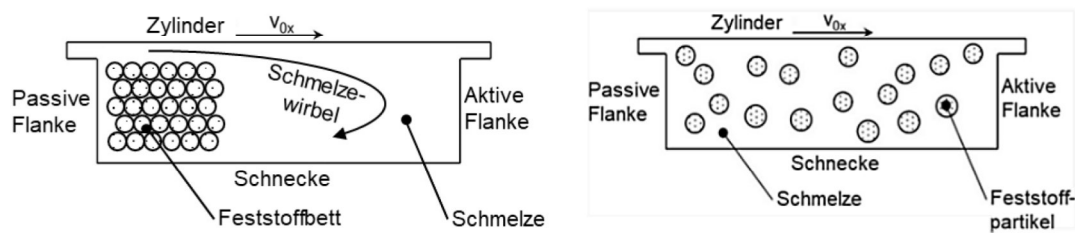


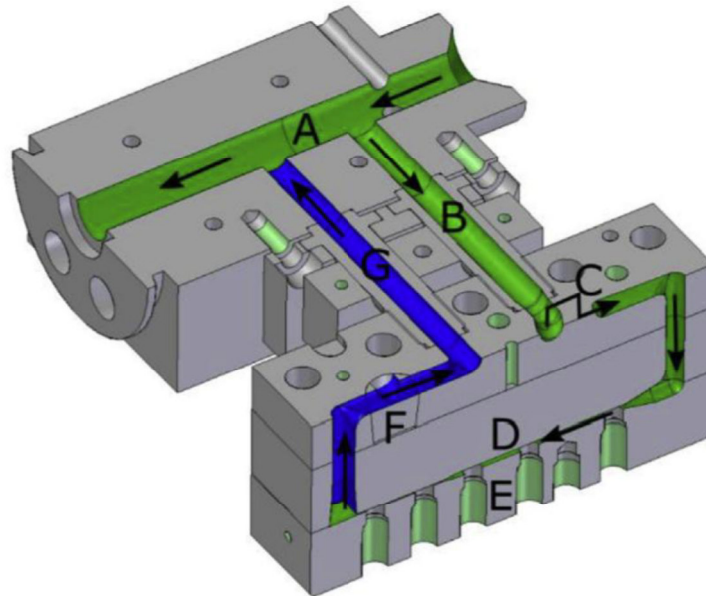
Abbildung 3: Schematische Darstellung des konventionellen (links) und dispersen (rechts) Aufschmelzmodells

Bei dem in Abbildung 3 rechts dargestellten Modell des dispersen Aufschmelzens wird dagegen davon ausgegangen, dass das Feststoffbett aufgebrochen wird, sodass eine ideale Verteilung der Festpartikel innerhalb der Schmelze vorliegt. Das Aufschmelzen basiert auf der Wärmeleitung von Schmelze in die Partikel. In Simulationsprogrammen wie REX/PSI sind die Aufschmelzmodelle umgesetzt. Dabei gibt es die Möglichkeit, ab einer gewissen Stelle auf der Schnecke das disperse Aufschmelzen zu simulieren. Befindet sich auf der Schnecke z. B. ein Mischelement oder ähnliches wird automatisch davon ausgegangen, dass das Bett aufgebrochen und somit disperses Aufschmelzen ausgelöst wurde. In den Simulationsprogrammen werden dann einzeln getrennt modellierte Teilschritte wie Feststoffförderung, Energieeinbringung, Aufschmelzen, Schmelzeförderung, und -temperierung gekoppelt. Das daraus resultierende iterative Vorgehen ist sehr komplex, da die einzelnen Schritte sich z. T. gegenseitig stark beeinflussen. Die Verknüpfung der einzelnen Teilmodelle erfolgt dabei durch die Übergabe von Geometriegrößen wie im einfachsten Fall Kanallänge, Kanalbreite, Kanalhöhe und Gangsteigungswinkel; Prozessgrößen wie Temperaturen, Drücke, Aufschmelzgraden, Feststoff- und Schmelzgeschwindigkeiten sowie von Materialdaten wie Reibwerten, Wärmeleitfähigkeiten, Aufschmelzenthalpien und insbesondere der Viskositäten. Für TPE unterscheiden sich z. B. Reibkennwerte und die Festigkeiten deutlich von klassischen Kunststoffen. Inwiefern dies in den Aufschmelzmodellen berücksichtigt werden muss, ist noch weitestgehend unerforscht. Dies kann aber voraussichtlich mit relativ wenig Anpassungsaufwand erfolgen. Eine wesentliche Herausforderung würde jedoch die sich sprunghaft ändernde Viskosität (vgl. Abbildung 1) darstellen. Hier ist die Frage, ab wann welche Viskosität im Modell genutzt werden soll.

### 2.3 Bestimmung des Fließverhaltens im Prozess

Zur Validierung der Viskositätserniedrigung entlang der Extrusionslinie bieten sich Viskositätsmessungen mithilfe eines Online-Rheometers an. Die meisten bisher entwickelten Online-Systeme verwenden ein Schlitzkapillaren-Rheometer, das zwischen dem Extruder und der Düse eingesetzt wird bzw. über einen Bypass und ein Zahnradpumpensystem gespeist wird (vgl. Abbildung 4). Dank letzterem ist es möglich, eine Fließkurve bei unterschiedlichen Scherraten durch die Variation der Pumpendrehzahl aufzuzeichnen. Mithilfe spezieller Adaptierungsanwendungen ist es möglich, an beliebigen Stellen des Zylinders, Schmelze durch den Bypass umzuleiten. Dadurch kann das Online-Rheometer statt konventionell am Ende innerhalb der Extrusionslinie variabel eingesetzt werden, welches bereits in einigen Publikationen [18, 19, 20, 21] beschrieben worden ist. Dabei

wurde der Online-Rheometer genutzt, um z. B. die Änderung der Viskosität bei der reaktiven Extrusion zu untersuchen, die Umsetzung der Reaktanten über die Extrusionslinie zu verfolgen oder die Herstellung von Polymer-Nanokompositen zu überwachen.



- A Hauptschmelzestrom im Extruder
- B Zufluss der Rheometereinheit
- C Schmelzpumpe
- D Kapillare
- E Einbohrungen für Druck- und Temperatursensoren
- F Rückfluss in den Hauptschmelzestrom

Abbildung 4: Querschnitt einer Online-Rheometereinheit der Fa. Leistritz mit Schmelzfluss-Kennzeichnung [22]

Während der Projektphase musste neben dem Online-Rheometer ein für TPE geeignetes Laborrheometer ausgewählt werden, in dem Viskositätsänderungen im Labor verifiziert werden. Zum Zeitpunkt der Beantragung existierten keine eindeutigen Untersuchungen, aus denen hervorgeht, welches Rheometer die für TPE typischen Effekte abbilden kann. Das sogenannte Platte-Platte-Rheometer bestimmt die dynamische Viskosität von Fluiden. Dabei befindet sich das zu messende Fluid zwischen zwei parallelen Platten, während eine der beiden Platten rotiert. Dabei wird die Scherung über die Torsion eines zylindrischen Stabes ermittelt, während die eigentliche Messung über das Drehmoment berechnet wird. Vorteilhaft zu erwähnen sind die Einstellbarkeit der Scherraten und die gute Messbarkeit der dynamischen Größen. Diese Rheometer können auch pastöse Massen vermessen. Nachteile dieses Prinzips sind jedoch, dass das Messmedium aus dem Messspalt austreten kann, was das obere Limit des messbaren Schergeschwindigkeitsbereichs darstellt, sowie eine aufwendige Kalibrierung [23]. Dem gegenüber steht das Oszillationsrheometer, hierbei oszilliert das Messsystem um eine Mittellage, sodass eine Scherdeformation in den Probekörper eingebracht wird, ohne, dass dieser vollständig zu fließen beginnt. Anhand der Cox-Merz-Beziehung im linear-viskoelastischen Bereich ist dabei eine Umrechnung der Winkelgeschwindigkeit in die Scherrate möglich. Damit kann

dieses Rheometer im Vergleich zu Rotationsmessungen den hohen Schergeschwindigkeitsbereich abdecken, wobei unklar ist, inwieweit die Oszillation mit der realen Scherung in der Extrusion übereinstimmt. Zu einem solchen Rheometer zählt auch der RPA (Rubber Process Analyzer), welcher gerade für viskoelastische Materialien mit hohem Rückstellvermögen geeignet ist und deshalb im Vorhaben eingesetzt werden soll. Als weiteres Messsystem steht am KTP ein Scherprüfstand zur Verfügung, dieser ermöglicht aufgrund seiner hohen Scherraten besonders praxisnahe Scheruntersuchungen über eine Drehmomentmessung. Die letzteren beiden Rheometerarten werden in der Beschreibung des Kapitels 4.2 genauer erläutert. Wichtig ist, dass im Laufe des Projekts die gegenübergestellten Rheometer eingehend verglichen wurden, indem Untersuchungen an sämtlichen zur Verfügung gestellten Messsystemen durchgeführt werden und herausgearbeitet wird, was ein nutzbares Rheometer ist, um praxisnahe TPE-Prozesse abbilden zu können. So können später kmU effizient geeignete Messungen zur Materialdatenbestimmung vorgeschlagen werden.

### 3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

Um die Einflussfaktoren auf Unterschiede zwischen Simulation und Experiment im Spritzgießen von thermoplastischen Elastomeren zunächst zu identifizieren und anschließend Maßnahmen zu ergreifen, die Unterschiede zu minimieren, waren die in Abbildung 5 dargestellten Arbeitsschritte geplant. Nachfolgend wird das durchgeführte Vorgehen mit der Arbeitsplanung verglichen und wesentliche Abweichungen kurz erläutert.

Zunächst wurden wie geplant mithilfe des projektbegleitenden Ausschusses relevante TPS-Materialien ausgewählt und deren klassische Materialdaten wie Viskosität, Härte, Reibkennwerte usw. in den Prüflaboren der Forschungseinrichtungen bestimmt. Diese Daten dienten als Ausgangslage für die Simulationen (AP1).

Da eine Hypothese postuliert, dass vor allem die Scherung im Schneckenaggregat großen Einfluss auf die Viskosität an der Schnecken spitze hat, indem hier ein Molekülkettenabbau oder auch reversible Viskositäts erniedrigung stattfindet, wurde dies überprüft. Dazu wurden die Proben gezielt einer Scherung ausgesetzt und die Viskosität vor und nach der Belastung mittels RPA untersucht. Der Molekülkettenabbau wurde mittels Gel-Permeations-Chromatografie (GPC) im Anschluss betrachtet, um Schädigungen von reversiblen Effekten unterscheiden zu können. Damit sollte im Abgleich mit Platte-Platte-Messungen eine Unterscheidung zu reversiblen Materialien getroffen werden. Zudem sollten die Materialien mit den stärksten Effekten ausgewählt werden (AP2).

Durch die erlangten Erkenntnisse aus den vorigen Versuchen konnte entgegen der Arbeitsplanung keine nähere Eingrenzung der Materialien mit dem auffälligsten Viskositätsverhalten getroffen werden. Deshalb wurde die Untersuchung der Materialien direkt an der Spritzgießmaschine und der Betrachtung der Simulation in MoldFlow<sup>®</sup> von AP8 vorgezogen, um eine Materialauswahl treffen zu können. Hierfür wurden Füllstudien bei den verschiedenen Materialien durchgeführt. Die Versuche sollten ursprünglich dazu dienen die bereits entwickelten, korrigierten Materialdaten mit den konventionellen HKR-Messdaten im Spritzgießprozess mithilfe von Füllstudien miteinander zu vergleichen. Dadurch sollte eine Optimierung des erreichbaren Fließwegs erreicht werden. Zum Ende sollte die Übertragbarkeit auf ein TPU-Material überprüft werden.

Nachfolgend wurde die Viskositätsänderung im Extruder untersucht (AP3), indem Viskositätsmessungen mittels Online-Rheometer zwischen Schnecken spitze und Düse durchgeführt wurden. Hierbei erfolgte die Betrachtung der Viskosität in Abhängigkeit der Verarbeitungsparameter im Extruder. Es wurden verschiedene Extrudertypen und Schneckenkonfigurationen betrachtet.

Eine weitere Hypothese stützt sich auf ein von herkömmlichen Thermoplasten abweichendes Aufschmelzverhalten. Diese Hypothese wurde durch Dead-Stopp Versuche an Ein- und Doppelschneckenextrudern überprüft, indem die Aufschmelzlänge entlang der Schnecke mit Hilfe von Simulationen vorhergesagt und mit dem realen Prozess verglichen wurde (AP4).

Zur Bestimmung des Zeitpunkts möglicher Viskositätsänderungen im Extruder wurde ein Spezialzylinder gefertigt, an dem ein Online-Rheometer entlang der Aufschmelzzone adaptiert werden kann. Die Betrachtung der Viskosität erfolgte hierbei wieder in Abhängigkeit der Verarbeitungsparameter im Extruder (AP5).

Die gesammelten experimentellen Untersuchungsergebnisse wurden im Anschluss mit Simulationen der Schneckenmaschinen verglichen (AP6). Nachfolgend wurde die Erarbeitung eines Vorgehens zur Modifikation der Materialmodelle betrachtet (AP7).

Final sollte überprüft werden, ob über Atomic Force Microscopy (AFM)-Analysen Veränderungen in der Verteilung der Hart- und Weichsegmente detektiert werden können und ob diese mit Eigenschaftsveränderungen korreliert werden können.

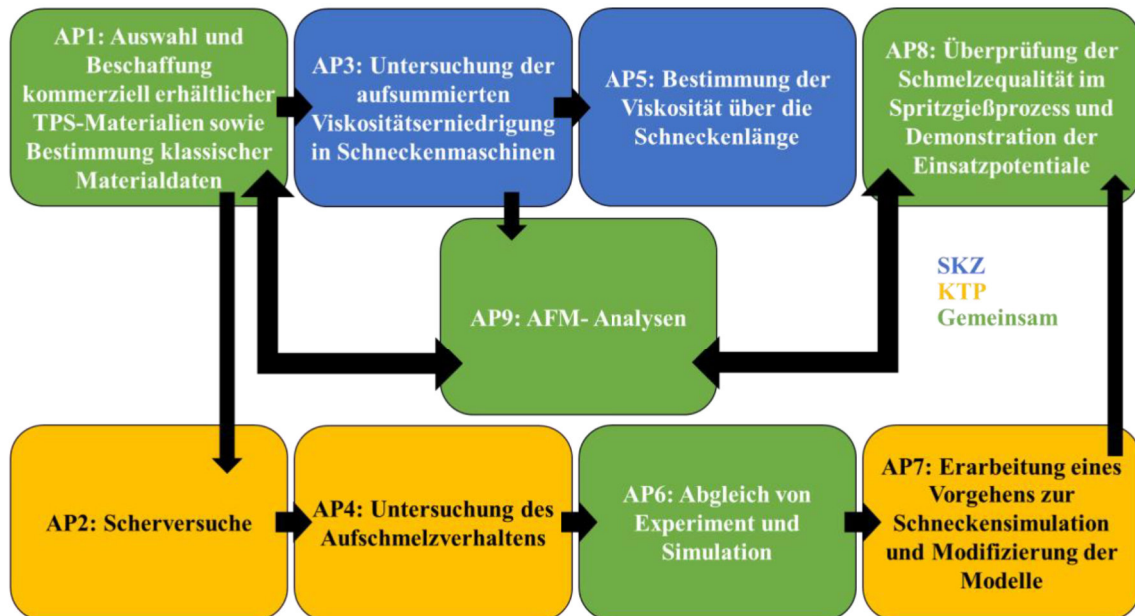


Abbildung 5: Laut Antrag vorgesehener Projektstrukturplan

## 4 Durchgeführte Arbeiten

### 4.1 Auswahl, Ermittlung und Beschreibung der Materialien

#### a) Auswahl

Zunächst wurde in Absprache mit den Materialherstellern ein Anforderungsprofil bestimmt, nach dem die zu untersuchenden Compounds ausgewählt wurden. Wichtige Entscheidungskriterien waren dabei die Marktanteile der TPE-Gruppe sowie die Faktoren, welche variiert werden sollten. Ziel war es einen möglichst großen Marktanteil abzudecken, die wichtigsten Faktoren zu variieren und dabei wenig Wechselwirkungen unberücksichtigt zu lassen. So ergab sich ein enges Zielprofil in dem die Compounds gewählt und beschafft wurden. Auf Wunsch der Hersteller wurden die Compounds im gesamten Bericht anonymisiert.

#### b) Ermittlung der Viskosität

Die Viskosität der ausgewählten TPS-Typen und einem PP-Material wurde entsprechend untersucht. Zur Messung der Viskosität wurden das HKR und das Platte-Platte-Rheometer verwendet. Hierbei wurden an den 12 Materialien (11 TPE, 1 PP) jeweils Einzelbestimmungen durchgeführt. Als PP-Material wurde RD204CF von Borealis verwendet. Zunächst erfolgten die HKR-Messungen (Kapillarrheometer Rheograph 20 von der Fa. Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH) bei den Temperaturen 180 °C, 200 °C und 220 °C mit einer Düsengeometrie von 10 mm Länge und 0,5 mm Durchmesser. Nachfolgend wurden weitere Messungen mit den gleichen Temperaturen bei einer Düsengeometrie von 20 mm Länge und 0,5 mm Durchmesser durchgeführt. Für die Platte-Platte-Messungen (Modular Compact Rheometer MCR 302e von der Fa. Anton Paar Germany GmbH) wurde ein oszillierender Aufbau mit einem vorgegebenen Messprogramm gewählt. Als Temperatur wurde 200 °C (Ausnahme Compound 8 mit 230 °C) und eine Scherdeformation von 5 % eingestellt. Das Messprogramm der oszillierenden Platte-Platte-Messungen beinhaltete mehrere Abschnitte. Innerhalb des ersten Abschnitts (ohne Vorscherung) wurde die Winkelgeschwindigkeit stufenweise von 1 rad/s auf 628 rad/s erhöht. Nachfolgend wurden die Materialien bei einer Winkelgeschwindigkeit von 628 rad/s für 60 s gehalten. Der dritte Abschnitt (mit Vorscherung) beinhaltete eine stufenweise Reduzierung der Winkelgeschwindigkeit von 628 rad/s auf 1 rad/s. Die Beschreibung der Ergebnisse für die Simulation erfolgte bei den HKR-Messungen über das Carreau-Arrhenius-Modell und bei den Platte-Platte-Messungen über den Carreau-Ansatz.

#### c) Ermittlung der Reibwerte und Überprüfung der Härte

Zusätzlich zur Viskosität wurde die Härte der ausgewählten TPS-Typen durchgeführt. Hierzu wurden je Material 3 Stäbe an einer Mini-Jet-Pro von Fa. Thermo Scientific gespritzt. Diese wurden im Anschluss an je 3 Punkten mittels Zwick/Roell Härteprüfgerät auf ihre Shore Härte getestet. Es wurden ein Mittelwert und eine Standardabweichung bestimmt.

Zusätzlich fanden umfangreiche Untersuchungen zum Reibverhalten der TPS-Typen im Vergleich zu hartzähen Thermoplasten statt. Hierzu wurden Untersuchungen zu innerem und äußerem Reibwert bei drei Drücken (1 bar, 30 bar, 60 bar) durchgeführt.

Bei dem Prüfgerät handelt es sich um eine Anlage ähnlich einer Schulze Ringscherzelle (vgl. Abbildung 6). Hierbei können zwei unterschiedliche Scherringe eingebaut werden, einer mit Nuten, in dem sich die oberste Granulatschicht verkeilt und mit dessen Hilfe der innere Reibwert gemessen wird und ein Scherring ohne Nuten, mit dem der äußere Reibwert zwischen Stahl und Granulat gemessen wird.

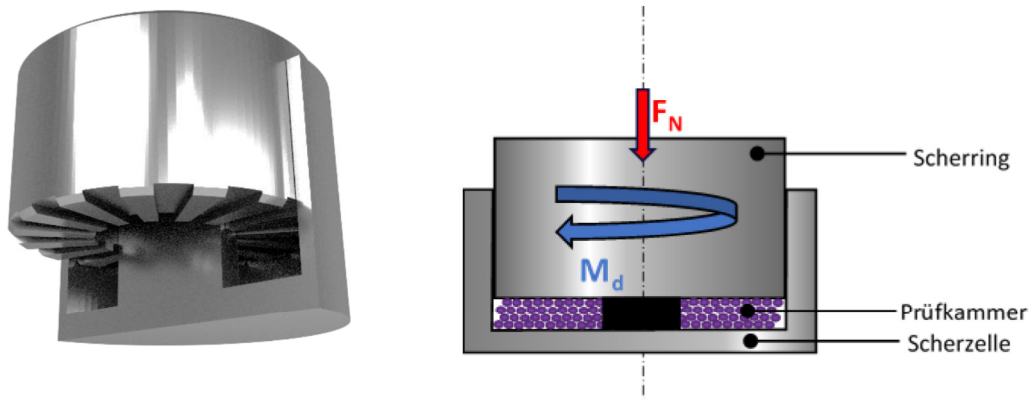


Abbildung 6: Schematische Abbildung des Scherprüfstands

Zur Erstellung von Materialdatensätzen zur Simulation wurden zudem DSC-Prüfungen (DSC STARe 3 System von Mettler Toledo GmbH nach DIN EN ISO 11357), p-v-T-Messungen (PVT 500 von der Fa. GÖTTFERT Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH, isobare Messmethode bei 100, 200 und 300 bar, 80-260 °C nach ISO 17744), LFA-Messungen (Laserblitzanalyse LFA 467 HyperFlash von der Fa. Erich Netzsch B.V. & Co. Holding KG nach DIN EN ISO 22007-4) und Korngrößenverteilungsmessungen an allen Compounds durchgeführt.

## 4.2 Scherversuche

An einem RPA vom Typ D-RPA 3000 der Fa. MonTech wurden an allen beschafften TPS-Compounds Amplitudensweeps durchgeführt. Mit der Auslenkung, welche am Ende des linear elastischen Bereichs vorliegt, wurden im Anschluss die Frequenzweeps durchgeführt. Dabei wurde zunächst das unverarbeitete Granulat direkt vom Hersteller untersucht. Um eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen, wurde ein Material fünf Mal unter gleichbleibenden Voraussetzungen geprüft.

Zusätzlich erfolgten Untersuchungen zu Viskositätsänderungen durch Scherung über die Zeit. Dazu wurden an einem eigens entwickelten Scherprüfstand alle Compounds zunächst für 3 Minuten bei 200 °C mit geringer Drehzahl zu einer homogenen Schmelze erwärmt. Danach wurde jede Probe je für 10 Minuten bei fünf unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten (1, 10, 20, 50, 100  $\text{min}^{-1}$ ) belastet und das Drehmoment über die Zeit wurde aufgezeichnet.

Der Scherprüfstand, zu sehen in Abbildung 7, wird durch einen rotierenden Zylinder innerhalb eines beheizten Behälters realisiert. Hierbei wird die benötigte Leistung zur Rotation mit einem Drehmomentsensor aufgezeichnet.

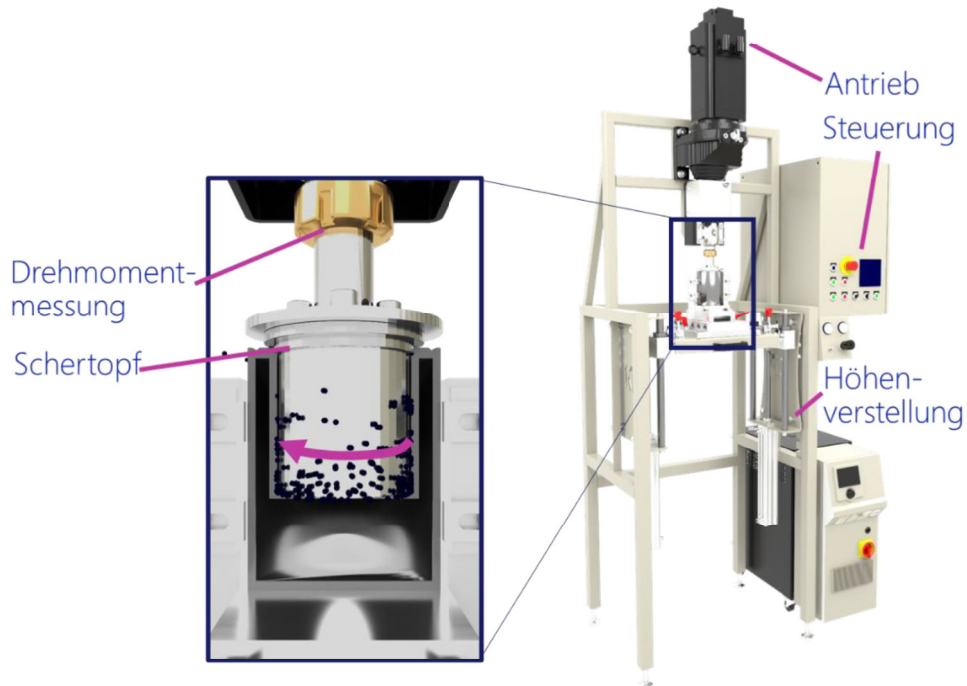


Abbildung 7: Schematische Darstellung des verwendeten Scherprüfstands mit Darstellung des Schertopfs im Schnitt

Die hierbei auffälligen Proben wurden im Anschluss an die Auswertung ausgewählt. Das vorgescherte Probenmaterial wurde entnommen und bei einem externen Labor mittels GPC auf ihre Molmassenverteilung untersucht.

Zusätzlich wurden die aufgezeichneten Platte-Platte-Rheometerkurven aus Kapitel 4.1 hinsichtlich des Speicher- und Verlustmoduls ausgewertet.

### 4.3 Überprüfung der Schmelzequalität im Spritzgießprozess und Demonstration der Einsatzpotenziale

In Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss wurde zunächst mit den Compounds aus der Materialauswahl Spritzgießversuche durchgeführt. Hier sollte sich zeigen, welche Simulationsergebnisse besonders weit von der Realität im Experiment abweichen. Daraus sollte dann die Auswahl für die weiteren Untersuchungen abgeleitet werden. Hierbei wurden an allen 11 Compounds, sowie zwei PP-Typen (RD204CF von Borealis und Moplen HP500N von LyondellBasell) und einem TPS aus den Vorversuchen (folgend genannt: Ursprungsmaterial) sowohl Spritzgießuntersuchungen durchgeführt als auch die zugehörigen MoldFlow<sup>®</sup> Simulationen. Sowohl experimentell als auch simulativ wurden Füllstudien mit einer Fließspriale mit 0,8 mm Wandstärke durchgeführt (vgl. Abbildung 8). Variiert wurde die Einspritzgeschwindigkeit von 40 cm<sup>3</sup>/s zu 80 cm<sup>3</sup>/s sowie der Einspritzdruck von 300, 600 und 900 bar. Die Massetemperatur wurde konstant bei 200 °C eingestellt. Ausnahme bildet hierbei das Ursprungsmaterial (neue Charge), welches zusätzlich bei einer Massetemperatur von 220 °C untersucht worden ist.

### a) Spritzgießuntersuchungen (experimentell)

Die experimentellen Spritzgießuntersuchungen erfolgten an einer Wittmann HM800 von der Firma WITTMANN BATTENFELD Deutschland GmbH. Die Spritzgießversuche mit Fließspiralen wurden nach einem vorgegeben Versuchsplan mit der Variation von Einspritzgeschwindigkeit, Einspritzdruck und Massetemperatur durchgeführt. Die erzeugten Fließspiralen wurden nachfolgend mithilfe einer Schablone ausgewertet und die Ergebnisse mit der Simulation verglichen.

### b) Füllstudien im MoldFlow® (simulativ)

Für die simulierten Füllstudien wurden zunächst mit den am HKR bestimmten Viskositätsdaten sowie den weiteren in Kapitel 5.1 gemessenen Materialdaten Datensätze für alle Compounds angelegt.

Im nächsten Schritt wurde die verwendete Geometrie der Fließspirale aus den experimentellen Spritzgießversuchen konstruiert, um diese in MoldFlow® zu verwenden. Die Geometrie ist in Abbildung 8 zu sehen.

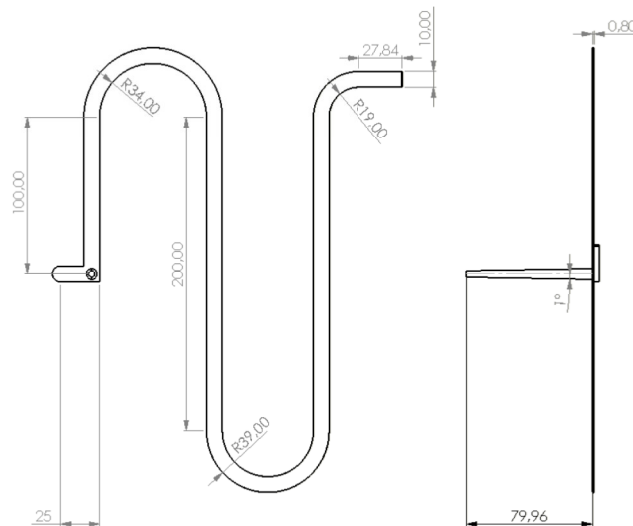


Abbildung 8: Zeichnung der Fließspirale

In MoldFlow® wurde im Anschluss die Simulationsumgebung aufgesetzt, indem die Geometrie mit dem Werkzeugblock, wie in Abbildung 9 dargestellt, geladen wurde. Die Materialien, der Anspritzpunkt und die Randbedingungen wurden definiert. Als Randbedingungen wurden die in den Spritzgießversuchen ermittelten Einspritzgeschwindigkeiten von 40 und 80 cm<sup>3</sup>/s sowie ein Druck von 300, 600 und 900 bar definiert, wie nachfolgend in Abbildung 10 gezeigt. Auf Nachdruck wurde, wie auch bei den experimentellen Versuchen, verzichtet.

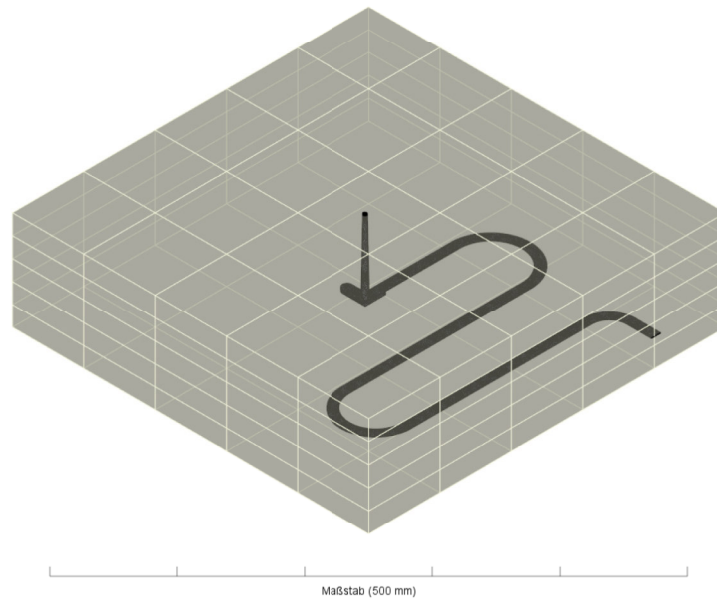


Abbildung 9: Darstellung der Fließspirale im Werkzeugblock in MoldFlow®

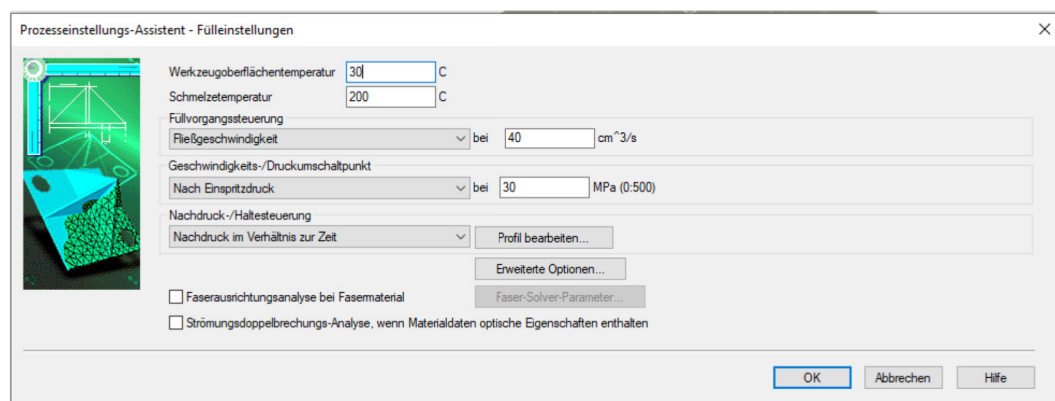


Abbildung 10: Prozesseinstellungen für die Spritzgießsimulationen

Im Anschluss an die Simulationen, konnte der Fließweg dann mithilfe der Schablone, in Abbildung 11 dargestellt, ausgewertet werden.

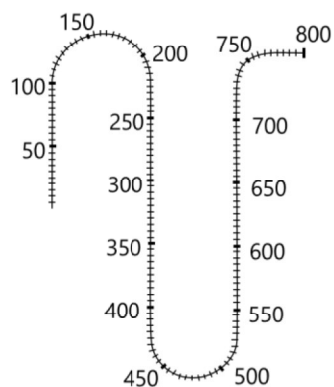


Abbildung 11: Schablone zur Bestimmung der Fließweglänge

#### 4.4 Untersuchung der aufsummierten Viskositätsänderung in Schneckenmaschinen

Für ausgewählte Compounds wurden Extrusionsversuche zur Bestimmung der Viskosität in Abhängigkeit der Versuchsparameter durchgeführt. Die Bestimmung der Viskosität im Prozess erfolgte mithilfe eines Online-Rheometers Dehnrehometer LDR11 der Fa. Leistritz Extrusionstechnik GmbH. Das Online-Rheometer wurde klassischerweise zwischen Schneckenspitze und Düse platziert. Die Versuche wurden mit vier zuvor ausgewählten TPS-Compounds durchgeführt. Hierbei handelt es sich um Compound 2 (80 Shore A), Compound 6 (60 Shore A), Compound 7 (60 Shore A) und Compound 9 (40 Shore A). Die Auswahl der vier TPS-Compounds erfolgte in Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss nach dem Vergleich von Experiment im Spritzguss und Simulation in MoldFlow<sup>®</sup>. Auf den Grund der Auswahl wird Kapitel 5.3 genauer eingegangen. Als Versuchsanlagen wurden ein Einschneckenextruder ZE 45 von Fa. Hans WEBER Maschinenpark GmbH und ein Doppelschneckenextruder ZSK 26 Mc18 von Fa. Coperion GmbH ausgewählt. Die Versuche auf dem Einschneckenextruder wurden mithilfe eines Spezialzylinders, welcher es ermöglicht den Druck an verschiedenen Stellen innerhalb des Zylinders zu messen, durchgeführt. Zusätzlich wurde der Massedruck und der Druck nach dem Online-Rheometer dokumentiert (vgl. Abbildung 12). Außerdem wurden Temperatursensoren bei Messposition 2 (IR-Temperatursensor), Massetemperatur und die Temperatur nach dem Online-Rheometer bestimmt. Als Schneckenkonfiguration wurde sowohl eine 3-Zonen-Schnecke als auch eine Barrierschnecke verwendet. Diese stellen zwei der am Markt meistverwendeten Schneckentypen zur Thermoplastextrusion dar.

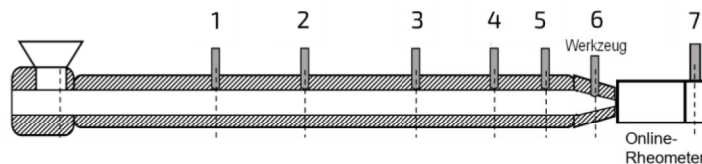


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Druckmessstellen für die Einschneckenextruder-versuche

Bei den Versuchen auf dem gleichläufigen Doppelschneckenextruder (DSE) wurde eine Verfahrenslänge von 44 L/D bei einem Durchmesser von 26 mm verwendet. Die Schneckenkonfiguration für die Doppelschneckenextruderversuche kann Abbildung 13 entnommen werden. Hierbei wurde eine scherarme Schneckenkonfiguration zum Compoundieren von TPE-Materialien gewählt. Des Weiteren wurden Druckmessungen in Gehäuse 11, Massedruck und der Druck vor und nach dem Online-Rheometer durchgeführt. Die Temperatur wurde in Gehäuse 10 mittels IR-Temperatursensor, Massetemperatur und nach dem Online-Rheometer bestimmt.

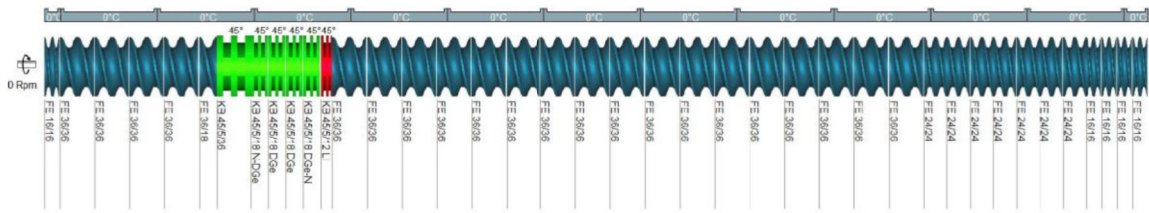


Abbildung 13: Schneckenkonfiguration für den Doppelschneckenextruder (erstellt mit Ludovic® 7.0.7 Build 1005 von Fa. Sciences Computers Consultants)

Sowohl beim Einschneckenextruder als auch beim Doppelschneckenextruder wurden nach dem Online-Rheometer eine Drossel zur Druckregelung und eine Lochdüse ( $\varnothing$  3,7 mm) eingebaut.

Die Versuchspunkte für die Einschneckenextruderversuche können Tabelle 1 entnommen werden und beinhalteten die Variation von Drehzahl (50 und 75  $\text{min}^{-1}$ ), Druck am Extruderende/Massedruck (27 und 32 bar) und Zylindertemperatur (180 und 200 °C). Bei V36 musste auf eine andere Charge des Materials gewechselt werden.

Tabelle 1: Versuchspunkte am Einschneckenextruder zur Untersuchung der aufsummierten Viskositätsänderung

	Compound	Schneckenkonfiguration	Drehzahl [ $\text{min}^{-1}$ ]	Massedruck [bar]	Zylindertemperatur [°C]
V01	9	3-Zonen	75	27	200
V02	9	3-Zonen	75	32	200
V03	9	3-Zonen	50	32	200
V04	9	3-Zonen	50	27	200
V05	7	3-Zonen	75	26 - 27	180
V06	7	3-Zonen	75	32 - 33	180
V07	7	3-Zonen	50	32	180
V08	7	3-Zonen	50	27	180
V09	7	3-Zonen	75	27	200
V10	7	3-Zonen	75	32 - 33	200
V11	7	3-Zonen	50	32	200
V12	7	3-Zonen	50	27	200
V13	6	3-Zonen	75	27	200
V14	6	3-Zonen	75	32	200
V15	6	3-Zonen	50	32	200
V16	6	3-Zonen	50	27	200
V17	2	3-Zonen	75	27	200
V18	2	3-Zonen	75	32 - 33	200
V19	2	3-Zonen	50	32 - 33	200
V20	2	3-Zonen	50	27	200
V21	7	Barriere	75	27	200
V22	7	Barriere	75	32	200
V23	7	Barriere	50	32	200
V24	7	Barriere	50	27	200

V25	6	Barriere	75	27	200
V26	6	Barriere	75	32 - 33	200
V27	6	Barriere	50	32	200
V28	6	Barriere	50	27	200
V29	2	Barriere	75	27	200
V30	2	Barriere	75	32	200
V31	2	Barriere	50	32	200
V32	2	Barriere	50	27	200
V33	9	Barriere	75	27	200
V34	9	Barriere	75	32 - 33	200
V35	9	Barriere	50	32	200
V36	9	Barriere	50	28	200
V37	7	Barriere	75	27	180
V38	7	Barriere	50	27	180
V39	7	Barriere	50	32	180
V40	7	Barriere	75	32	180

Bei den Doppelschneckenextruderversuchen wurde der Durchsatz (15 und 20 kg/h), der Druck am Extruderende/Massedruck (27 und 32 bar) und die Zylindertemperatur (180 und 200 °C) variiert. Die Drehzahl (300 min<sup>-1</sup>) wurde konstant gehalten. Die Versuchspunkte für die Doppelschneckenextruderversuche können Tabelle 2 entnommen werden.

Tabelle 2: Versuchspunkte am Doppelschneckenextruder zur Untersuchung der aufsummierten Viskositätsänderung

	Com- pound	Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]	Massedruck [bar]	Zylindertemperatur [°C]
V101	9	20	27 - 28	200
V102	9	20	32 -33	200
V103	9	15	32 -33	200
V104	9	15	27 - 28	200
V105	7	20	27 - 28	200
V106	7	20	32 -33	200
V107	7	15	32 -33	200
V108	7	15	27 - 28	200
V109	7	20	32 -33	180
V110	6	20	27 - 28	200
V111	6	20	32 -33	200
V112	6	15	32 -33	200
V113	6	15	27 - 28	200
V114	2	20	27 - 28	200
V115	2	20	32 -33	200
V116	2	15	32 -33	200
V117	2	15	27 - 28	200

Bei der Durchführung der Versuche sind leichte Druckschwankungen aufgetreten, welche in vorangegangenen Tabellen notiert wurden.

Die Drehzahl des Online-Rheometers zur Bestimmung der Viskosität an der Schnecken-spritze wurde stufenweise von 5 1/min auf 20 1/min erhöht. Dies ermöglichte die Erstellung einer Viskositätskurve für verschiedene Scherraten.

Innerhalb der Versuche wurden Durchsatz (Ausstoß), Leistung, Druck, Temperatur und Viskosität aufgezeichnet.

#### 4.5 Untersuchung des Aufschmelzverhaltens

Zur Untersuchung des Aufschmelzverhaltens wurden Dead-Stopp-Untersuchungen an den gewählten Compounds unter Einsatz von Ein- und Doppelschneckenextrudern durchgeführt. Für die Einschneckenextruderversuche kam der Einschneckenextruder RH034-45-28D/HS von Fa. Reifenhäuser mit einer Verfahrenslänge von 28 L/D bei einem Durchmesser von 45 mm zum Einsatz.

Für die Unterscheidung des Einflusses der Schneckenengeometrie wurden hier, wie in Kapitel 4.4 eine 3-Zonen-Schnecke und eine Barrierschnecke verwendet. Abbildung 14 zeigt die verwendeten Schneckenkonfigurationen.

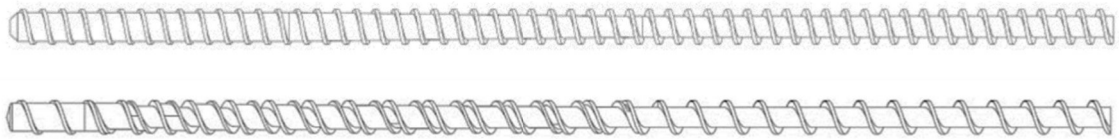


Abbildung 14: Darstellung der 3-Zonen- und der Barrierschnecke für den Einschneckenextruder zur Untersuchung des Aufschmelzverhaltens

Die Versuchspunkte, welche angefahren wurden, sind nachfolgend Tabelle 3 zu entnehmen. Dabei wurde das Compound, die Schneckenkonfiguration, die Drehzahl und der Durchsatz variiert:

Tabelle 3: Versuchspunkte am Einschneckenextruder für Aufschmelzuntersuchungen

	Schneckenkonfiguration	Compound	Zylindertemperatur [°C]	Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]
3Z-2-200-75	3Zonen	2	200	75
3Z-2-200-25	3Zonen	2	200	25
B-2-200-75	Barriere	2	200	75
B-2-200-25	Barriere	2	200	25
3Z-7-200-75	3Zonen	7	200	75
3Z-7-200-25	3Zonen	7	200	25
B-7-200-75	Barriere	7	200	75
B-7-200-25	Barriere	7	200	25
3Z-PP-200-75	3Zonen	PP	200	75
3Z-PP-200-25	3Zonen	PP	200	25
B-PP-200-75	Barriere	PP	200	75
B-PP-200-25	Barriere	PP	200	25

Für die Doppelschneckenextruderuntersuchungen wurde ein Doppelschneckenextruder vom Typ ZE28-Blue Power von Fa. Krauss Maffei Extrusion GmbH mit UltraGlide und einer Verfahrenslänge von 42 L/D bei einem Durchmesser von 28 mm gewählt. Dieser bietet die Möglichkeit, mithilfe der UltraGlide-Funktion die Schnecken automatisiert nach Maschinenstopp aus dem Extruder zu ziehen, um Dead-Stopp-Versuche durchzuführen. Die Modularität des Extruders ermöglicht eine Vielzahl an Einstellmöglichkeiten der Zylinder- und Schneckenkonfiguration, diese sollten jedoch für die Versuche in diesem Kapitel möglichst konstant bleiben. Lediglich eine Unterscheidung zwischen zwei Schneckenbauten sollte vorgenommen werden. Die gewählten Schneckenkonfigurationen, abgebildet Abbildung 15, unterscheiden sich in der Konfiguration der Schneckenelemente in der Aufschmelzzone, da der Fokus des Kapitels auf dem Aufschmelzen liegt. Die eine Schneckenkonfiguration wurde mit einer einfachen Knetzone gefolgt von einem Rückstaelement versehen, welches dafür sorgt, dass in der Knetzone eine Vollfüllung vorliegt. Die zweite Schneckenkonfiguration wurde mit einer zweigeteilten Knetzone jeweils gefolgt von einem Rückfördererelement aufgebaut, wie sie häufig in der Verarbeitung von Thermoplasten zum Einsatz kommen.

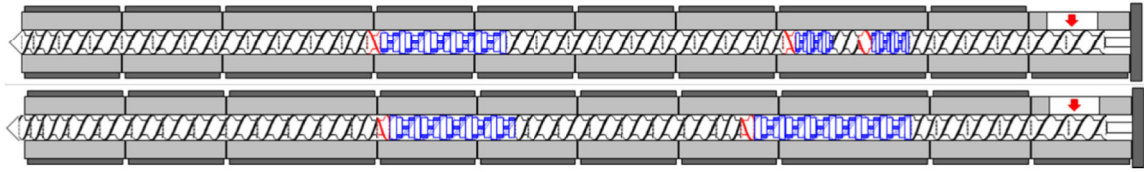


Abbildung 15: Schneckenkonfiguration des Doppelschneckenextruders für Aufschmelzuntersuchungen

Die Versuchspunkte, welche angefahren wurden, sind nachfolgend Tabelle 4 zu entnehmen, variiert wurde das Compound, die Schneckenkonfiguration, die Drehzahl und der Durchsatz:

Tabelle 4: Versuchspunkte am Doppelschneckenextruder für Aufschmelzuntersuchungen

	Schneckenkonfiguration	Compound	Zylindertemperatur [°C]	Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]	Durchsatz [kg/h]
1-2-200-200-10	1	2	200	200	10
1-2-200-750-45	1	2	200	750	45
1-7-200-200-10	1	7	200	200	10
1-7-200-750-45	1	7	200	750	45
1-PP-200-200-10	1	PP	200	200	10
1-PP-200-750-45	1	PP	200	750	45
2-2-200-200-10	2	2	200	200	10
2-2-200-750-45	2	2	200	750	45
2-7-200-200-10	2	7	200	200	10
2-7-200-750-45	2	7	200	750	45
2-PP-200-200-10	2	PP	200	200	10
2-PP-200-750-45	2	PP	200	750	45

Nachdem in Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss der Arbeitsplan angepasst wurde, wurden aus den Spritzgießuntersuchungen (vgl. Kapitel 4.3) die beiden Compounds gewählt, bei denen die größte und die kleinste Abweichung zwischen Experiment im Spritzguss und Simulation in MoldFlow<sup>®</sup> vorlagen. Hierbei handelt es sich um Compound 7 (60 Shore A) und Compound 2 (80 Shore A).

Die gewählten Compounds wurden mit 0,1 mas.-% Ruß zu einem Dryblend vermischt, welches anschließend verarbeitet wurde. Ziel der Mischung ist es, beim Anschmelzen des Kunststoffes eine Schwarzfärbung der Schmelze zu erreichen, welche sich im Querschnitt deutlich von den noch ungefärbten Granulatkörnern unterscheidet. Bei beiden Extrudern werden die geplanten Versuchspunkte angefahren und bis zu einem stationären Zustand gehalten. Sobald der stationäre Zustand erreicht ist, wird der Extruder schlagartig

gestoppt, die Zylinderheizung wird abgeschaltet und die Schnecken nach Erkalten des Kunststoffes aus dem Extruder gezogen. Definierte Positionen entlang der Schnecke werden markiert und anschließend die erstarrte Schmelze abgewickelt. An markierten Positionen wurden Querschnitte des Schneckenkanals durchgeführt, um die Verteilung von Feststoff und Schmelze zu begutachten.

Die angefertigten Querschnitte wurden im Anschluss mithilfe eines hochauflösenden Flachbettscanners vom Typ Epson Perfection V800 Photo der Fa. Epson fotografiert und analysiert, ob noch Granulatkerne erkennbar sind.

#### 4.6 Bestimmung der Viskosität über die Schneckenlänge

Zur Bestimmung der Viskosität entlang des Plastifizierextruders wurde ein Spezialzylinder für den Einschneckenextruder ZE45 gefertigt. Der Spezialzylinder hat die zusätzliche Möglichkeit an drei Positionen innerhalb des Extruders das Online-Rheometer zu adaptieren, um die Viskosität zu bestimmen. Die Messpositionen wurden an folgenden Stellen angebracht:

- Messposition 1: Anfang der Aufschmelzzone
- Messposition 2: Mittig in der Aufschmelzzone
- Messposition 3: Am Ende der Aufschmelzzone, aber vor der Meteringzone

Die drei Messpositionen sind in Abbildung 16 schematisch dargestellt.

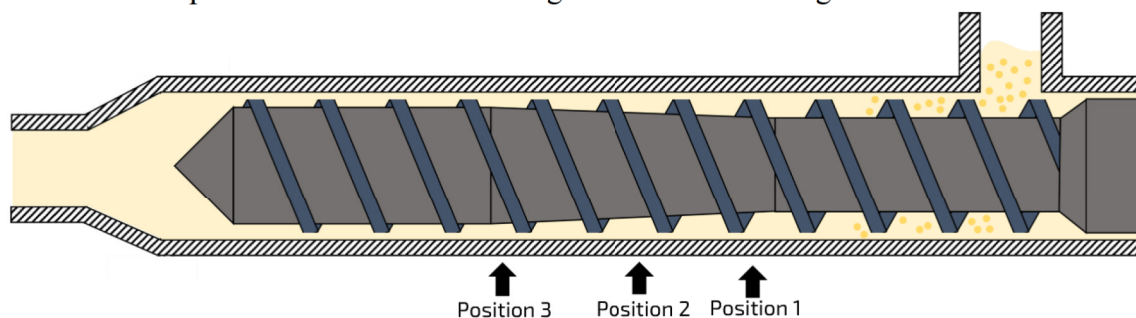


Abbildung 16: Schematische Darstellung der drei Messpositionen innerhalb des Extruders für Viskositätsmessungen

Innerhalb von Extrusionsversuchen wurden die in Kapitel 4.5 genannten Compounds 2 und 7 genauer betrachtet. Zusätzlich wurde als Validierungsmaterial ein hochstabilisiertes Polyolefinmaterial (LDPE FA7220 von Borealis) untersucht.

Der Versuche wurden mit einer 3-Zonen-Schnecke durchgeführt. Nach dem Extruder wurde eine Drossel zur Druckregelung und eine Lochdüse ( $\varnothing 3,7$  mm) eingebaut.

In Tabelle 1 sind die durchgeführten Versuchspunkte dargestellt. Innerhalb diesen wurden die Drehzahl (50, 75 und  $90 \text{ min}^{-1}$ ), Druck am Extruderende/Massedruck (27 bar, 36 bar und höchstmöglicher Druck) und Adapterposition (Position 1 – 3) variiert. Die Zylindertemperatur wurde konstant bei  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt. Die Versuchspunkte wurden nach den Extrusionsversuche in Kapitel 4.4 orientiert.

Tabelle 5: Versuchspunkte am Einscheckenextruder mit unterschiedlichen Adapterpositionen

	Compound	Adapterposition	Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]	Massedruck [bar]	Zylinder-temperatur [°C]
PE1	LDPE	3	75	36	200
PE2	LDPE	2	75	36	200
PE3	LDPE	1	75	36	200
V01	7	3	75	27 - 29	200
V02	7	3	50	27 - 28	200
V03	2	3	75	27	200
V04	7	2	75	27	200
V05	7	2	50	27 - 29	200
V06	2	2	75	27	200
V07	2	2	90	79 - 85	200
V08	7	1	75	27	200
V09	7	1	50	27 - 28	200
V10	7	1	90	104 - 122	200
V11	2	1	75	27	200
V12	2	1	90	88 - 91	200
V01	7	3	75	27 - 29	200
V02	7	3	50	27 - 28	200
V03	2	3	75	27	200
V04	7	2	75	27	200
V05	7	2	50	27 - 29	200

Bei der Durchführung der Versuche sind Druckschwankungen aufgetreten, welche in vorangegangenen Tabellen notiert wurden. Diese konnten vor allem bei den Versuchspunkten mit hoher Drehzahl und hohem Druck festgestellt werden. Das Validierungsmaterial LDPE wurde mit offener Drossel gefahren.

Die Drehzahl des Online-Rheometers zur Bestimmung der Viskosität an der Schnecken-spritze wurde stufenweise von 1 1/min auf 16 1/min erhöht. Dies ermöglichte die Erstellung einer Viskositätskurve für verschiedene Scherraten.

Innerhalb der Versuche wurden Durchsatz (Ausstoß), Leistung, Druck, Temperatur und Viskosität aufgezeichnet.

#### 4.7 Abgleich von Experiment und Simulationen

Zur Überprüfung der Simulationsgüte von Viskositätsverläufen entlang der Schnecke wurde Simulationen mit REX (Rechengestützte Extruderauslegung) und SIGMA (Simulation gleichläufiger Doppelschneckenmaschinen) durchgeführt, bei denen die experimentellen Untersuchungen am Extruder (vgl. Kapitel 4.4) mit den Materialdaten (vgl. Kapitel 4.1) nachgestellt wurden. Die errechneten Viskositätsdaten sollten im Anschluss mit den gemessenen verglichen werden und dienen als Ausgangspunkt für die

Modellanpassungen. Das für die experimentellen Untersuchungen genutzte Online-Rheometer (vgl. Kapitel 4.4) misst jedoch nicht die Viskosität als Punktmessung, die am Ort der Messung vorliegt, sondern mithilfe einer Schmelzepumpe eine Viskositätskurve. Da der Scherratenbereich vom Online-Rheometer nicht mit der Scherrate im Extruder übereinstimmt, mussten die Viskositätskurven nach der Verarbeitung durch den Extruder (gemessen mit dem Online-Rheometer) extrapoliert und auf die simulierten Schergeschwindigkeiten erweitert werden. Die Simulationen wurden durchgeführt und auf Plausibilität überprüft. Hierzu wurden zunächst die Materialdaten der ausgewählten Compounds in der Software PAM (Paderborner Materialdatenbank) eingepflegt, um Datensätze zu exportieren. Anschließend wurden die verwendeten Barriere- und 3-Zonen-Schnecke sowie der Schnecken Aufbau am Doppelschneckenextruder in REX und SIGMA angelegt und mit den Verfahrensparametern simuliert. Die Viskositätsverläufe entlang der Extruderachse bis zur Schneckenspitze können im Anschluss abgelesen werden. Durch Extrapolation der Viskositätskurven am Online-Rheometer kann im Anschluss bewertet werden, ob die Simulationsergebnisse erheblich abweichen.

#### **4.8 Erarbeitung eines Vorgehens zur Schneckensimulation und Modifizierung der Modelle**

Im ersten Schritt wurden die Ergebnisse aus allen Versuchen in Kapitel 5.4 bis 5.7 ausgewertet und weitere Versuchspunkte mit Simulationen verglichen. Bspw. wurde der Aufschmelzverlauf simuliert und mit dem Experiment verglichen. Zusätzlich wurden die Druck- und Temperaturmessungen mit den Simulationen verglichen. Es wurden zusätzlich Simulationen mit druckabhängigen Viskositätsdaten in MoldFlow<sup>®</sup> durchgeführt, da während der Spritzgießversuche ein Zusammenhang aus Einspritzdruck und Simulationengenauigkeit festgestellt werden konnte. Die Erkenntnisse aus diesen Vergleichen wurden genutzt, um eine Entscheidung zu treffen, ob und wie die Modelle zur Viskositäts- und Aufschmelzberechnung angepasst werden müssen.

#### **4.9 AFM-Analysen**

Aus den experimentellen Untersuchungen an ESE (vgl. Kapitel 4.4) wurden Proben am Extruder entnommen, die nachfolgend mit dem Ausgangsmaterial verglichen wurden. Dabei wurde die Schmelze an der Düse entnommen und schlagartig mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Dies ermöglicht die Struktur, welche sich während der Verarbeitung bildet, zu konservieren.

In den Untersuchungen am Rasterkraftmikroskop werden je Probe 3 Bilder aufgezeichnet, aus denen sich Unterschiede in der Morphologie des TPE zeigen lassen sollen. Hierzu wird die Höhe der Probe (Topografie) und die Härte der Probe (Morphologie) ausgewertet.

Für die Untersuchung wurden sechs Proben ausgewählt, sowie die beiden gewählten Compounds, welche als unverarbeitetes Grundmaterial vermessen wurden. Ausgewählt wurden die Proben von Compound 2 und 7, da diese in den weiteren Untersuchungen die

---

größten und kleinsten Auffälligkeiten gezeigt haben. Variiert wurde die Temperatur, der Durchsatz und der Druck in der Extrusion (Massedruck). Es wurde erwartet, dass sich hierdurch unterschiedliche Verteilungen der Hart- und Weichsegmente ergeben.

## 5 Diskussion der Ergebnisse

### 5.1 Auswahl, Ermittlung und Beschreibung der Materialien

#### a) Materialauswahl

Gemeinsam mit den Materialherstellern, welche im projektbegleitenden Ausschuss vertreten waren, wurde in einer Besprechung eine Materialauswahl getroffen. Hierbei fiel die Wahl auf hochmolekulare, SEBS (Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol)-basierte TPS-Typen, da diese am meisten am Markt vertreten sind. Die Compounds sollten ungefüllt sein, um Variationen durch unterschiedliche Füllstoffe zunächst ausschließen zu können. Das innerhalb der Compounds verwendete PP weist einen MFI im Bereich 5-10 g/10 min auf und der Styrolanteil liegt bei ca. 70/30. Die Variationen liegen demnach in der Shore-Härte der Compounds (40/60/80 Shore A) und PP- bzw. Öl-Anteile innerhalb der gegebenen Härtegrade. Zusätzlich wurde bei der mittleren Härtestufe von jedem Hersteller ein vergleichbares Compound geliefert, um herstellerbedingte Schwankungen zu untersuchen. Auf Wunsch der Hersteller wurden die Markennamen im gesamten Bericht anonymisiert.

#### b) HKR

Die HKR-Messungen wurden mit einer Düsengeometrie (Länge und Durchmesser) von 10 / 0,5 mm durchgeführt. Die folgende Abbildung 17 zeigt beispielhaft den Verlauf von dem Compound 1 über die drei Temperaturen. Bei den folgenden Messdaten wurden Korrekturen von Bagley und Weißenberg Rabinowitsch durch das HKR-Messsystem durchgeführt. Bei den Messungen konnte nur eine minimale bis keine Temperaturabhängigkeit der Viskosität über die drei gewählten Temperaturen bei allen Compounds festgestellt werden.

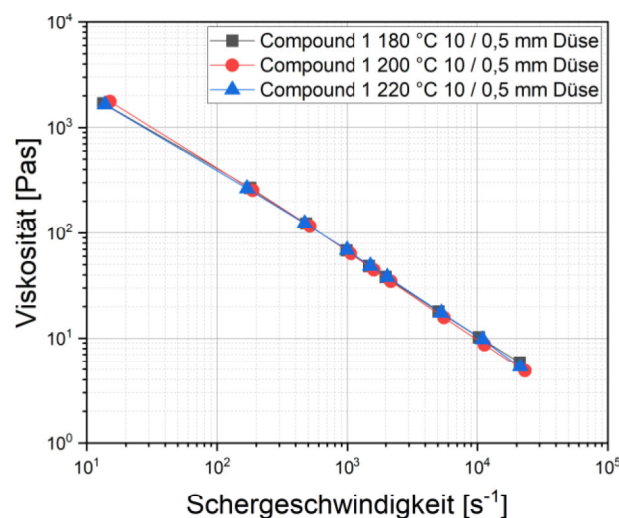


Abbildung 17: HKR-Messung mit 10 / 0,5 mm Düse am Beispiel von Compound 1

Laut Praxiserfahrungen wird eine Temperaturabhängigkeit der Viskosität vermutet. Die gemessenen Drücke waren mit der gewählten Düsengeometrie im unteren Drittel des Messbereichs der Druckaufnehmer. Hier wirken sich Messungenauigkeiten der Sensoren stärker aus. Um den Messfehler besser einschätzen zu können, wurden neuen Messungen mit einer anderen Düsengeometrie von 20 / 0,5 mm durchgeführt. Diese Düsengeometrie

ermöglichte die Erzeugung eines höheren Druckaufbaus während den Messungen, was den Messfehler reduzieren sollte. Die Ergebnisse mit einer längeren Düse zeigten eine Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Compounds, weshalb nachfolgend für die weiteren Messungen innerhalb des Forschungsprojekts diese Düsengeometrie genutzt wurde. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist im Vergleich zu anderen Kunststoffen aber immer noch sehr gering. Die Abbildung 18 zeigt nachfolgend den Verlauf für Compound 1 mit der neuen Düsengeometrie über die drei Temperaturen.

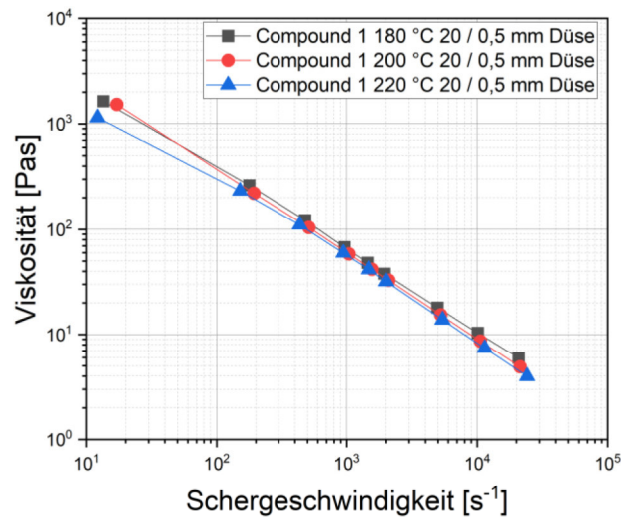


Abbildung 18: HKR-Messung mit 20 / 0,5 mm Düse am Beispiel von Compound 1

Im Vergleich der gewählten Compounds und des Benchmarks PP sind durch die HKR-Messungen verschiedene Abhängigkeiten feststellbar. Abbildung 19 zeigt fünf verschiedene Materialien bei der Temperatur von 200 °C, welche unterschiedliche Abhängigkeiten aufweisen. Von Compound 5 bis Compound 7 erfolgt ein konstanter Anstieg des PP-Gehalts. Ebenfalls befinden sich die Compounds in einem ähnliche Shore-Härte-Bereich (ca. 60 Shore A). Die Compounds 4, 7 und 11 wurden von verschiedenen Herstellern bereitgestellt. Sie befinden sich im ähnlichen Bereich des PP-Gehalts und der Shore-Härte (ca. 60 Shore A).

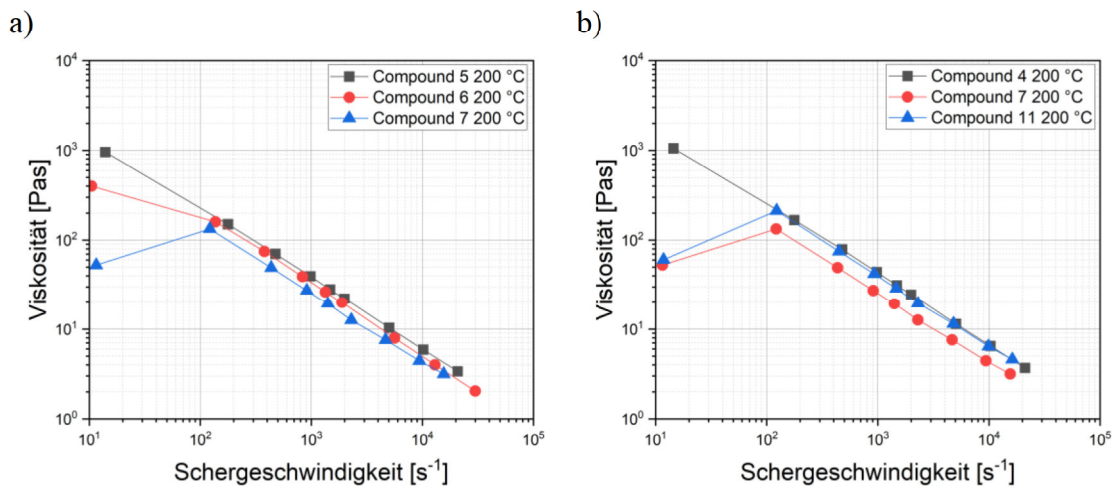


Abbildung 19: Abhängigkeiten der Viskositäten. a) Abhängigkeit PP-Gehalt im Vergleich zur Viskosität bei Compound 5, 6 und 7 b) Abhängigkeit Ausgangsbedingungen im Vergleich zur Viskosität bei Compound 4, 7 und 11

Es konnte festgestellt werden, dass bei ähnlicher Shore-Härte und einem konstanten Abstand der PP-Gehalte zueinander ein steigender PP-Gehalt zu einer sinkenden Viskosität führt. Des Weiteren ist feststellbar, dass trotz ähnlicher Ausgangsbedingungen hinsichtlich Shore-Härte und PP-Anteil der Compounds, bei der Messung unterschiedliche Viskositätskurven entstehen können. Somit ist eine Abhängigkeit der Viskosität durch den PP-Typ bzw. Öl-Typ nachweisbar. Die Diagramme zeigen, dass bei den HKR-Messungen im niedrigen Scherratenbereich eine Abweichung der Viskositäten feststellbar ist. Diese Abweichung kann auf eine Messungenauigkeit durch den niedrigen Scherratenbereich zurückgeführt werden und wird nachfolgend nicht genauer betrachtet.

### c) Platte-Platte-Rheometer

Als nächstes dargestellt sind die Ergebnisse der Platte-Platte-Rheometer-Messungen (oszillierend) bei  $200\text{ °C}$  (Ausnahme Compound 8 mit  $230\text{ °C}$ ). Folgende Abbildung 20 zeigt die komplexe Viskosität über die Winkelgeschwindigkeit für alle gemessene Materialien und die Messung des Materials bei den Voruntersuchungen (Ursprungsmaterial). Dabei konnte nicht der gleiche Effekt wie bei Vorversuchen mit dem Ursprungsmaterial festgestellt werden. Der Effekt zeigt einen Abfall der komplexen Viskosität bei Messungen mit Vorschichtung des Materials. Auffallend ist auch, dass alle Compounds deutlich unterhalb des Ursprungsmaterials liegen.

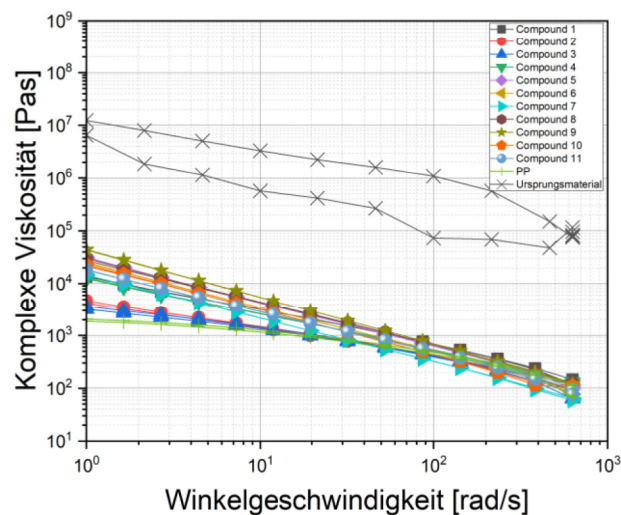


Abbildung 20: Winkelgeschwindigkeit in Abhängigkeit der komplexen Viskosität mittels Platte-Platte-Rheometer (oszillierend) mit 11 Compounds, 1 PP und dem Ursprungsmaterial

Die Abbildung 21 zeigt, dass nur bei zwei Compounds mit einer Shore A Härte von etwa 80 und dem PP ein kleiner Unterschied zwischen den Viskositäten mit und ohne Vorscherung erkennbar ist. Dieser Effekt könnte möglicherweise auch auf ein Polymerabbau zurückgeführt werden.

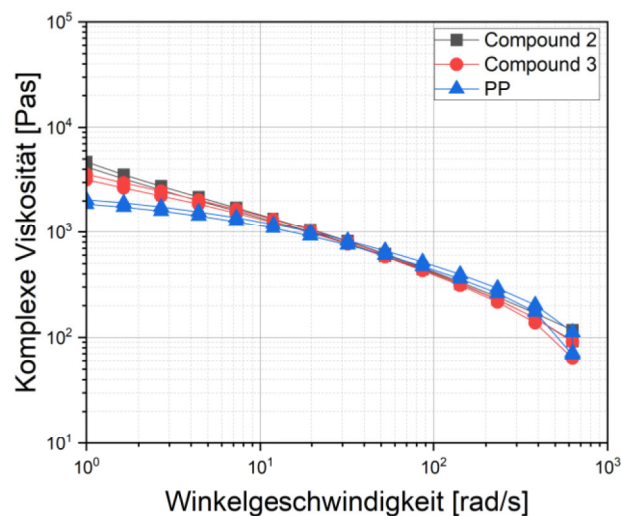


Abbildung 21: Winkelgeschwindigkeit in Abhängigkeit der komplexen Viskosität mittels Platte-Platte-Rheometer (oszillierend) von Compound 2, Compound 3 und PP

Während der Projektlaufzeit wurde das Ursprungsmaterial (neue Charge) wegen den aufgeführten Ergebnissen nochmals mittels Platte-Platte-Rheometer (oszillierend) gemessen. Hierbei konnte diesmal kein veränderten Viskositätsverlauf festgestellt werden. In Abbildung 22 ist die alte und neue Messkurve des Ursprungsmaterial dargestellt.

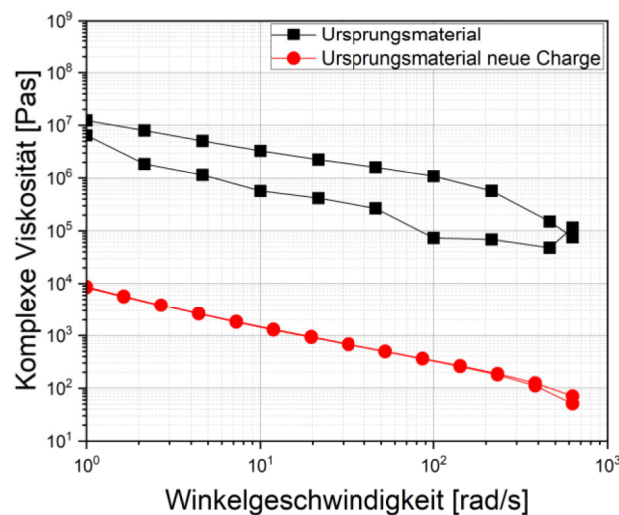


Abbildung 22: Vergleich alte und neue Messkurve des Ursprungsmaterials mittels Platte-Platte-Rheometer (oszillierend)

Mögliche Ursachen für den veränderten Viskositätsverlauf können Messfehler, Chargenschwankungen oder ein spontanes Auftreten des Phänomens durch Inhomogenität des Materials sein. Trotz des veränderten Viskositätsverlaufs des Ursprungsmaterials wurden die geplanten Arbeiten weiter fortgesetzt, um die Ursache für den bekannten Unterschied von Simulation zu Experiment von TPE-Materialien zu erforschen.

#### d) Härteprüfung

In nachfolgender Abbildung 23 sind die Ergebnisse der Härteprüfung dargestellt.

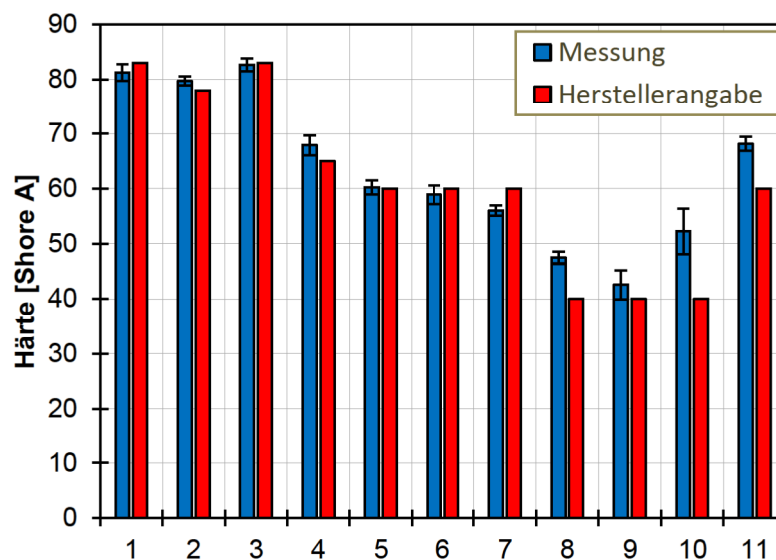


Abbildung 23: Härteprüfung an den TPS-Compounds

Bei den Proben 1-3 handelt es sich um die Compounds, die bei der höchsten Härtestufe im Projekt ausgelegt wurden. Sie sollten eine Shorehärte von 80 aufweisen. Zwischen den 3 Compounds variiert der PP- und Ölgehalt. Probe 4-7 und 11 sind die Compounds auf dem mittleren gewählten Härteniveau von ca. 60 Shore A. Die Proben 8-10 sollten die geringste Härte im Probenumfang aufweisen, 40 Shore A. Die Messung der Härte hat gezeigt, dass die Herstellerangaben im Wesentlichen mit den vor Ort gemessenen Härten

übereinstimmen, lediglich die Compounds 8-11 zeigen leichte Unterschiede zum Sollwert, dies wurde im Folgenden berücksichtigt. Der Grund liegt hierbei darin, dass das Eigenschaftsprofil eng festgelegt wurde und jeder Hersteller so gut wie möglich versucht hat, die Vorgaben zu erfüllen, was nicht immer zu 100% möglich war, da hier industriell relevante Compounds untersucht werden sollten.

### e) Reibwertmessungen

Des Weiteren sind nachfolgend die Ergebnisse der Reibwertuntersuchungen abgebildet.

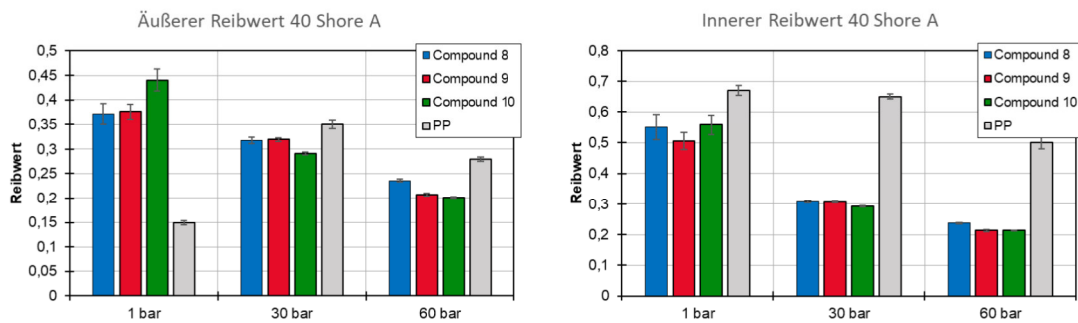


Abbildung 24: Reibwertprüfung an den TPS-Compounds mit 40 Shore A

Es zeigt sich bei niedrigen Drücken ein vergleichbarer innerer Reibwert (Reibung zwischen Granulatkörnern) von TPS und PP, bei hohen Drücken ein vergleichbarer äußerer Reibwert (Reibung zwischen Granulat und Maschine). Eine Abhängigkeit vom PP-Gehalt ist nicht erkennbar (vgl. Abbildung 24).

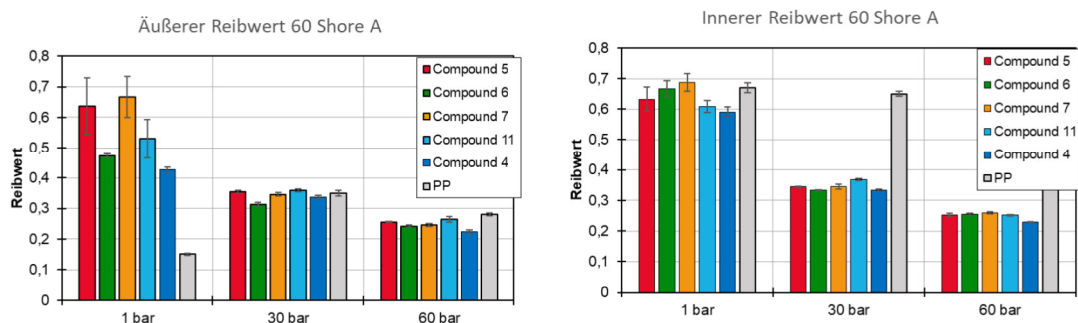


Abbildung 25: Reibwertprüfung an den TPS-Compounds mit 60 Shore A

Auch bei der höheren Shore Härte von 60 zeigt sich bei niedrigen Drücken ein vergleichbarer innerer Reibwert von TPS und PP, bei hohen Drücken ein vergleichbarer äußerer Reibwert (vgl. Abbildung 25). Bei höheren Drücken ist kaum noch ein messbarer Unterschied zwischen den TPS-Compounds festzustellen. Bei geringeren Drücken sind zwar Unterschiede erkennbar, diese liegen jedoch größtenteils im Bereich der Messstreuung.

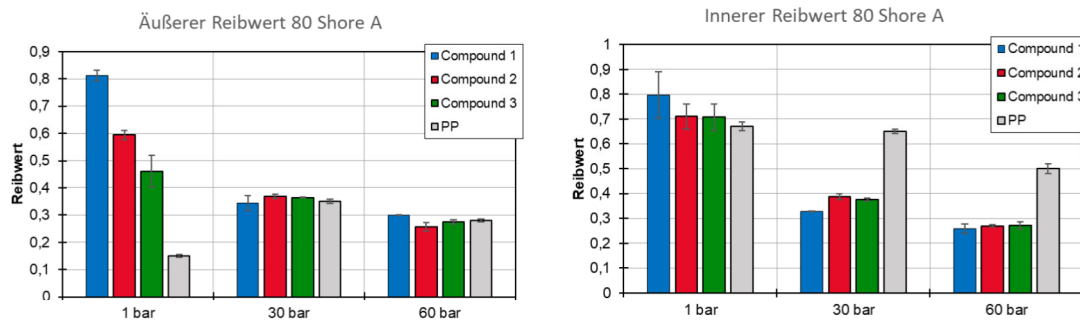


Abbildung 26: Reibwertprüfung an den TPS-Compounds mit 80 Shore A

Bei der höchsten untersuchten Härte von 80 Shore A zeigt sich ebenso bei niedrigen Drücken ein vergleichbarer innerer Reibwert von TPS und PP, bei hohen Drücken ein vergleichbarer äußerer Reibwert (vgl. Abbildung 26). Auch hier ist bei höheren Drücken kaum noch ein messbarer Unterschied zwischen den TPS-Compounds festzustellen. Bei geringeren Drücken sind zwar Unterschiede erkennbar, dieser kann jedoch keinem Variationsparameter eindeutig zugewiesen werden.

Bei steigender Härte steigt auch der Reibwert. Bei geringen Drücken in der Untersuchung sind die Abweichungen zwischen den Compounds größer, hier liegen jedoch auch größere Standardabweichungen vor. Bei Erhöhung des Drucks zeigen die Compounds mit vergleichbaren Härtegraden auch vergleichbare Reibwerte. Werden die korrekten Reibwerte für die Aufschmelzesimulation verwendet, sind keine Abweichungen zu erwarten.

#### f) Weitere Prüfungen zur Erstellung von Datensätzen

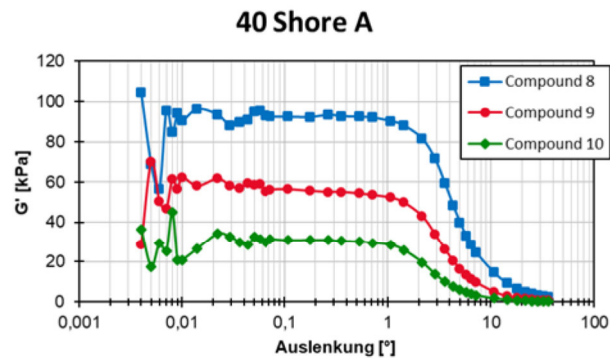
Um in nachfolgenden Arbeitspaketen Materialdatensätze zur Simulation erstellen zu können, mussten neben den hier bereits dargestellten Prüfmethoden weitere angewandt werden, um die Materialien zu charakterisieren. Zur Erstellung der Datensätze wurden Wärmeleitfähigkeit,  $p_vT$  und spezifische Wärmekapazität gemessen. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden hier nicht ausführlich abgebildet, da diese nicht einzeln analysiert wurden, sondern lediglich der Erstellung von Datensätzen dienen.

## 5.2 Scherversuche

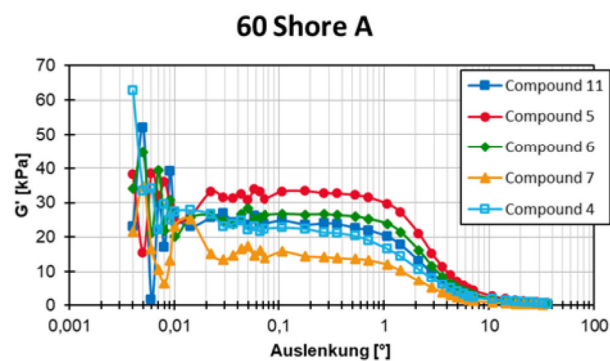
### a) RPA

Am RPA wurden zunächst die Amplituden Sweeps mit den 11 Compounds durchgeführt, um die linearen Bereiche zu detektieren, in denen anschließend die Frequenz Sweeps durchgeführt wurden. Diese sind nachfolgend in Abbildung 27 dargestellt.

a)



b)



c)

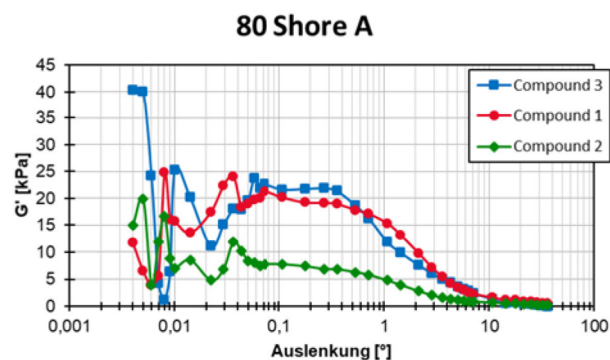


Abbildung 27: Amplituden Sweeps an den TPS-Compounds mit a) 40 Shore A b) 60 Shore A und c) 80 Shore A

Unabhängig von der Härte der Compounds kann bei allen Proben eine starke Schwankung unterhalb von  $0,01^\circ$  Auslenkung beobachtet werden. Hierbei handelt es sich um den Bereich, den der Sensor im RPA nicht fein genug auflösen kann, um eine sichere Aussage zur elastischen Viskosität zu erhalten. Darauf folgt ein linearer Bereich, in dem sich die Auslenkung nicht auf die elastische Viskosität auswirkt, gefolgt von dem Bereich der Strukturviskosität. Die Frequenz Sweeps sollten bei einer Auslenkung am Ende des linearen Bereichs durchgeführt werden. Da die Proben untereinander vergleichbar bleiben sollten, wurde die Auslenkung von  $0,2^\circ$  als Wert für die weiteren Untersuchungen festgelegt, da Compound 2 ab hier kein lineares Verhalten mehr zeigt.

Im Anschluss wurde an einem Material eine Reproduzierbarkeitsanalyse der Frequenz Sweeps durchgeführt. Wie nachfolgend abgebildet (vgl. Abbildung 28), zeigte sich bei Wiederholung desselben Ablaufs an gleichem Probenmaterial, dass es im Bereich geringer Frequenzen zu großer Streuung der Messwert kommt.

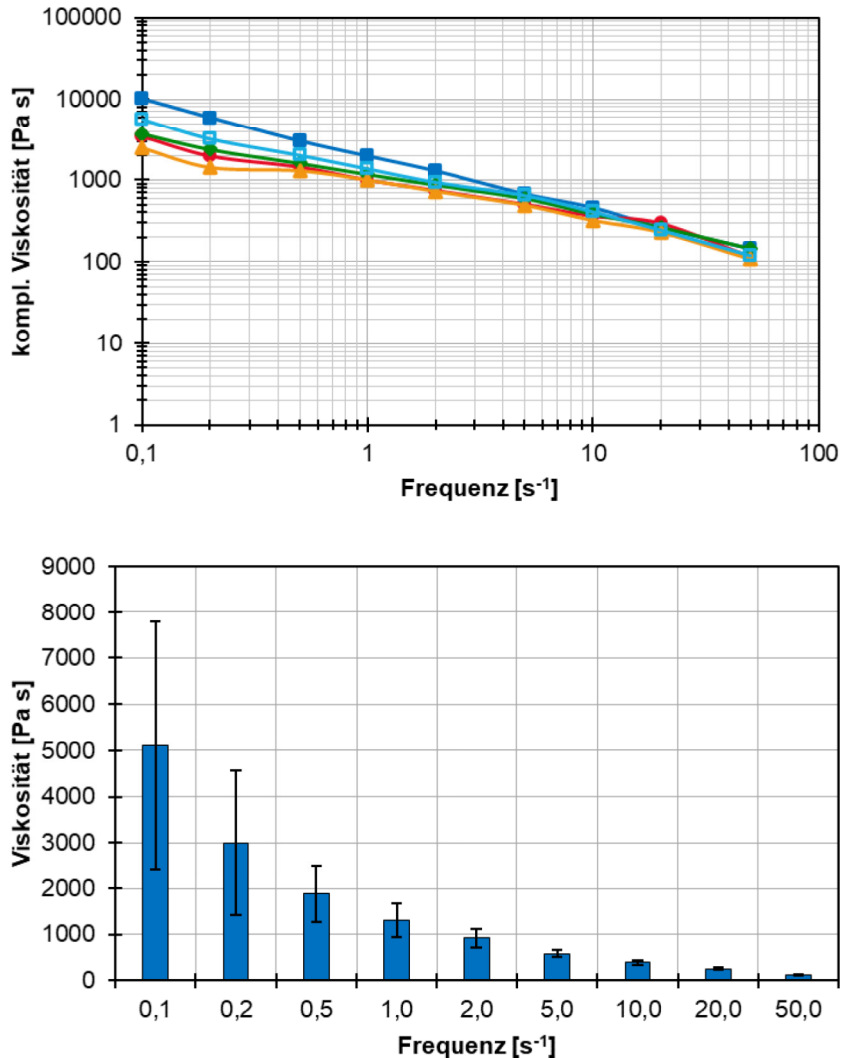


Abbildung 28: Reproduzierbarkeit der Frequenz Sweeps und Standardabweichung an den einzelnen Messpunkten

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde gemeinsam mit dem projektbegleitenden Ausschuss im 2. Ausschusstreffen beschlossen, das RPA als Prüfgerät nicht weiter zu berücksichtigen. Als Ausgleich wurden die Untersuchungen am Scherprüfstand statt an fünf an allen elf Compounds durchgeführt und die Untersuchungen zum elastischen und viskosen Anteil der Viskosität anhand der Patte-Platte-Rheometer-Messungen durchgeführt.

### b) Scherprüfstand

Im Folgenden abgebildet sind die Drehmomentverläufe, die am Scherprüfstand über drei Minuten Aufschmelzdauer und zehn Minuten Belastungsdauer bei fünf Schergeschwindigkeiten für die 11 Compounds aufgezeichnet wurden.

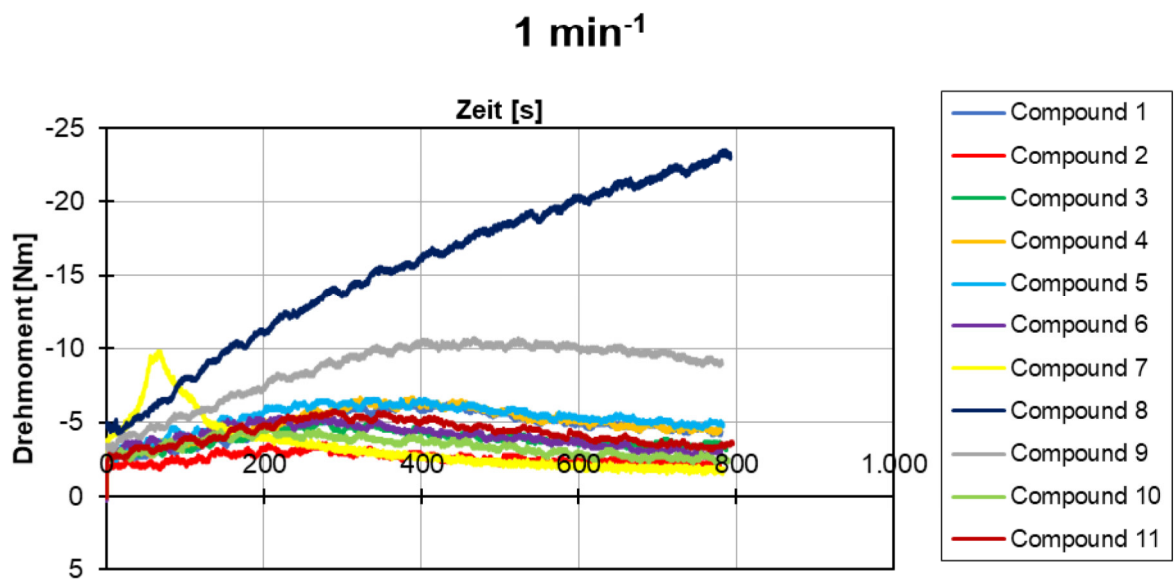


Abbildung 29: Drehmomentverläufe während der Scheruntersuchung bei 1 min<sup>-1</sup>

Abbildung 29 zeigt den zeitlichen Verlauf der Drehmomentuntersuchung bei 1 min<sup>-1</sup> am Scherprüfstand. Dabei wurde die Probe die ersten 180 s erwärmt und bei 1 min<sup>-1</sup> rotiert, um ein homogenes Aufschmelzen zu gewährleisten. Im Anschluss wurde die vorgegebene Drehzahl gewählt und die Probe über 10 Minuten konstant geschert, während das Drehmoment weiter aufgezeichnet wurde. Die auffälligste Probe in dieser Untersuchung stellt Compound 8 dar, da hier das Drehmoment über den Zeitraum der Untersuchung stetig steigt. Von klassischen Thermoplasten wie Polypropylen oder Polystyrol ist das Abfallen der Kurve aufgrund von Kettenlängenabbau bekannt. Ein Anstieg könnte demnach auf Vernetzungsreaktionen schließen lassen. Nach der Besprechung im abschließenden projektbegleitenden Ausschusstreffen könnte es sich hierbei auch um unvollständig aufgeschmolzenes Material handeln, da die Scherrate sehr gering gewählt wurde. Dies konnte auch bei den Platte-Platte-Messungen seitens SKZ bei Compound 8 festgestellt werden. Hierbei musste im Vergleich zu den anderen Compounds eine höhere Messtemperatur eingestellt werden, um dieses Compound messen zu können.

Anhand des Diagramms in Abbildung 30 lässt sich der Umschaltzeitpunkt von der geringen Drehzahl zum Aufschmelzen zur höheren Drehzahl bei Belastung nach 180 s erkennen. Das Drehmoment steigt schlagartig an, durch die Scherverdünnung des Materials sinkt der Verlauf im Anschluss jedoch wieder ab.

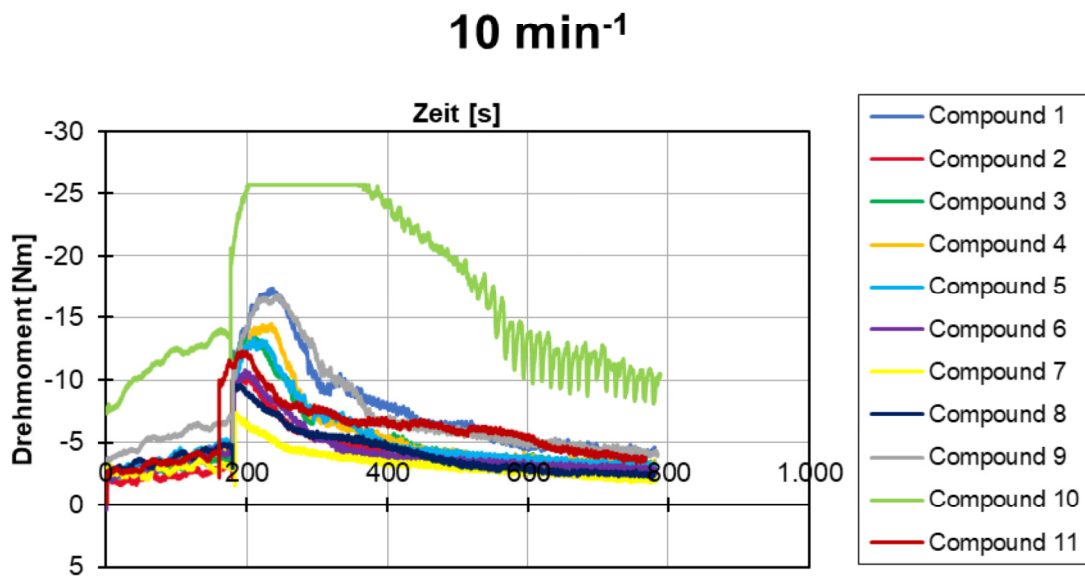


Abbildung 30: Drehmomentverläufe während der Scheruntersuchung bei 10 min<sup>-1</sup>

Im Verlauf der Untersuchung erwies sich lediglich die Probe von Compound 10 als auffällig, da diese jedoch bei allen Drehzahlen auffällig war, wurden andere Probenpunkte für die Untersuchung mittels GPC gewählt.

Im Vergleich der bei 20 min<sup>-1</sup> gescherten Proben weist erneut Compound 10 die größte Auffälligkeit auf, jedoch auch Compound 3 zeigt am Ende der Untersuchung ein deutlich höheres Drehmoment als die weiteren Proben, wie Abbildung 31 zeigt.

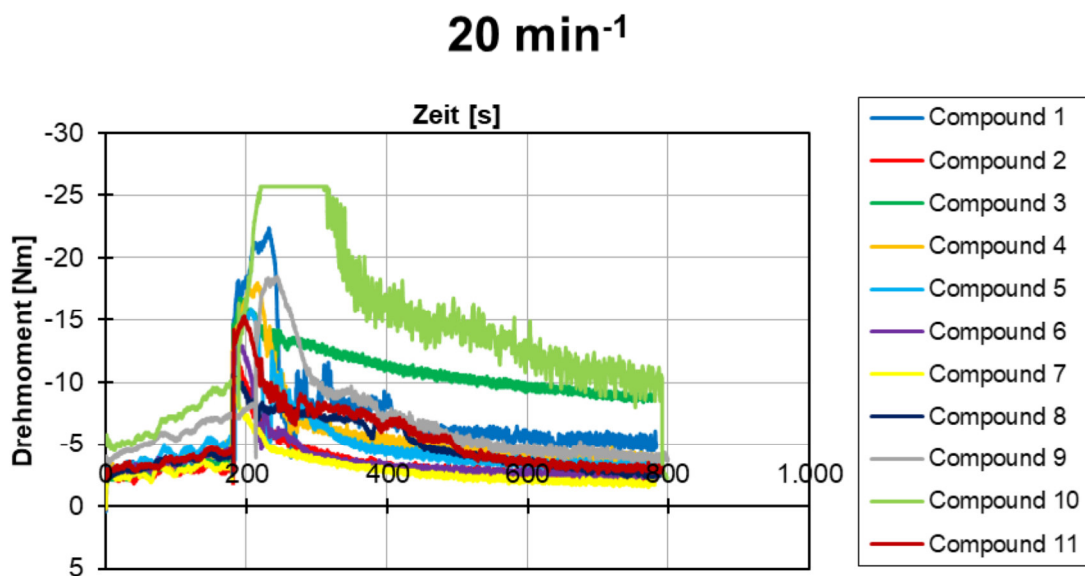


Abbildung 31: Drehmomentverläufe während der Scheruntersuchung bei 20 min<sup>-1</sup>

Bei einer Belastung mit 50 min<sup>-1</sup> über 10 Minuten weist nur das Compound 10 ein ggü. dem Rest ein erhöhtes Drehmoment auf, wie in Abbildung 32 zu sehen.

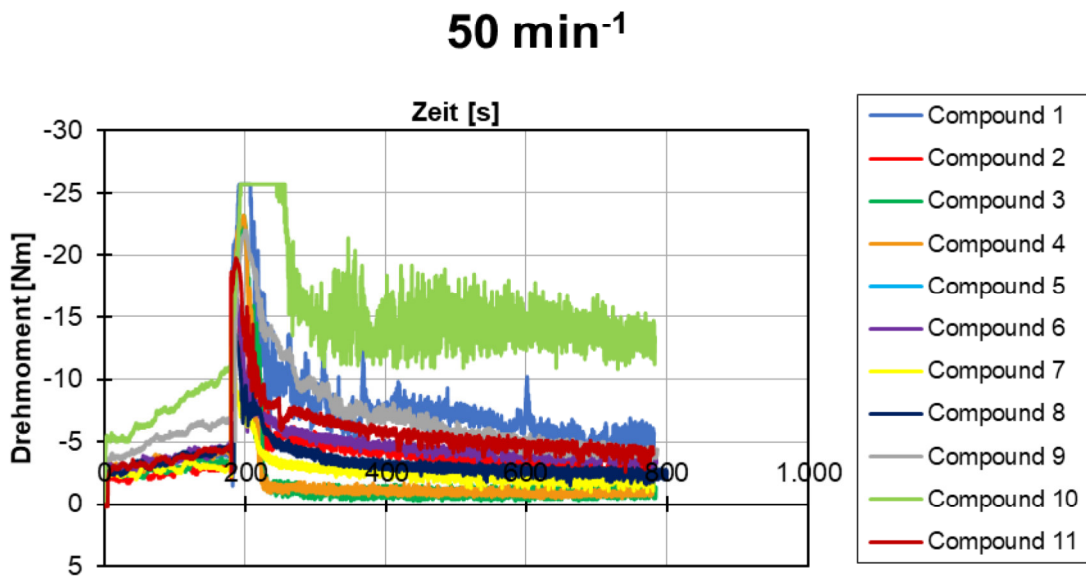


Abbildung 32: Drehmomentverläufe während der Scheruntersuchung bei 50 min<sup>-1</sup>

Bei einer Vorscherung von 100 min<sup>-1</sup>, dargestellt in Abbildung 33, zeigt erneut Compound 10 das auffälligste Verhalten. Über den Zeitraum von ca. 5 Minuten ist das Drehmoment deutlich höher als bei den weiteren Proben, sinkt jedoch über die verbleibenden 5 Minuten auf das Niveau der restlichen Proben ab.

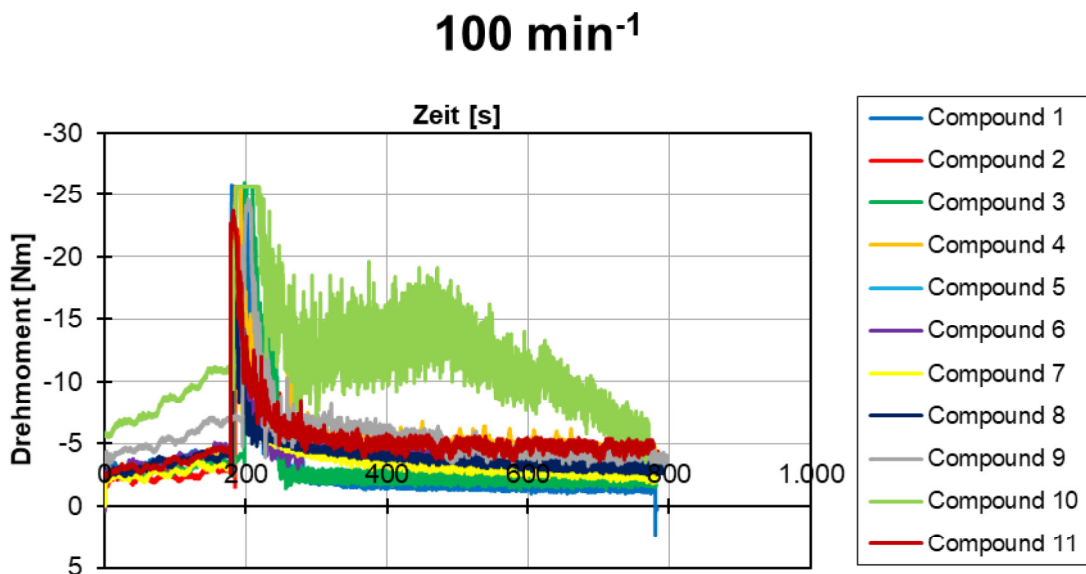


Abbildung 33: Drehmomentverläufe während der Scheruntersuchung bei 100 min<sup>-1</sup>

Für die Untersuchung der Molmassenverteilung mittels GPC wurden die Proben aus Tabelle 6 gewählt. Diese zeigten gegenüber den restlichen Proben ein auffälliges Verhalten, sodass hier geprüft wurde, inwiefern dies auf einen Molmassenabbau oder eine Nachvernetzung schließen lässt, indem die Molmassenverteilung sich gegenüber der Ausgangsprobe verändern würde.

Tabelle 6: Ausgewählte Proben für die GPC-Untersuchungen

Unbelastet	Belastet
Compound 3	20 min <sup>-1</sup>
Compound 6	1 min <sup>-1</sup>
Compound 8	1 min <sup>-1</sup>
Compound 10	1 min <sup>-1</sup> ; 50 min <sup>-1</sup> ; 100 min <sup>-1</sup>

Aus den Ergebnissen der Scheruntersuchung lässt sich noch keine Vorhersage treffen, welche Materialeigenschaft oder Prozesseinstellung das Vernetzen oder den Kettenlängenabbau in welchem Ausmaß beeinflussen.

### c) GPC

Mithilfe der GPC-Analysen wird untersucht, welche Molmasse die Moleküle in den Proben aufweisen, wodurch Vernetzungen oder Kettenlängenreduzierungen gezeigt werden können. Als auffällig wurde zunächst bei Compound 3 die Probe mit einer Scherbelastung von 20 min<sup>-1</sup> erkannt. Diese zeigt gegenüber den restlichen Proben keinen Abfall im Drehmomentverlauf. Hier wurde die These aufgestellt, dass die Probe im Prozess eine Vernetzung oder eine Verlängerung der Kettenlänge durchlaufen hat, wodurch die Viskosität steigt. Die GPC-Analyse der belasteten Probe und der Vergleichsprobe an unbelastetem Material stärkt diese Vermutung nicht, wie Abbildung 34 zeigt.

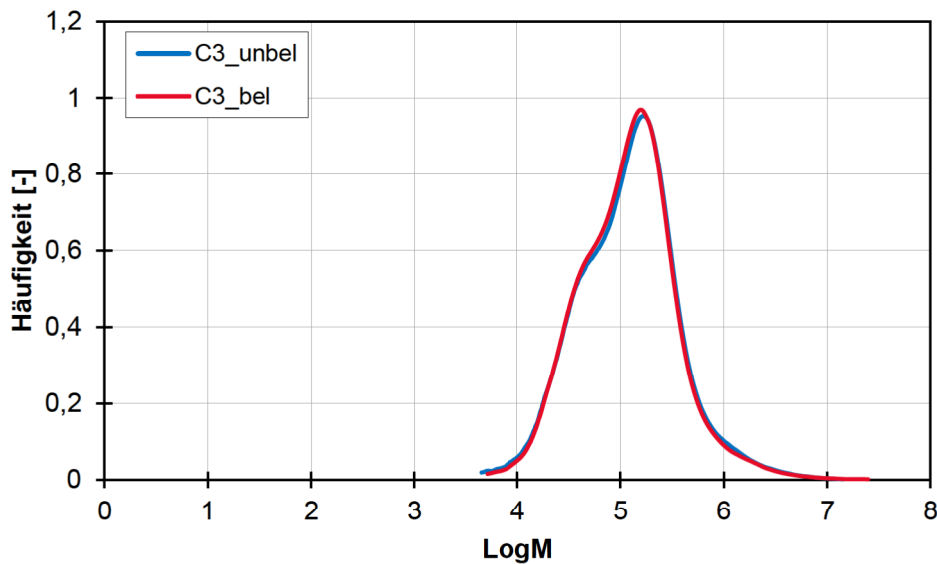


Abbildung 34: GPC-Analyse der Molmassenverteilung von unbelastetem und vorgeschertem Compound 3

Die beiden Kurven der Molmassenverteilung liegen nahezu deckungsgleich, somit ist weder von einer Vernetzung noch von einem Kettenlängenabbau auszugehen.

Bei genauer Betrachtung der Drehmomentverläufe von Compound 6 am Scherprüfstand zeigt sich eine weniger stark absinkende Kurve im Vergleich zu den Weiteren. Auch diese wurde mittels GPC auf ihre Molmassenverteilung untersucht, wie Abbildung 35 zeigt.

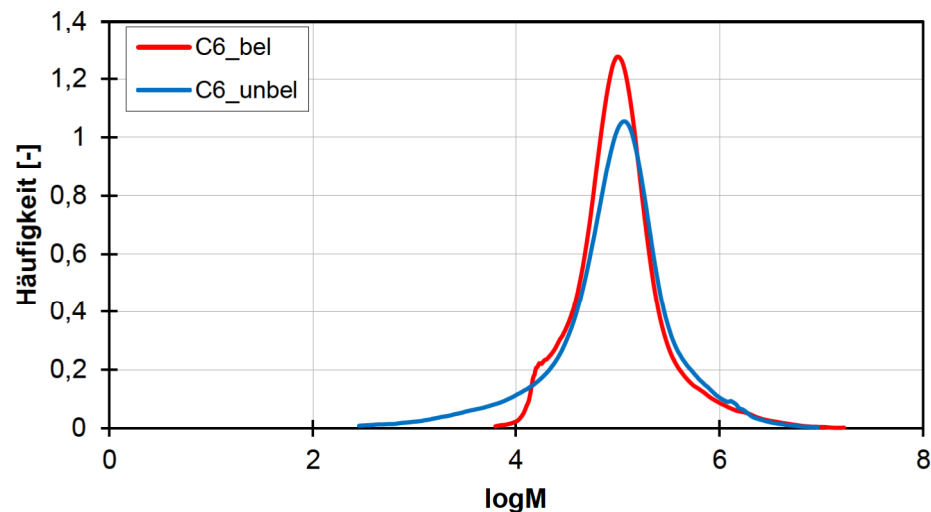


Abbildung 35: GPC-Analyse der Molmassenverteilung von unbelastetem und vorgeschertem Compound 6

Hier zeigt sich eine Verschiebung der Molmassenverteilung zu niedrigeren Molmassen im Peak, jedoch zu einem geringeren Anteil an besonders kleinen Molekülen durch die Verarbeitung. Hier kann eine Vernetzungsreaktion vermutet werden. Es könnte also eine Kombination von Abbau besonders langer Ketten und Vernetzung besonders kurzer Ketten vorliegen. Der Zusammenhang zur auffälligen Kurve am Scherprüfstand kann nicht abschließend geklärt werden.

Compound 8 zeigte in den Untersuchungen am Scherprüfstand bei geringer Schergeschwindigkeit eine stetig steigende Drehmomentkurve an. Die Probe wurde anschließend mittels GPC untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 36 zu sehen.

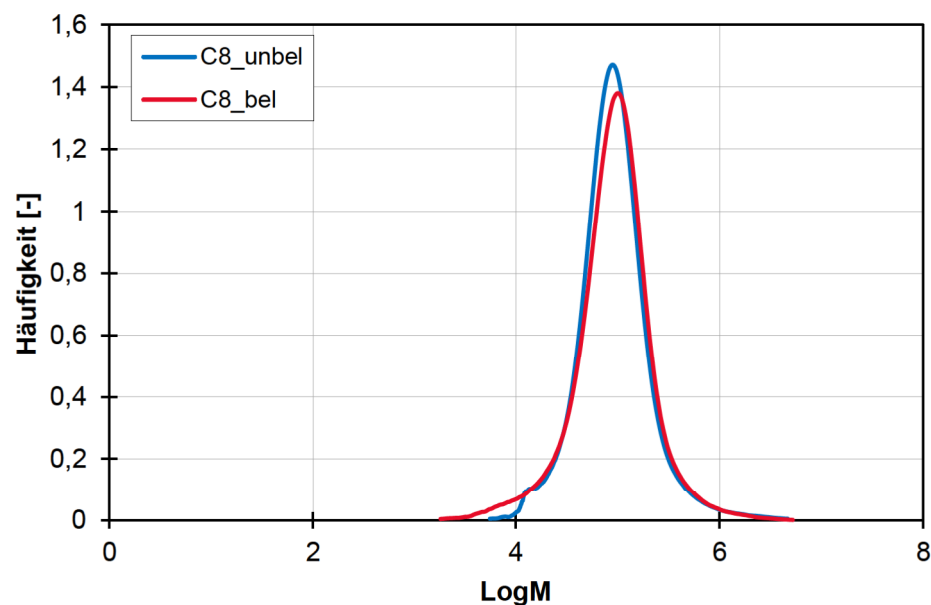


Abbildung 36: GPC-Analyse der Molmassenverteilung von unbelastetem und vorgeschertem Compound 8

Bei Betrachtung der Molmassenverteilung von Compound 8 vor und nach der Scherbelastung zeigt sich eine Erhöhung der Molmasse. Dies deutet auf einen Aufbau der Kettenlänge oder eine Vernetzungsreaktion hin.

Zusätzlich wurden an Compound 10 drei belastete und die unbelastete Probe untersucht. Auffällig in den Scheruntersuchungen waren die Proben, die bei 50 und 100  $\text{min}^{-1}$  geschert wurden. Die Probe bei 1  $\text{min}^{-1}$  wurde hinzugezogen, da sie keinen auffälligen Verlauf zeigt. Somit kann der Einfluss der Temperatur von dem der Scherung unterschieden werden.

Im Fall der 50  $\text{min}^{-1}$ -Probe zeigt der Drehmomentverlauf starkes Rauschen, jedoch auch ein durchschnittlich höheres Drehmoment als die vergleichbaren Proben. Dies bestätigt sich durch die GPC-Analyse in Abbildung 37.

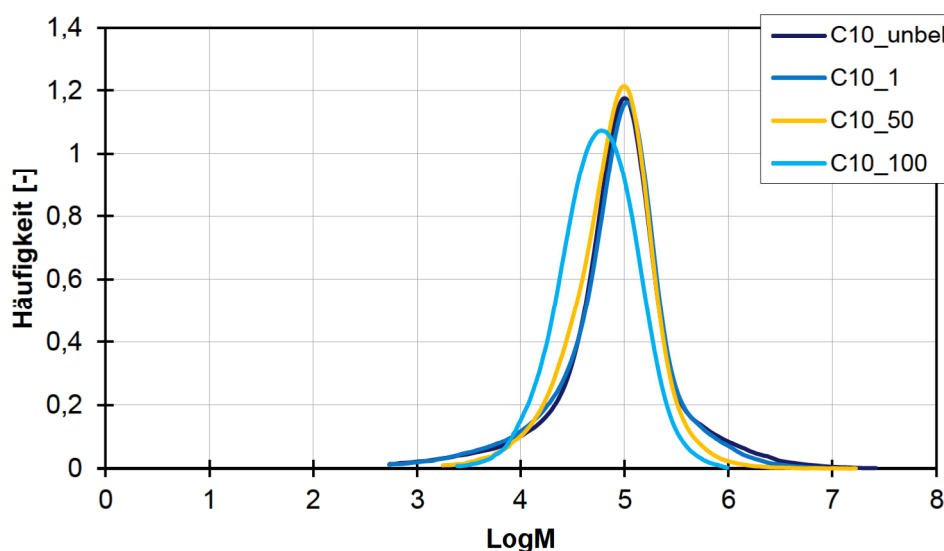


Abbildung 37: GPC-Analyse der Molmassenverteilung von unbelastetem und vorgeschertem Compound 10 bei unterschiedlichen Scherbelastungen

Gegenüber der Vergleichsprobe hat sich im Fall der Vorscherung bei 50  $\text{min}^{-1}$  die Molmassenverteilung zu höheren Molmassen verschoben. Dem gegenüber zeigt der Drehmomentverlauf bei 100  $\text{min}^{-1}$  zunächst ein höheres Drehmoment, jedoch zum Ende der Untersuchung ein Absinken. Die GPC-Probe, die nach der Belastung entnommen wurde, zeigt einen Molmassenabbau, der damit korreliert.

Zum Vergleich wurde eine Probe mit 1  $\text{min}^{-1}$  Scherbelastung untersucht, die einen im Vergleich mit den anderen Proben unauffällig ist und eine leicht sinkende Drehmomentkurve zeigt. Somit kann die Temperatur als Einfluss auf die Molmasse ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Verläufe der Scheruntersuchung und der Molmassenverteilungen korrelieren. Bei steigenden Drehmomentverläufen liegt auch ein Aufbau der Molmasse vor, bei sinkenden Verläufen in der Untersuchung am Scherprüfstand liegt eine verringerte Molmasse vor. Das Auftreten dieser Effekte lässt sich jedoch weder auf Verarbeitungsparameter noch auf Materialeigenschaften zurückführen. Die Effekte treten bei unterschiedlichen Compounds bei verschiedenen Belastungen auf und bei anderen Belastungen treten keine Auffälligkeiten auf. Zudem sind die Änderungen der

Molmassenverteilung nur minimal, sodass nahezu ausgeschlossen wird, dass dieser Effekt ausschlaggebend für die Unterschiede zwischen Simulation und Experiment sind.

#### d) Speicher- und Verlustmodul

Die am Platte-Platte-Rheometer (oszillierend) aufgezeichneten Viskositätskurven vor und nach der Belastung werden nachfolgend vergleichend übereinandergelegt. In Abbildung 38 sind die Kurven für die Untersuchung von Compound 8 beispielhaft abgebildet.

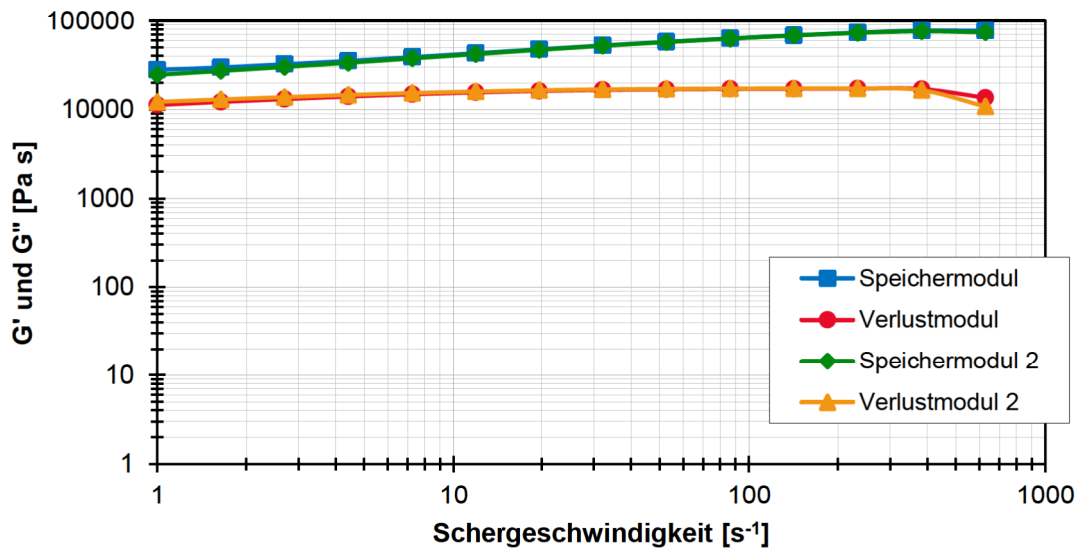


Abbildung 38: Platte-Platte-Rheometer-Messung (oszillierend) des Speicher- und Verlustmoduls von Compound 8

Die blaue Kurve zeigt den Speichermodul für die erste Belastungsphase, die grüne Kurve für die zweite Belastungsphase. Beide Kurven liegen nahezu deckungsgleich, sodass hier davon ausgegangen werden kann, dass durch die anhaltende Scherung der Probe keine Schädigung und kein Materialabbau stattgefunden hat. Das Gleiche zeigt sich für die viskosen Anteile, repräsentiert durch die rote Kurve mit dem Verlustmodul vor der Belastung und die gelbe Kurve nach der anhaltenden Belastung.

Nachfolgend ist das Diagramm für Compound 4 abgebildet, bei dem ebenfalls gezeigt werden konnte, dass sich durch die Belastung weder Speicher- noch Verlustmodul verändern. Bei hohen Schergeschwindigkeiten könnten Messungenauigkeiten aufgetreten sein, worauf der schwankende Verlauf hindeutet. Auch für die weiteren Compounds konnte dies nachgewiesen werden.

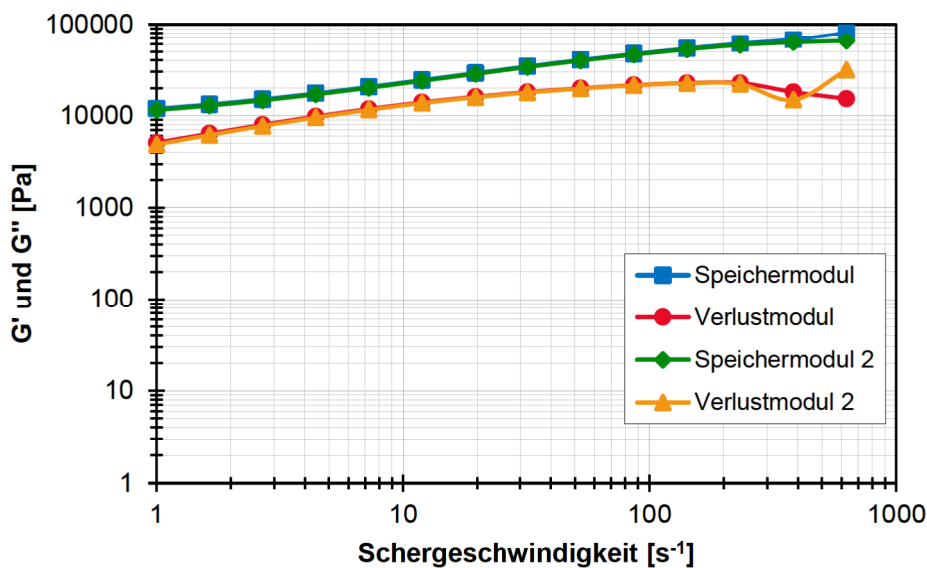


Abbildung 39: Platte-Platte-Rheometer-Messung (oszillierend) des Speicher- und Verlustmoduls von Compound 4

Zusammenfassend kann durch die Ergebnisse von den GPC-Analysen und den weiteren Messungen folgende Schlussfolgerung getroffen werden: Durch die dauerhafte Scherung am Scherprüfstand konnte bei einzelnen Proben eine Viskositätsänderung beobachtet werden, die sich durch die GPC-Untersuchung als Auf- bzw. Abbaureaktion darstellen ließ. Die meisten Proben zeigen ein stark ansteigendes Drehmoment, das auf Grund von möglicher viskoelastischer Relaxation kontinuierlich abnimmt. Dieser viskoelastischer Effekt kann bei Viskositätsmessungen mit limitierter Materialmenge und stufenweise variierten Schergeschwindigkeiten - wie sie im HKR durchgeführt werden - zu Problemen führen. Ist die Messzeit nicht ausreichend lang, könnten zu hohe Viskositäten gemessen werden. Zudem kommt es zu starken Schwankungen im Drehmomentverlauf. Bei den Abweichungen im Drehmomentverlauf handelt es sich jedoch zum einen um plötzlich auftretende Phänomene, die keiner Regel zu folgen scheinen, zum andern wurden die Proben deutlich länger der Scherung ausgesetzt, als dies im Extruder oder der Spritzgießmaschine der Fall ist, um einen möglichst starken Effekt zu erzielen. Am RPA konnten aufgrund der extremen Messstreuung keine Untersuchungen durchgeführt werden. Diese wurden durch Untersuchungen am Platte-Platte-Rheometer (oszillierend) ersetzt, wobei sich gezeigt hat, dass weder die elastischen noch die viskosen Anteile der Viskosität der Compounds durch die Scherung verändert werden.

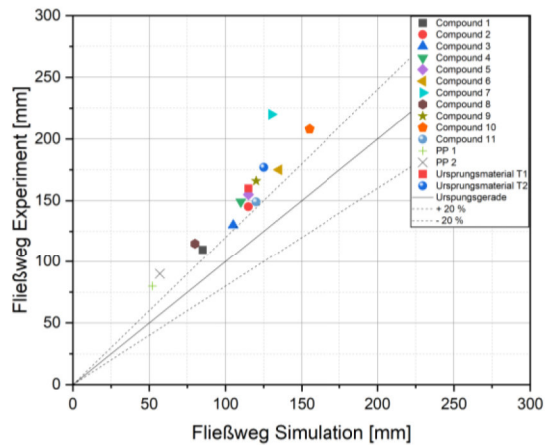
### 5.3 Überprüfung der Schmelzequalität im Spritzgießprozess und Demonstration der Einsatzpotenziale

Wie bereits in Kapitel 4.3 erläutert wurden die Spritzgießuntersuchungen in Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss vorgezogen, um herauszufinden, bei welchen Compounds die Simulationsergebnisse besonders weit von der Realität im Experiment abweichen. Nachfolgend sollte dann mithilfe der erlangten Ergebnisse und Erkenntnisse die Auswahl der Compounds für die weiteren Untersuchungen erfolgen.

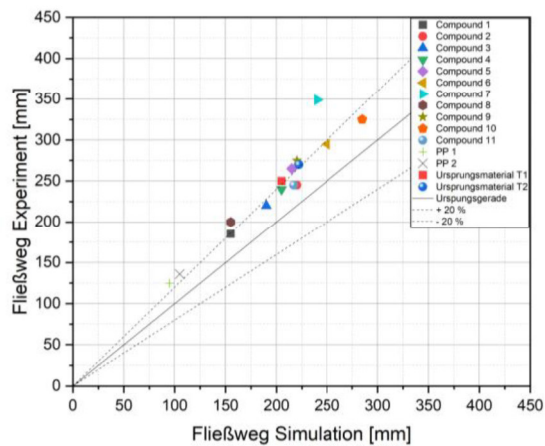
---

Die Ergebnisse der Spritzgießuntersuchungen und Simulationen in MoldFlow® in Bezug auf den Fließweg sind nachfolgend dargestellt. Die Ergebnisse wurden im Hinblick auf die Materialeigenschaften miteinander verglichen. Die gestrichelten Linien zeigen eine Abweichung von + 20 % bzw. – 20 % von simulierten zum experimentellen Wert.

a)



b)



c)

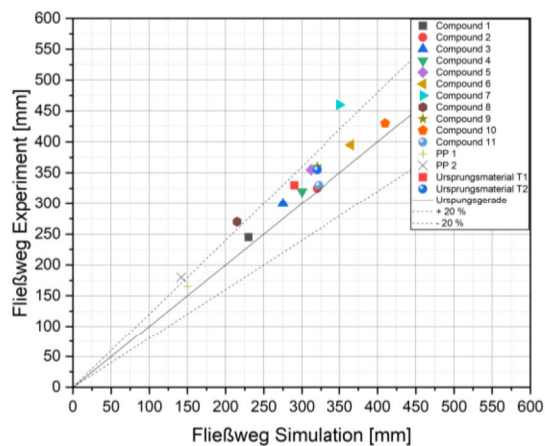


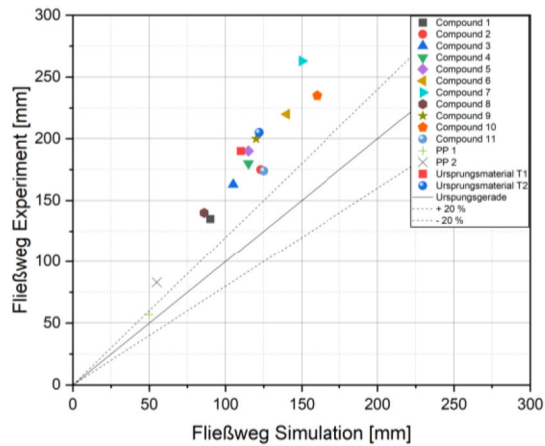
Abbildung 40: Gegenüberstellung der Simulationsdaten mit den experimentellen Ergebnissen im Spritzguss bei  $40 \text{ cm}^3/\text{s}$  Einspritzgeschwindigkeit und a) 300 bar b) 600 bar c) 900 bar Einspritzdrucklimitierung

Abbildung 40 zeigt die Gegenüberstellung von Simulation und Experiment bei der geringeren Einspritzgeschwindigkeit bei steigenden Drücken. Wie bereits im Antrag beschrieben, ist eine Abweichung von Simulation zu Experiment feststellbar. Dabei wird das Bauteil mehr gefüllt als in der Simulation angegeben. Das heißt, dass der reale Fließweg

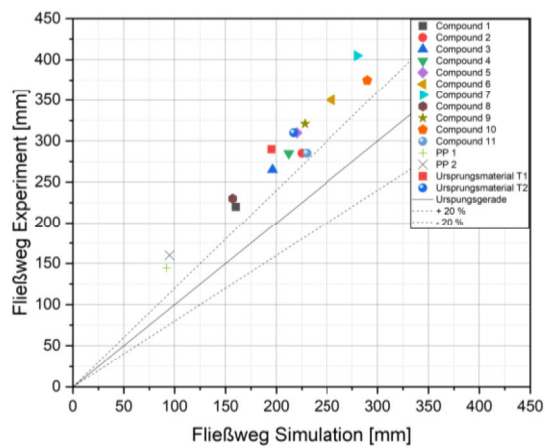
unterschätzt wird. Dieser Effekt ist ebenfalls bei PP feststellbar. Ebenfalls zeigt sich, dass bei zunehmendem Druck die Simulationsgenauigkeit für alle Compounds zunimmt. Während in Abbildung 40 a) noch Abweichungen von mehr als 20 % für alle untersuchten Materialien vorliegen, liegen bei Abbildung 40 c) bis auf Compound 7 und 9 alle Materialien innerhalb des 20 %-Toleranzbandes. Eine mögliche Ursache ist, dass bei höheren maximalen Einspritzdrücken das Erstarrungsverhalten zunehmend wichtiger wird und sich deshalb Viskositätsfehler weniger stark ausprägen.

Ähnlich Beobachtungen konnten bei der höheren Einspritzgeschwindigkeit von 80 cm<sup>3</sup>/s gemacht werden, gezeigt in Abbildung 41.

a)



b)



c)

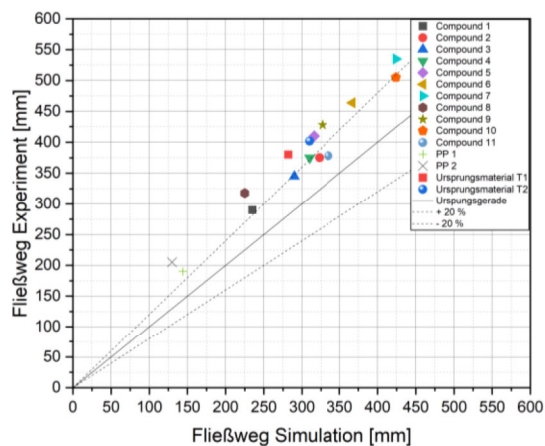


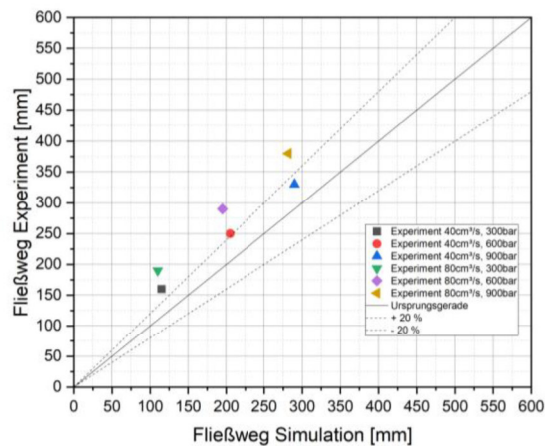
Abbildung 41: Gegenüberstellung der Simulationsdaten mit den experimentellen Ergebnissen im Spritzguss bei  $80 \text{ cm}^3/\text{s}$  Einspritzgeschwindigkeit und a) 300 bar b) 600 bar c) 900 bar Einspritzdrucklimitierung

Auch hier steigt die Simulationsgenauigkeit bei steigendem Druck. Der Effekt ist jedoch weniger stark ausgeprägt als bei der geringeren Einspritzgeschwindigkeit.

Werden die beiden Einspritzgeschwindigkeiten bei gleichem Druck verglichen, zeigt sich eine größere Abweichung der Simulation vom Experiment bei steigender

Einspritzgeschwindigkeit. Dies zeigt sich für alle drei untersuchten Drücke. Aus diesen Ergebnissen wird sowohl eine Abhängigkeit der Simulationsgenauigkeit von der Einspritzgeschwindigkeit bzw. Scherrate und dem Druck geschlussfolgert. Aus dem PP-Gehalt der Compounds ließ sich kein Zusammenhang zur Simulationsgenauigkeit ableiten. Des Weiteren wurde, wie in Abbildung 42 dargestellt, bei dem Ursprungsmaterial (neue Charge) Versuche in Bezug auf den Temperatureinfluss durchgeführt.

a)



b)

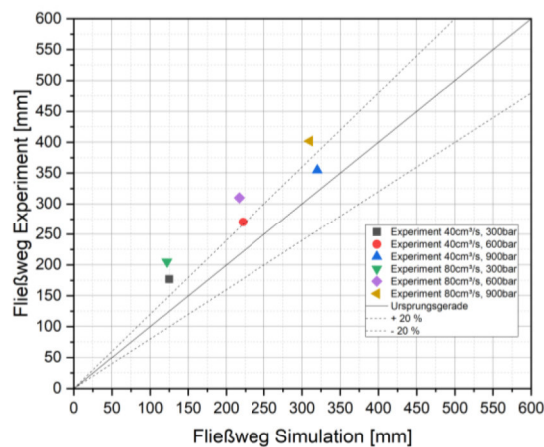


Abbildung 42: Gegenüberstellung der Simulationsdaten mit den experimentellen Ergebnissen im Spritzguss bei unterschiedlichem Druck, Einspritzgeschwindigkeiten und  
a) 200 °C b) 220 °C

Hierbei konnte bei diesem Material kein Temperatureinfluss auf die Simulationsgenauigkeit festgestellt werden.

In den Untersuchungen zeigte Compound 2 durchschnittlich die geringste Abweichung zwischen Experiment und Simulation. Compound 6, 7 und 9 zeigten die größten Differenzen bzw. bilden andere Shore A Härten ab. Diese Compounds wurden für die Untersuchungen in Kapitel 5.4 ausgewählt. Für Untersuchungen in Kapitel 5.5, Kapitel 5.6 und Kapitel 5.9 wurde Compound 2 mit der durchschnittlich geringsten und Compound 7 mit der durchschnittlich höchsten Abweichung zwischen Experiment und Simulation

betrachtet. Die Auswahl der Compounds wurde in Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss getroffen. Aufgrund der erkannten Druckabhängigkeit und der bereits vermuteten Schergeschwindigkeitsabhängigkeit wurden beide Verfahrensparameter in Kapitel 5.8 zur Anpassung der Viskositätsdaten herangezogen.

#### 5.4 Untersuchung der aufsummierten Viskositätsänderung in Schneckenmaschinen

Die Extrusionsversuche zur Bestimmung der Viskosität in Abhängigkeit der Versuchsparameter wurden auf einem Einschneckenextruder und einem Doppelschneckenextruder durchgeführt. In folgenden werden die verschiedenen Extrudertypen separat betrachtet.

##### a) Einschneckenextruder

Innerhalb der Versuche mit dem Einschneckenextruder wurde zwischen 3-Zonen-Schnecke und Barrierschnecke unterschieden. Nachfolgend sind zunächst die Viskositätsergebnisse aus den Versuchen mit der 3-Zonen-Schnecke aufgeführt.

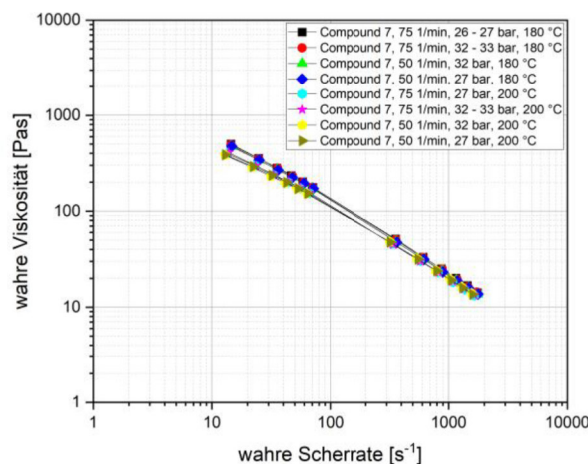


Abbildung 43: Online-Rheometer-Messungen der wahren Viskosität von Compound 7 bei unterschiedlichen Parametereinstellungen (Drehzahl, Durchsatz und Temperatur)

Das Diagramm Abbildung 43 zeigt die Ergebnisse der Viskositätsmessungen mittels Online-Rheometer bei Compound 7. Dargestellt ist die wahre Scherrate in Abhängigkeit der wahren Viskosität. Die Korrektur der Kennwerte mittels Weissenberg-Rabinowitsch-Korrektur erfolgte direkt über das Online-Rheometer.

Diese Versuche zeigten, dass bei Compound 7 bei unterschiedlicher Drehzahl und unterschiedlichem Massedruck in dem dargestellten Messbereich keine signifikante Veränderung der Viskosität erkennbar ist. Dieses Verhalten konnte sowohl bei einer Zylindertemperatur von 180 °C als auch von 200 °C festgestellt werden. Des Weiteren ist bei einer geringeren Temperatur eine Erhöhung der Viskosität vor allem bei niedrigen Scherraten nachweisbar.

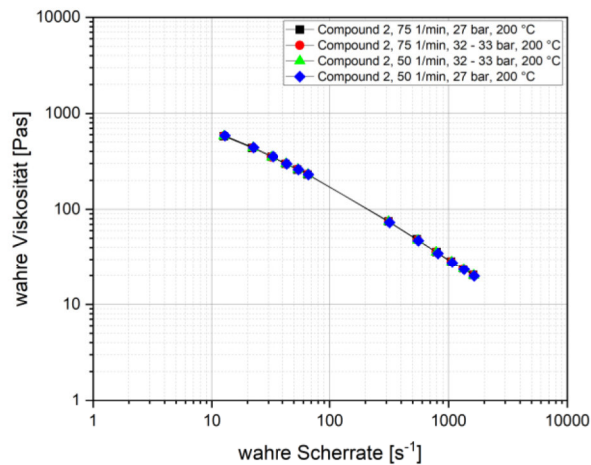


Abbildung 44: Online-Rheometer-Messungen der wahren Viskosität von Compound 2 bei unterschiedlichen Parametereinstellungen (Drehzahl und Durchsatz) mittels der 3-Zonen-Schnecke

Abbildung 44 stellt die Ergebnisse der Viskosität bei der 3-Zonen-Schnecke für Compound 2 dar. Das Diagramm zeigt, dass bei unterschiedlicher Drehzahl und unterschiedlichem Massedruck in dem dargestellten Messbereich keine signifikante Veränderung der Viskosität erkennbar ist. Dies kann auch für die Compounds 6 und 9 festgestellt werden. Diese Diagramme können dem Anhang in Kapitel 9 entnommen werden.

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Barrierschnecke betrachtet. Hierbei wurden die gleichen Einstellparameter wie bei der 3-Zonen-Schnecke gewählt.

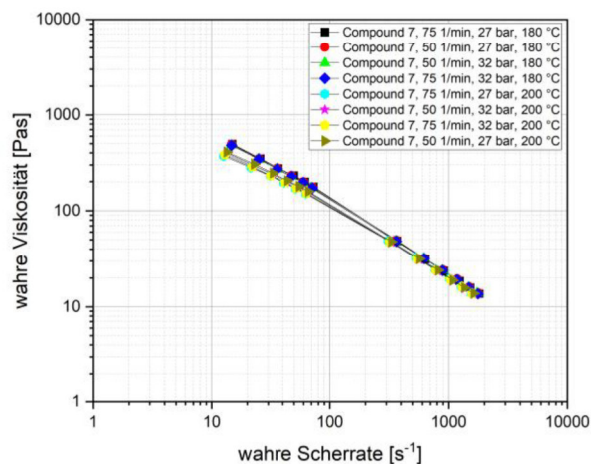


Abbildung 45: Online-Rheometer-Messungen der wahren Viskosität von Compound 7 bei unterschiedlichen Parametereinstellungen (Drehzahl, Durchsatz und Temperatur) mittels der Barrierschnecke

Die Abbildung 45 zeigt die Ergebnisse der Viskosität bei der Barrierschnecke für Compound 7. Wie bereits bei der 3-Zonen-Schnecke kann für dieses Compound keine signifikante Veränderung der Viskosität bei unterschiedlicher Drehzahl und unterschiedlichem Massedruck festgestellt werden. Dieses Verhalten ist ebenfalls bei den

Zylindertemperaturen 180 und 200 °C erkennbar. Bei einer geringeren Temperatur konnte eine Erhöhung der Viskosität vor allem bei niedrigen Scherraten festgestellt werden.

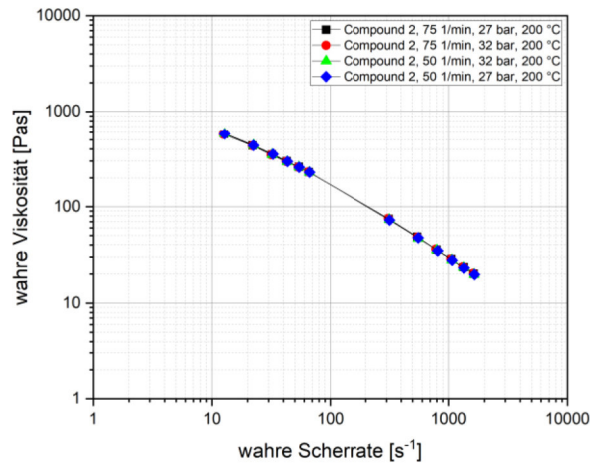


Abbildung 46: Online-Rheometer-Messungen der wahren Viskosität von Compound 2 bei unterschiedlichen Parametereinstellungen (Drehzahl und Durchsatz) mittels der Barrierschnecke

Die Untersuchungen des Compounds 2 zeigen bei der Barrierschnecke ein ähnliches Verhalten wie bei der 3-Zonen-Schnecke. Die Abbildung 46 zeigt, dass bei unterschiedlicher Drehzahl und unterschiedlichem Massedruck in dem dargestellten Messbereich keine signifikante Veränderung der Viskosität erkennbar ist. Die Compounds 6 und 9 zeigen das gleiche Verhalten. Diese Diagramme können dem Anhang in Kapitel 9 entnommen werden.

### b) Doppelschneckenextruder

Nachfolgend sind die Versuche zur Bestimmung der Viskosität bei unterschiedlichen Parametereinstellungen mittels Doppelschneckenextruder dargestellt.

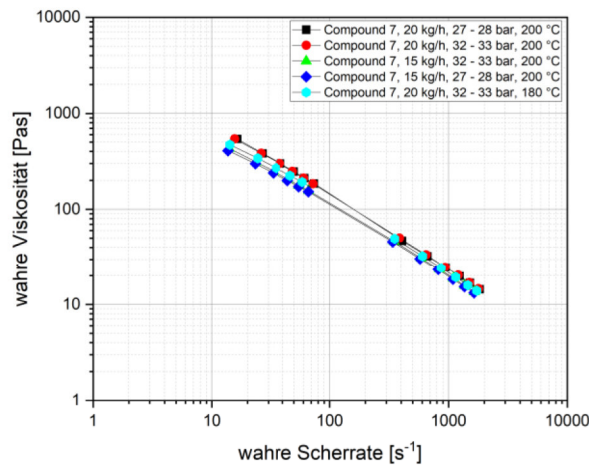


Abbildung 47: Online-Rheometer-Messungen der wahren Viskosität von Compound 7 bei unterschiedlichen Parametereinstellungen (Drehzahl, Durchsatz und Temperatur) mittels Doppelschnecke

Die Abbildung 47 zeigt, dass bei Compound 7 bei geringerem Durchsatz eine geringe Veränderung der Viskosität feststellbar ist. Des Weiteren ist bei einer geringeren Temperatur eine leichte Erniedrigung der Viskosität vor allem bei niedrigen Scherraten nachweisbar. Ursache für diese Schwankungen können stärkere Massedruckschwankungen bei den Versuchspunkten sein. Ebenfalls kann ein Messfehler nicht ausgeschlossen werden.

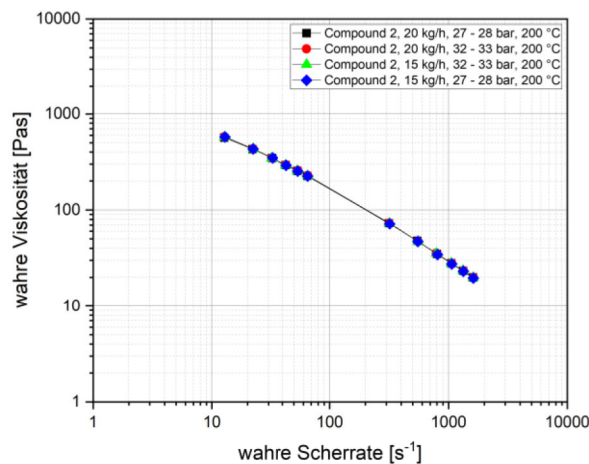


Abbildung 48: Online-Rheometer-Messungen der wahren Viskosität von Compound 2 bei unterschiedlichen Parametereinstellungen (Drehzahl und Durchsatz) mittels Doppelschnecke

In Abbildung 48 sind die Ergebnisse für Compound 2 dargestellt. Es kann gezeigt werden, dass bei unterschiedlicher Drehzahl und unterschiedlichem Massedruck in dem dargestellten Messbereich keine signifikante Veränderung der Viskosität erkennbar ist. Die Compounds 6 und 9 zeigen das gleiche Verhalten. Diese Diagramme können dem Anhang in Kapitel 9 entnommen werden.

Zusammenfassend kann für die Versuche auf dem Einschneckenextruder und den Doppelschneckenextruder keine signifikante Veränderung der Viskosität bei unterschiedlicher Drehzahl und Massedruck für alle getesteten Compounds festgestellt werden. Compound 7 zeigt bei den Doppelschneckenextruderversuche geringe Veränderungen, welche jedoch wahrscheinlich auf Messschwankungen zurückzuführen sind. Eine mögliche Ursache für die nicht signifikanten Veränderungen der Viskosität bei den Extrusionsversuchen könnten die geringeren Drücke im Vergleich zum Spritzgießprozess sein. Während der Druck bei den Extrusionsversuchen bei 26 – 33 bar lag, war er bei den Spritzgießversuchen bei 300 – 900 bar.

Die erlangten Daten der Druck- und Temperaturmessungen werden im Folgenden nicht genauer erläutert, da diese direkt in die Erstellung der Simulation eingeflossen sind.

### 5.5 Untersuchung des Aufschmelzverhaltens

Zur Untersuchung des Aufschmelzverhaltens wurden zwei unterschiedliche Extruderbauarten gewählt, zum einen der Einschneckenextruder, bei dem eine klassische 3-Zonen-Schnecke und eine Barrierschnecke eingesetzt wurde, zum anderen ein Doppelschneckenextruder, bei dem die Aufschmelzzone einstufig und zweistufig ausgelegt wurde. Zusätzlich wurde die Drehzahl variiert, woraus sich auch variierende Versuchspunkte ergaben. Die Kunststoffe wurden als Dryblend mit Ruß vermischt und im stationären Prozess wurde der Extruder schlagartig gestoppt, um Dead-Stop-Untersuchungen durchzuführen. Der erstarrte Kunststoff wurde von den Schnecken abgewickelt und in gleichmäßigen Abständen wurden Querschnitte durch den Kanal gefertigt, die nachfolgend begutachtet werden.

Abbildung 49 zeigt beispielhaft einen Querschnitt durch den Kanal mit erkennbarem Feststoffbett auf der linken Seite und Schmelzpool auf der rechten Seite.

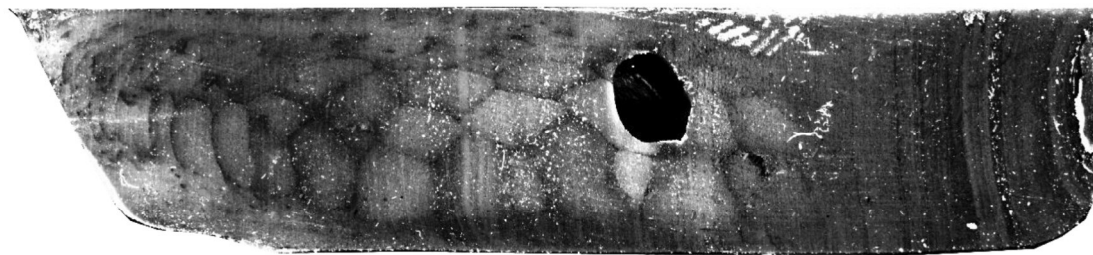


Abbildung 49: Querschnitt eines Probekörpers aus TPE und Ruß unter Verwendung einer 3-Zonenschnecke am Einschneckenextruder

In Abbildung 50 sind die Querschnitte durch den Kanal entlang der Schnecke am Beispiel eines Versuchspunkts dargestellt. Im Abstand von 45 mm wurde ein Schnitt durch den Kanal gefertigt, der es ermöglicht den Aufschmelzprozess zu bewerten.

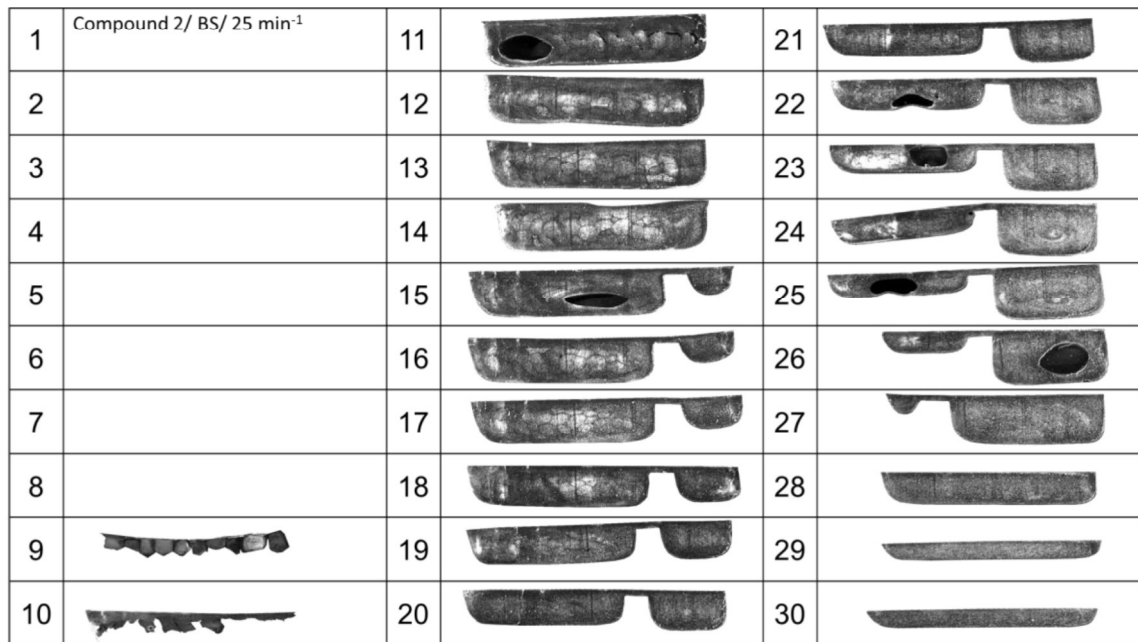


Abbildung 50: Beispielhafte Darstellung des experimentellen Aufschmelzverlaufs am Einschneckenextruder bei der Extrusion von Compound 2 mit einer Barrierschnecke bei 25 min<sup>-1</sup>

In Abschnitt 9 ist es erstmals möglich eine Probe von angesintertem Granulat zu entnehmen, sodass dies als Aufschmelzbeginn festgelegt wird. Im weiteren Verlauf zeigt sich eine Durchmischung des hellen Granulats mit dem Ruß zu einer dunklen Schmelze, in der ein helles Feststoffbett zu beobachten ist. Ab Probe 27 ist kein Feststoffbett mehr erkennbar, weshalb dieser Punkt als Aufschmelzende angenommen wird. Nach diesem Vorgehen werden die beiden gewählten TPSs mit dem PP verglichen, ob sich visuell Unterschiede erkennen lassen. Dies konnte verneint werden. Die TPS Proben zeigen ein vergleichbares Aufschmelzverhalten wie das PP.

Am Doppelschneckenextruder wurden die Proben nach dem Dead-Stopp in Abschnitten von 45 mm von den Schnecken entnommen. Aufgrund des geringen Füllgrades ist es hier nicht möglich einen Querschnitt anzufertigen und unter dem Scanner zu untersuchen. Hier wurde eine Sichtprüfung der Proben vorgenommen, ab welchem Abschnitt keine erkennbaren Reste von Granulat mehr in den Proben vorliegen. Weiterhin wurde der Ort der ersten Anlagerung von Schmelze als Aufschmelzbeginn definiert.



Abbildung 51: Beispielhafte Darstellung von einer unvollständig aufgeschmolzenen Probe (links) und einer aufgeschmolzenen Probe (rechts) nach der Entnahme am Doppelschneckenextruder

Links in der Abbildung 51 zu erkennen sind die ersten angesinterten Granulatkerne, welche an der Schnecke haften blieben. Dieser Abschnitt wird als Aufschmelzbeginn definiert. Rechts sind Proben aus einem späteren Abschnitt erkennbar, in denen kein Granulat mehr an der Probenoberfläche zu sehen ist. Hier wird von vollständig aufgeschmolzenem Kunststoff ausgegangen.

Auch am Doppelschneckenextruder konnte kein abweichendes Aufschmelzverhalten von den TPS Compounds gegenüber dem Vergleichs-PP beobachtet werden.

### 5.6 Bestimmung der Viskosität über die Schneckenlänge

Zur Bestimmung der Viskosität über die Schneckenlänge wurde innerhalb des Projektes ein Spezialzylinder angefertigt, welcher über die Möglichkeit verfügt, an drei Positionen im Extruder das Online-Rheometer zu adaptieren. Nachfolgend werden die Ergebnisse und Erkenntnisse aus den Versuchen an einem Einschneckenextruder dargestellt.

Zunächst erfolgt die Betrachtung der Ergebnisse der Validierungsversuche mit dem hochstabilisierten Polyolefinmaterial.

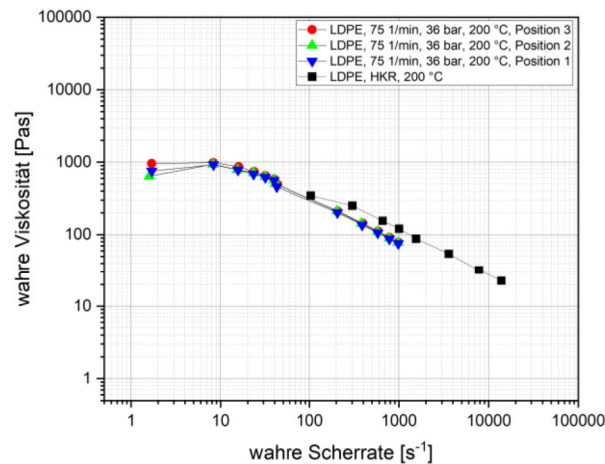


Abbildung 52: Online-Rheometer-Messungen der wahren Viskosität von LDPE bei unterschiedlichen Adapterpositionen im Vergleich zu den HKR-Messungen

Die Abbildung 52 zeigt die Ergebnisse der Viskositätsmessungen mittels Online-Rheometer bei dem Validierungsmaterial LDPE über die drei unterschiedlichen Positionen. Des Weiteren sind als Vergleichsmessung die HKR-Messdaten für dieses Material angegeben. Die unterschiedlichen Adapterpositionen zeigen in dem dargestellten Messbereich keinen signifikanten Einfluss auf die Viskosität. Im niedrigen Scherratenbereich ist eine leichte Abweichung der Viskosität feststellbar. Dies kann auf eine Messungenauigkeit durch den niedrigen Scherratenbereich zurückgeführt werden und wird nachfolgend nicht genauer betrachtet. Dies gilt auch für die Erläuterung der weiteren Versuchspunkte.

Bezogen auf den Vergleich von Online-Rheometer-Messdaten und HKR-Messdaten ist ein Unterschied der Messdaten feststellbar. Eine mögliche Ursache hierfür können die jeweiligen durchgeführten Korrekturen der Messdaten durch die Messgeräte sein. Sowohl das HKR-Messgerät als auch das Online-Rheometer führen Korrekturen der erlangten Messergebnisse durch.

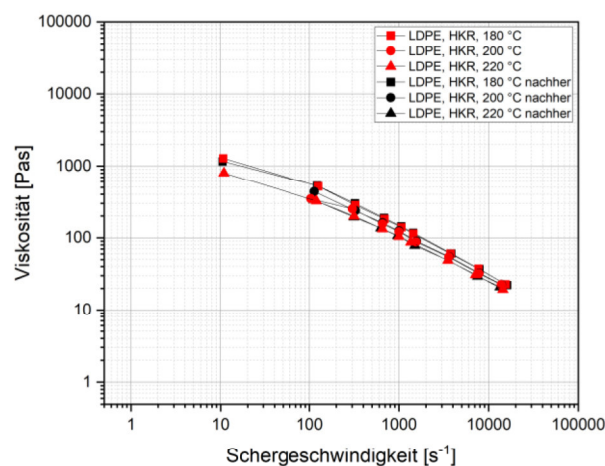


Abbildung 53: HRK-Messdaten von LDPE vor und nach dem Extrusionsprozess

Um einen Abbauprozess ausschließen zu können wurde das extrudierte LDPE nochmal granuliert und mittels HKR gemessen. Abbildung 53 zeigt, dass keine signifikante Viskositätsänderung durch den Extrusionprozess entstanden ist. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass wahrscheinlich kein Polymerabbau während des Prozesses stattgefunden hat.

Nachfolgend erfolgt die Betrachtung der Ergebnisse von Compound 2 und 7, welche innerhalb der Versuche zur Bestimmung der Viskosität über die Schneckenlänge näher betrachtet worden sind. Neben der Übertragung der Versuchspunkte aus Kapitel 5.4 auf diese Versuche wurden ebenfalls zusätzliche Versuchspunkte mit den maximal möglichen Drehzahlen und Massedrücken eingestellt.

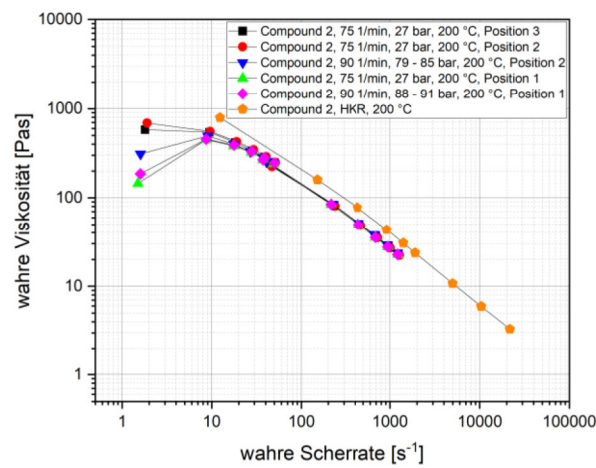


Abbildung 54: Online-Rheometer-Messungen der wahren Viskosität von Compound 2 bei unterschiedlichen Adapterpositionen im Vergleich zu den HKR-Messungen

Die Abbildung 54 zeigt, dass bei Compound 2 keine signifikante Veränderung der Viskosität bei unterschiedlicher Drehzahl und unterschiedlichem Massedruck über die drei Adapterpositionen im dargestellten Messbereich erfolgt. Auch deutlich höhere Drehzahlen und Massedrucke bewirken keine Veränderung des Viskositätsverlaufs. Des Weiteren ist dem Diagramm zu entnehmen, dass die gemessenen HKR-Messdaten abweichend zu den Online-Rheometer-Messdaten sind. Die Online-Rheometer-Messdaten weisen niedrigere Viskositäten auf als die HKR-Messdaten. Eine Ursache hierfür könnte ebenfalls, wie bei dem LDPE, die jeweiligen durchgeführten Korrekturen der Messdaten durch die Messgeräte sein. Möglicherweise können mithilfe der niedrigeren Messdaten aus dem Online-Rheometer realistischere Fließwege berechnet werden.

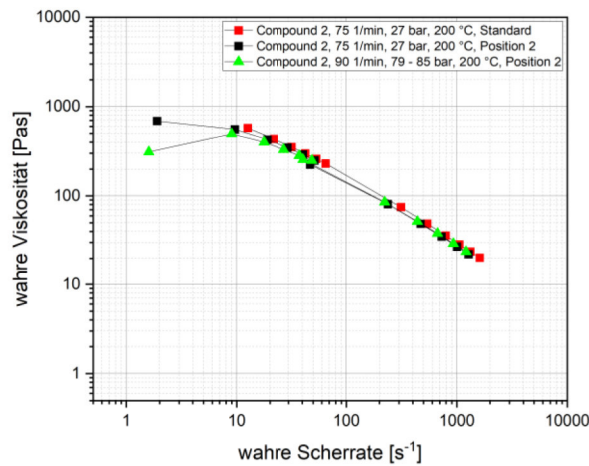


Abbildung 55: Vergleich der Online-Rheometer-Messungen der wahren Viskosität von Compound 2 von der Messung zwischen Schneckenspitze und Düse (vgl. Kapitel 5.4) und der Messung bei Adapterposition 2

In dem Diagramm in Abbildung 55 ist der Vergleich der wahren Viskosität der erlangten Messdaten bei dem das Online-Rheometer zwischen Schneckenspitze und Düse angebracht wurde (vgl. Kapitel 5.4) und der Messdaten bei Adapterposition 2 dargestellt. Es kann gezeigt werden, dass die Standardmessung (vgl. Kapitel 5.4) minimale Änderungen der Viskosität im Vergleich zu Adapterposition 2 aufweist. Mögliche Ursachen für diesen Unterschied können zu einem die unterschiedlichen Drehzahlen der Schmelzpumpe, Chargen oder Messpositionen sein. Die Adapterpositionen 1 und 3 zeigen ein ähnliches Verhalten. Diese Diagramme können dem Anhang in Kapitel 9 entnommen werden.

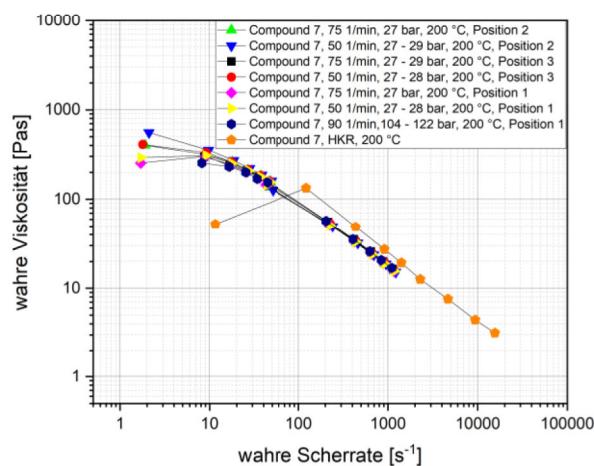


Abbildung 56: Online-Rheometer-Messungen der wahren Viskosität von Compound 7 bei unterschiedlichen Adapterpositionen im Vergleich zu den HKR-Messungen

Abbildung 56 stellt die wahre Viskosität von Compound 7 für die Online-Rheometer-Messungen über die drei Adapterpositionen und HKR-Messungen dar. Wie bereits die Ergebnisse von Compound 2 gezeigt haben, ist keine signifikante Veränderung der Viskosität bei unterschiedlicher Drehzahl und unterschiedlichem Massedruck über die drei Adapterpositionen im dargestellten Messbereich feststellbar. Höhere Drehzahlen und

höhere Massedrucke bewirkten ebenfalls keine Veränderung des Viskositätsverlaufs. Die gemessenen HKR-Messdaten sind bei Compound 7 in Bezug auf die Viskosität höher als die Online-Rheometer-Messdaten. Als potenzielle Ursache kann hier ebenfalls die jeweiligen durchgeführten Korrekturen der Messdaten durch die Messgeräte genannt werden. Möglicherweise können mithilfe der niedrigeren Messdaten aus dem Online-Rheometer realistischere Fließwege berechnet werden.

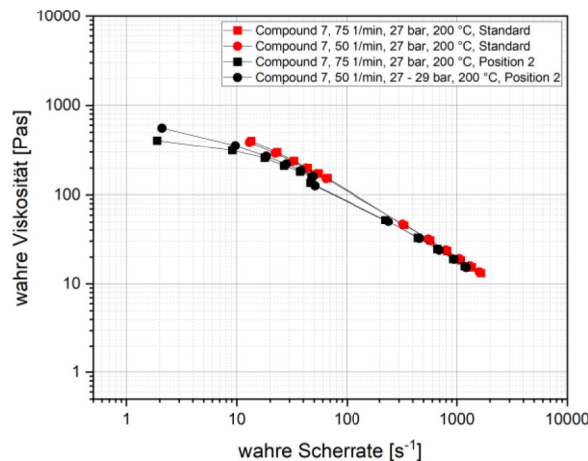


Abbildung 57: Vergleich der Online-Rheometer-Messungen der wahren Viskosität von Compound 7 von der Messung zwischen Schnecken Spitze und Düse (vgl. Kapitel 5.4) und der Messung bei Adapterposition 2

In Abbildung 57 ist der Vergleich der wahren Viskosität der erlangten Messdaten bei dem das Online-Rheometer zwischen Schnecken Spitze und Düse angebracht wurde (vgl. Kapitel 5.4) und der Messdaten bei Adapterposition 2 gezeigt. Wie bereits bei Compound 2 ersichtlich können für Compound 7 minimale Änderungen der Viskosität von Standardmessung (vgl. Kapitel 5.4) im Vergleich zu Adapterposition 2 festgestellt werden. Mögliche Ursachen für diesen Unterschied können zu einem die unterschiedlichen Drehzahlen der Schmelzpumpe, Chargen oder Messpositionen sein. Die Adapterpositionen 1 und 3 zeigen, wie bei Compound 2, ein ähnliches Verhalten. Diese Diagramme können dem Anhang in Kapitel 9 entnommen werden.

Zusammenfassend kann für die Versuche zur Bestimmung der Viskosität über die Schneckenlänge keine signifikante Viskositätsänderung bei unterschiedlicher Drehzahl und Massedruck über die drei Adapterpositionen für alle getesteten Compounds und das hochstabilisierte Polyolefinmaterial festgestellt werden. Die Versuchspunkte mit höheren Drehzahlen und höheren Massedrucke zeigen ebenfalls keine Veränderung des Viskositätsverlaufs. Die HKR-Messdaten sind für alle getesteten Materialien abweichend zu den Online-Rheometer-Messdaten. Eine mögliche Ursache können die jeweiligen durchgeführten Korrekturen der Messdaten durch die Messgeräte sein. Mithilfe der niedrigeren Messdaten aus dem Online-Rheometer können gegeben falls realistischere Fließwege berechnet werden. Bei dem Vergleich der Ergebnisse von Kapitel 5.4 und Kapitel 5.6 können minimale Änderungen der Viskosität festgestellt werden. Mögliche Gründe hierfür können unter anderem die unterschiedlichen Drehzahlen der Schmelzpumpe, Chargen oder Messpositionen sein.

Wie bereits in Kapitel 5.4 erläutert, kann eine mögliche Ursache für die nicht signifikanten Veränderungen der Viskosität bei den Extrusionsversuchen, die geringeren Drücke im Vergleich zum Spritzgießprozess sein. Während der Druck bei den Extrusionsversuchen bei 27 – 122 bar lag, war er bei den Spritzgießversuchen bei 300 – 900 bar.

### 5.7 Abgleich von Experiment und Simulationen

Die durchgeführten experimentellen Untersuchungen (vgl. Kapitel 5.4) zur Viskositätsänderung durch Verarbeitung auf Schneckenmaschinen wurden für den Vergleich simuliert. Dazu wurden zunächst die verwendeten Schnecken in REX angelegt, wie in Abbildung 58 dargestellt. Die Zylinderheizungen wurden definiert sowie ein Temperaturprofil vorgegeben. Die nötigen Datensätze der Compounds wurden in PAM (Paderborner Materialdatenbank) erstellt und in die Software REX geladen.

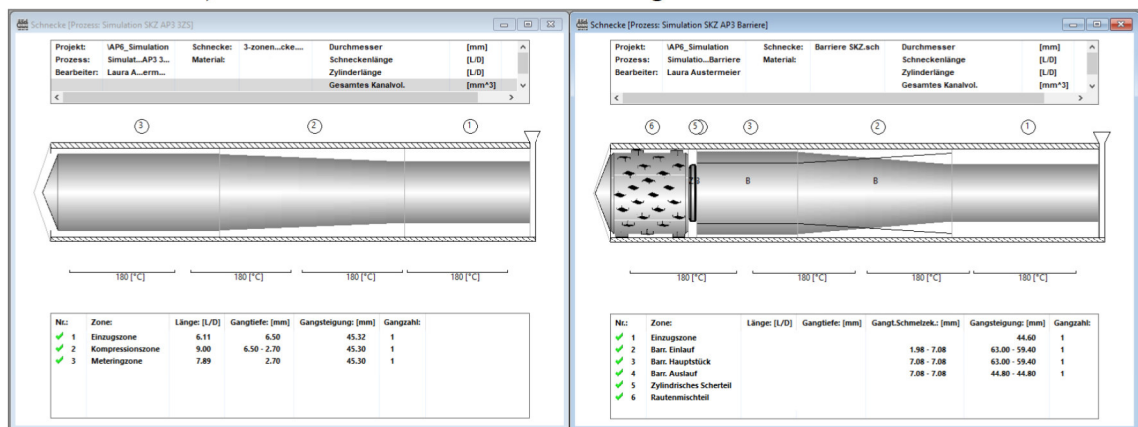


Abbildung 58: Verwendete Schnecken aus Kapitel 5.4 in der Simulation in REX

Nach Eingabe der Verfahrensparameter wie Drehzahl und Druck an der Schneckenspitze wurden die Viskositäten simuliert.

Der Wert an der Schneckenspitze wurde abgelesen und mit den extrapolierten Kurven aus den experimentellen Untersuchungen am ESE (vgl. Kapitel 5.4) verglichen.

Das gleiche Vorgehen wurde auch bei der Untersuchung und Simulation am Doppelschneckenextruder angewandt, hier wurde die Software SIGMA verwendet. Beispielhaft ist die Viskosität entlang der Schnecke für einen der Versuchspunkte in Abbildung 59 abgebildet.

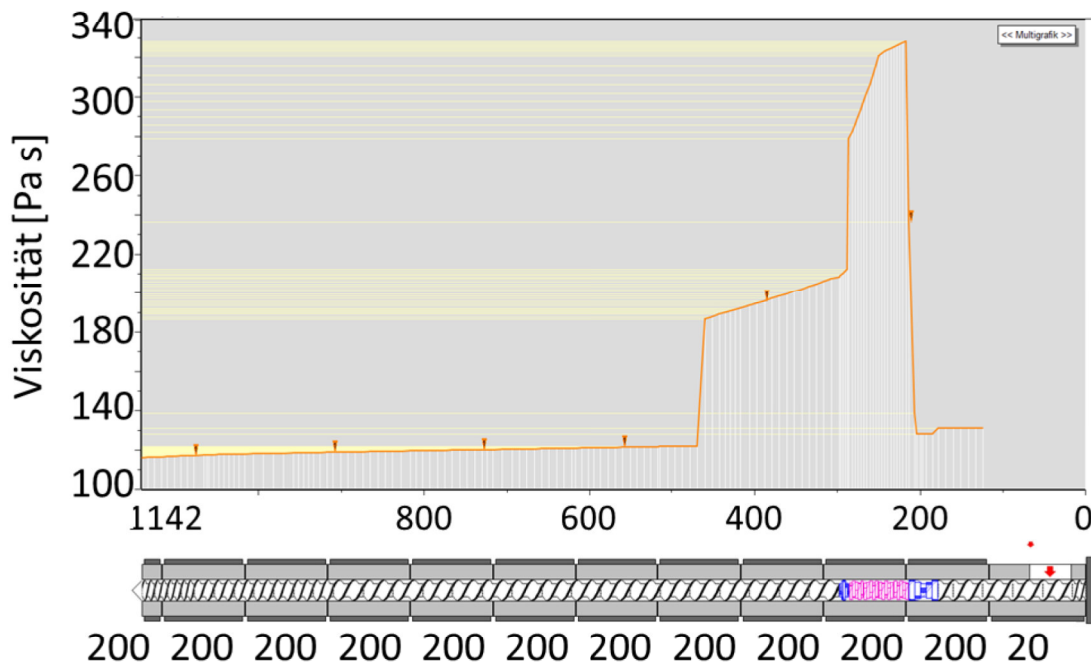


Abbildung 59: Viskositätsverlauf entlang des Extruders in SIGMA simuliert

Es zeigt sich ein Anstieg des Viskositätsverlaufs, an dem Ort, an dem das Aufschmelzen beginnt, sowie ein Abfall im Graph, an dem Ort, an dem das Aufschmelzen abgeschlossen ist. Danach wird die Viskosität lediglich durch die steigende Massetemperatur leicht verringert. Der Wert an der Schneckenspitze sollte nachfolgend mit dem experimentell im Online-Rheometer ermittelten Wert verglichen werden. Dies war nicht direkt möglich, weil am Online-Rheometer Messungen bei ausreichend geringer Schergeschwindigkeit nicht mit ausreichender Messsicherheit möglich waren. Deshalb wurden die Viskositätskurven aus den experimentellen Untersuchungen (vgl. Kapitel 5.4) extrapoliert und mit den Werten der Simulation verglichen, um Viskositätsänderungen durch Verarbeitung zu detektieren. Abbildung 60 zeigt die Viskositätskurven von Compound 2 nach der Verarbeitung mit einer 3-Zonen-Schnecke, die Rohdaten aus dem HKR sowie die simulierten Versuchspunkte aus REX.

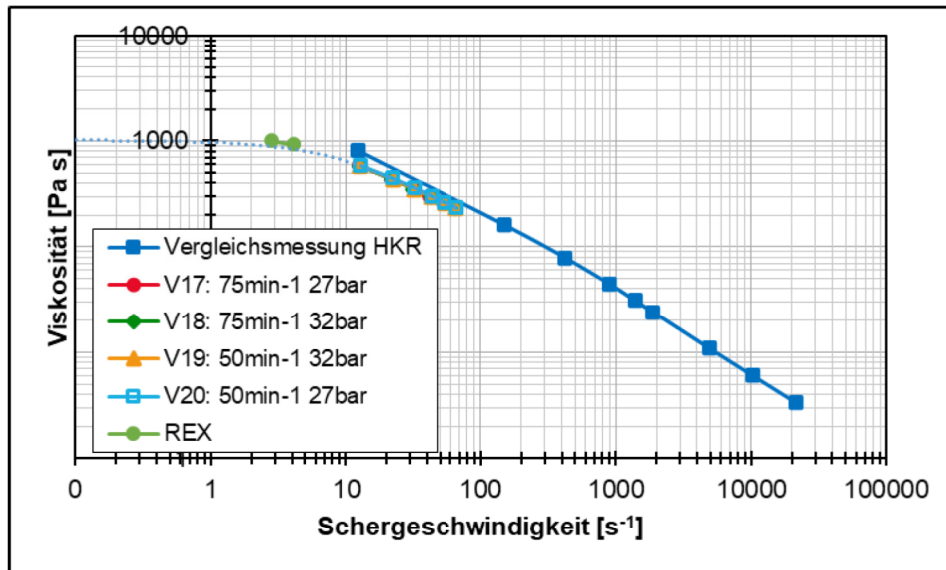


Abbildung 60: Vergleich der Viskositätskurven von Compound 2 nach der Verarbeitung mit einer 3-Zonen-Schnecke, HKR-Daten und Simulationsergebnissen aus REX

In der Übersicht über den gesamten Schergeschwindigkeitsbereich, der in Kapitel 5.1 gemessen wurde, zeigt sich eine sehr gute Überlagerung aller untersuchten Kurven. Es wurden zwei Druckniveaus und zwei Drehzahlen angefahren und mit der Ausgangsmessung am HKR verglichen. Auch in der Detailansicht zeigt sich eine hohe Übereinstimmung aller gemessenen Kurven am Online-Rheometer. Es zeigt sich weder eine Abhängigkeit vom Druck, noch von der Drehzahl. Hier wird die Schlussfolgerung getroffen, dass durch die Verarbeitung mit einer 3-Zonen-Schnecke keine Viskositätsänderung des Compounds herbeigeführt wird. Der Unterschied zu den HKR-Daten wird auf Korrekturverfahren zurückgeführt. Der Vergleich mit den simulierten Punkten aus REX zeigt ebenfalls nur eine minimale Abweichung. Hier liegt die Schwierigkeit darin, dass bei den experimentellen Untersuchungen in Kapitel 5.4 keine Messpunkte mit einer ausreichend kleinen Schergeschwindigkeit bzw. Messgenauigkeit untersucht werden konnten, um eine sichere Aussage treffen zu können. Anhand der vorliegenden Daten lässt sich jedoch postulieren, dass kein signifikanter Viskositätsabbau aufgetreten ist.

Abbildung 61 zeigt die Viskositätskurven von Compound 2 nach der Verarbeitung mit einer Barrierschnecke sowie die zugehörigen HKR- und REX-Daten.

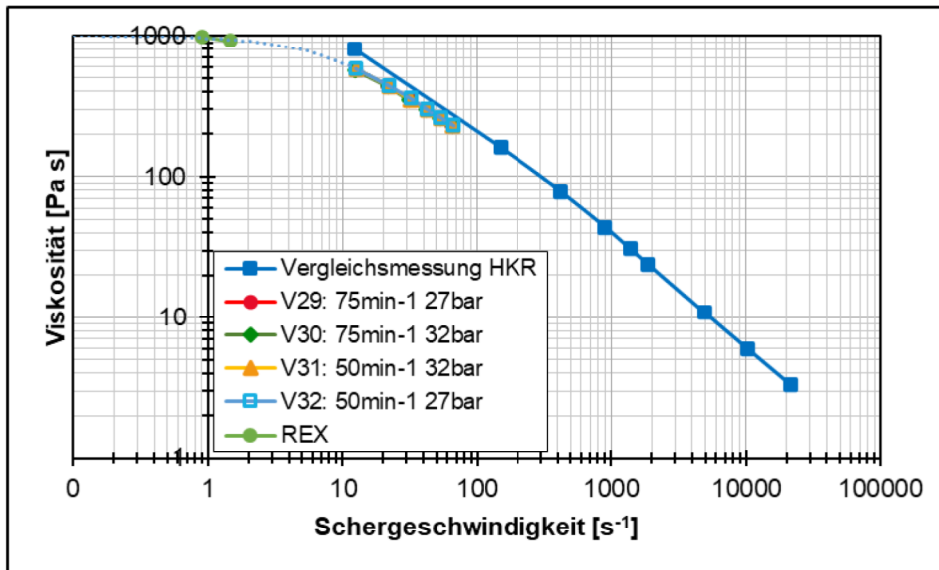


Abbildung 61: Vergleich der Viskositätskurven von Compound 2 vor und nach der Verarbeitung mit einer Barrierschnecke, HKR-Daten und Simulationsergebnissen aus REX

Auch bei der Verarbeitung von Compound 2 durch eine Barrierschnecke zeigt sich keine signifikante Abweichung der Viskositätskurven von denen, die im HKR aufgezeichnet wurden. Das Ergebnis spiegelt das der 3-Zonen-Schnecke wider. Es wird keine Viskositätsänderung durch die Verarbeitung beobachtet. Auch hier können die simulierten Punkte mit einer Extrapolation der Viskositätskurven verglichen werden und keine signifikante Abweichung beobachtet werden. Abbildung 62 zeigt die Viskositätskurven von Compound 2 vor und nach der Verarbeitung mit einem Doppelschneckenextruder.

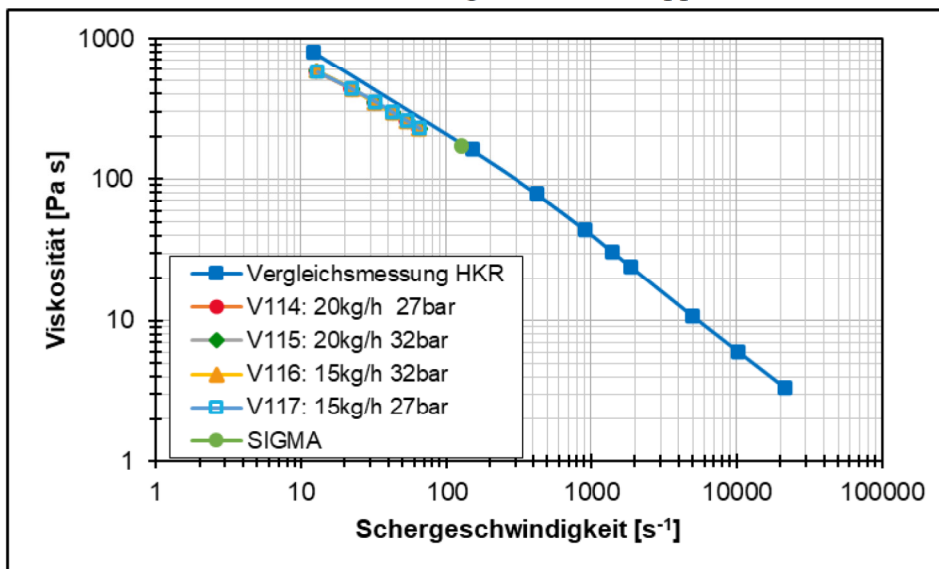


Abbildung 62: Vergleich der Viskositätskurven von Compound 2 vor und nach der Verarbeitung mit einem Doppelschneckenextruder, HKR-Daten und Simulationsergebnissen aus SIGMA

Bei der Verarbeitung mit dem Doppelschneckenextruder wurden zwei unterschiedliche Durchsätze sowie zwei unterschiedliche Drücke an der Schnecken Spitze angefahren. Bei  $300 \text{ min}^{-1}$  liegt dabei eine deutlich höhere Scherbelastung vor als im

Einschneckenextruder. Auch hier lässt sich bei der Verarbeitung von Compound 2 keine Auffälligkeit beobachten. Die Simulation mit SIGMA liegt in einem Bereich, der vermuten lässt, dass keine Viskositätsänderung durch die Verarbeitung stattgefunden hat.

Abbildung 63 zeigt die Viskositätskurven von Compound 6 vor und nach der Verarbeitung mit einer 3-Zonen-Schnecke.

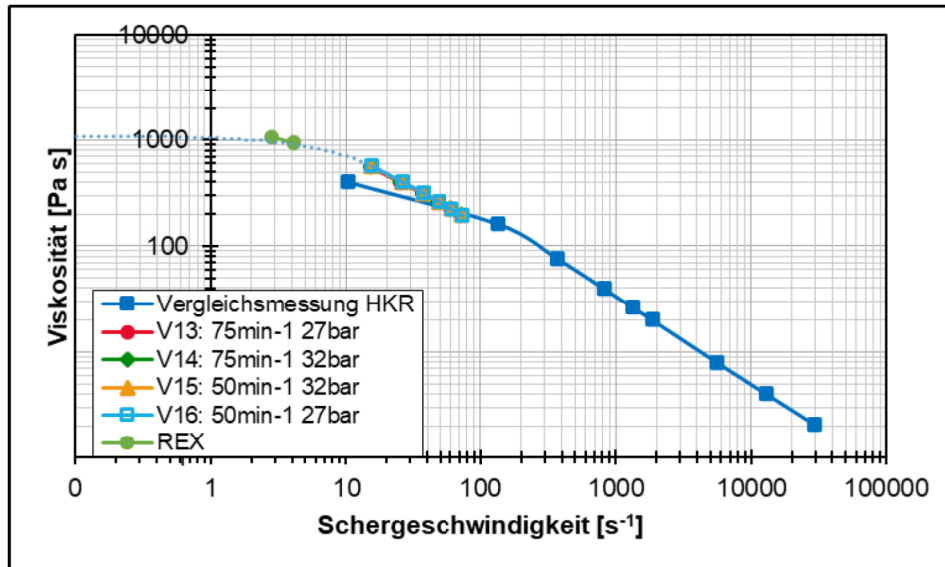


Abbildung 63: Vergleich der Viskositätskurven von Compound 6 vor und nach der Verarbeitung mit einer 3-Zonen-Schnecke, HKR-Daten und Simulationsergebnissen aus REX

In der HKR-Kurve zeigt sich im ersten gemessenen Punkt bei geringer Schergeschwindigkeit ein starkes Abknicken der Kurve. Ob es sich hierbei um das NEWTON'sche Plateau handelt, oder um einen Messfehler, kann aus den Daten nicht entnommen werden. Werden Regressionskurven nach einem Potenzansatz durch die Kurve mit und ohne diesen Punkt gelegt, so liegen die Viskositätskurven des Online-Rheometers alle zwischen diesen beiden. Zudem liegen die vier untersuchten Kurven am Extruder sehr eng zusammen. Hier wird die Annahme getroffen, dass es sich auch in diesem Fall um keine Viskositätsänderung gegenüber dem unverarbeiteten Material handelt. Die Kurven nach der Verarbeitung durch eine Barrierschnecke und einen Doppelschneckenextruder zeigen das gleiche Verhalten und werden aus Platzgründen in den Anhang (vgl. Kapitel 9) verschoben. Der Vergleich mit der Simulation zeigt, wie bei dem zuvor dargestellten Compound, dass die Messung der Viskositäten in einem zu hohen Scherratenbereich vorgenommen wurde, um gesicherte Aussagen treffen zu können. Es ist jedoch möglich eine Extrapolation der Viskosität vorzunehmen, bei der auch die simulierten Punkte getroffen werden, sodass auch hier angenommen wird, dass kein signifikanter Viskositätsabbau aufgetreten ist.

Abbildung 64 zeigt die Viskositätskurven von Compound 7 vor und nach der Verarbeitung mit einer 3-Zonen-Schnecke.

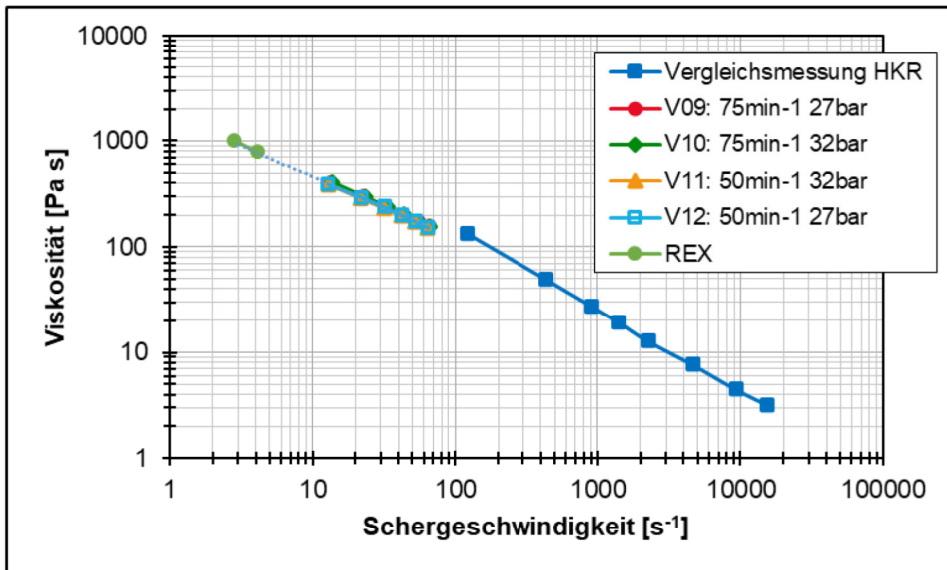


Abbildung 64: Vergleich der Viskositätskurven von Compound 7 vor und nach der Verarbeitung mit einer 3-Zonen-Schnecke, HKR-Daten und Simulationsergebnissen aus REX

Bei der Messung der Viskositätskurve am HKR konnte bei Compound 7 kein Messpunkt im niedrigen Schergeschwindigkeitsbereich aufgezeichnet werden. Aus diesem Grund wurde eine Potenzgrade durch die aufgezeichneten Punkte gelegt und in den Bereich der Online-Rheometer-Messungen extrapoliert. Dabei kann keine Aussage über das Abknicken der Kurve in den newtonschen Bereich getroffen werden, sodass hier angenommen wird, dass die Kurven übereinstimmen. Die vier unterschiedlichen Versuchspunkte unterscheiden sich nicht signifikant voneinander, sodass auch hier die Schlussfolgerung gezogen wird, dass keine Viskositätsänderung durch die Verarbeitung hervorgerufen wird. Die Ergebnisse am Doppelschneckenextruder und bei der Verarbeitung mit der Barrierschnecke stützen dies und sind im Anhang (vgl. Kapitel 9) abgebildet. Auch hier ist es möglich eine Extrapolation der Ergebnisse durchzuführen, die mit der Simulation in REX übereinstimmen.

Abbildung 65 zeigt die Viskositätskurven von Compound 9 vor und nach der Verarbeitung mit einer 3-Zonen-Schnecke.

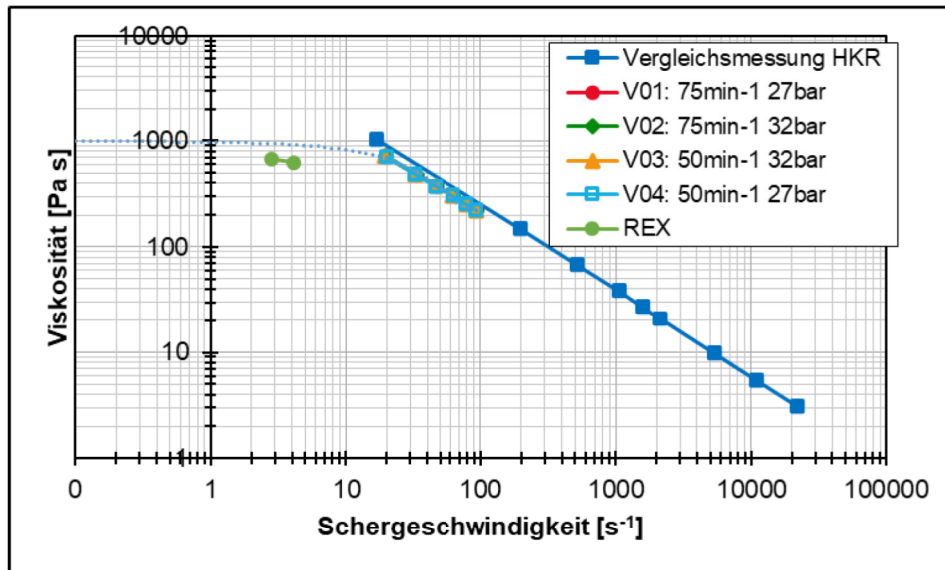


Abbildung 65: Vergleich der Viskositätskurven von Compound 9 vor und nach der Verarbeitung mit einer 3-Zonen-Schnecke, HKR-Daten und Simulationsergebnissen aus REX

Die geringen Abweichungen zwischen den Kurven werden auf die Messstreuung zurückgeführt. Hier zeigt sich ebenfalls, dass durch die Verarbeitung keine Viskositätsänderung hervorgerufen wurde. Die Ergebnisse am Doppelschneckenextruder und mit der Barriereschnecke zeigen die gleiche Aussage und sind dem Anhang (vgl. Kapitel 9) zu entnehmen. Zu den Simulationen mit REX ist hier erstmals ein Unterschied erkennbar, dieser weist jedoch eher auf eine Viskositäts-erhöhung durch die Verarbeitung hin. Da es sich hier um den einzigen Versuchspunkt handelt, bei dem dies beobachtet werden konnte, weist dies nicht auf ein systematisches Abweichen der Viskosität von TPE durch die Verarbeitung auf Schneckenmaschinen hin, sondern wird auf eine Anomalie des spezifischen Compounds zurückgeführt.

## 5.8 Erarbeitung eines Vorgehens zur Schneckensimulation und Modifizierung der Modelle

Zunächst wurde anhand der Untersuchungen zum Spritzgießen analysiert (vgl. Kapitel 5.3), ob die Abweichung zwischen Simulation und Realität bei TPEs deutlich größer ist als bei klassischen PP und ob sich ein möglicher Unterschied bereits hier auf einen spezifischen Einflussfaktor zurückführen lässt. Wie Abbildung 66 zeigt, liegt die Abweichung zwischen Simulation und Experiment in einem ähnlichen, wenn nicht größeren Bereich für die untersuchten PP-Typen als für die TPEs, mit Ausnahme von Compound 7.

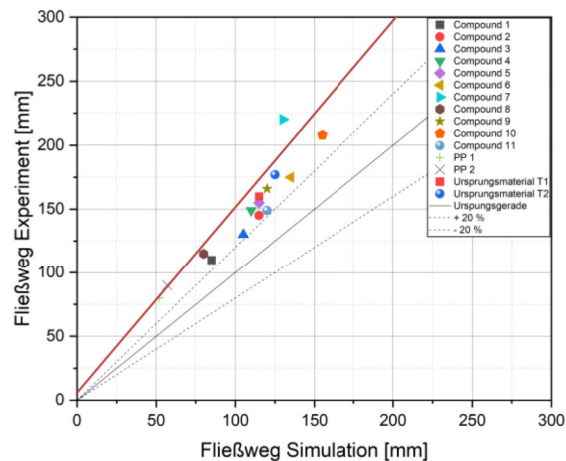


Abbildung 66: Abweichung zwischen Simulation und Experiment beim Spritzgießen

Anhand der bereits vorgestellten Ergebnisse aus Kapitel 5.7 konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die Simulation der Viskosität von TPE in Schneckenmaschinen nicht weniger genau als die von PP ausfällt. Zudem konnte mit den experimentellen Untersuchungen (vgl. Kapitel 5.4 und 5.6) gezeigt werden, dass im Extrusionsprozess keine messbare Viskositätsänderung stattfindet, auf deren Grundlage eine Viskositätsanpassung durch Scheeruntersuchungen vorgenommen werden sollte.

Bei den Spritzgießuntersuchungen zeigte sich jedoch, dass eine Abhängigkeit vom Druck beobachtet werden kann. Bei steigendem Einspritzdruck wurde die Abweichung zwischen Simulation und Experiment verringert. Um diesen Ansatz zu verfolgen, wurden druckabhängige Viskositätsdaten zur Simulation verwendet. Die Ergebnisse wichen hier jedoch ebenfalls deutlich von denen der experimentellen Untersuchung ab, sodass auch dieser Ansatz verworfen wurde.

Schlussfolgernd lässt sich für das Arbeitspaket festhalten, dass eine Anpassung der Viskosität zur Verbesserung der Simulationsgüte nicht zielführend ist und dass die Viskosität des Polymers durch die Verarbeitung auf der Schneckenmaschine nicht maßgeblich beeinflusst wurde.

Als Ansatz zur Verbesserung der Simulationsergebnisse wird vorgeschlagen, das Verhalten der Kunststoffe unter Druck weiter zu untersuchen. Zwischen der Verarbeitung auf Extrudern wie in Kapitel 5.4 bis Kapitel 5.6 und einer Spritzgießmaschine liegen deutliche Unterschiede im Druckniveau.

#### a) Druck

Für die Vergleiche der Druck- und Temperaturdaten konnten die Simulationen mit REX und SIGMA herangezogen werden, da hier die Messungen direkt im Extruder entlang der Extruderachse vorgenommen wurden. In Abbildung 67 ist ein beispielhafter Druckverlauf entlang der 3-Zonen-Schnecke abgebildet.

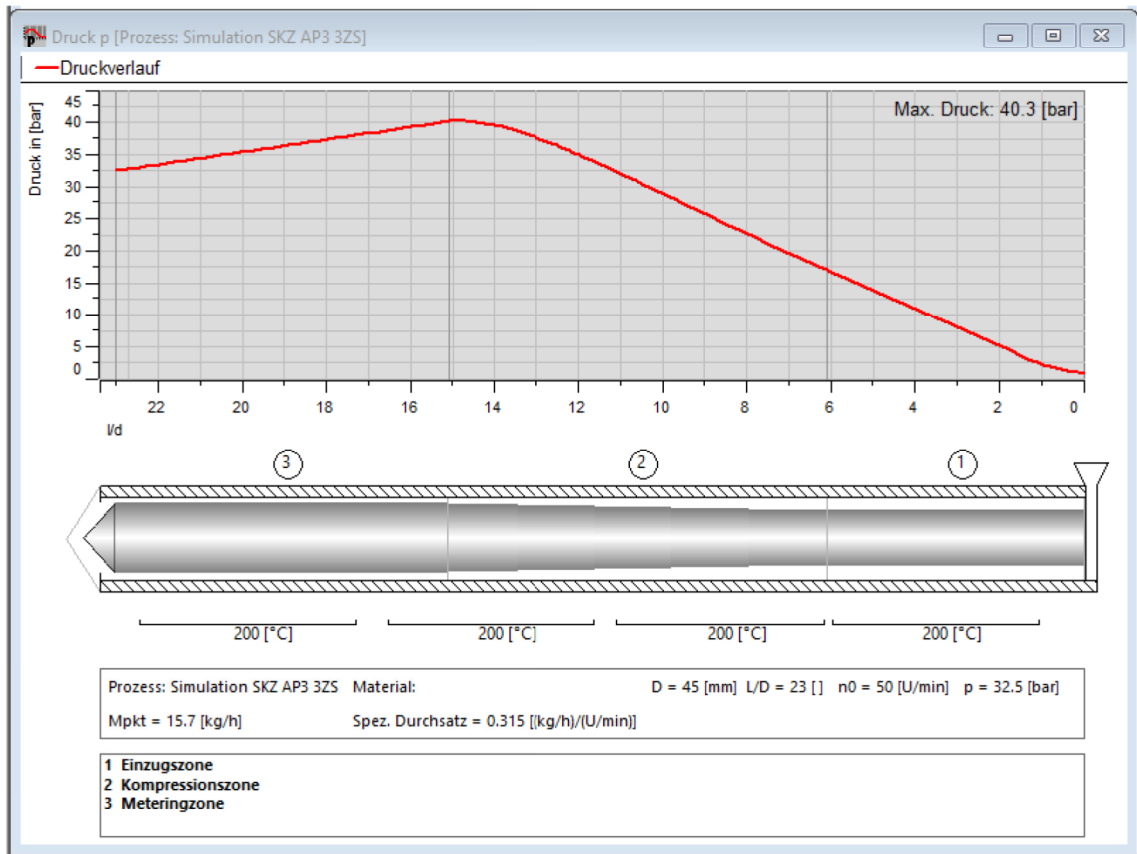


Abbildung 67: Beispielhafter Druckverlauf einer 3-Zonen-Schnecke in der Simulation mit REX

Der Druck wurde nach 15, 19 und 23 L/D abgelesen und mit den experimentellen Versuchen verglichen. Es zeigt sich im Vergleich aller Versuchspunkte für den mittleren Druck eine mittlere Abweichung von 4 %. Die größten Abweichungen treten dabei an der Barrierschnecke bei 19 L/D auf. Eine Übersicht über die untersuchten Versuchspunkte ist in Abbildung 68 dargestellt.

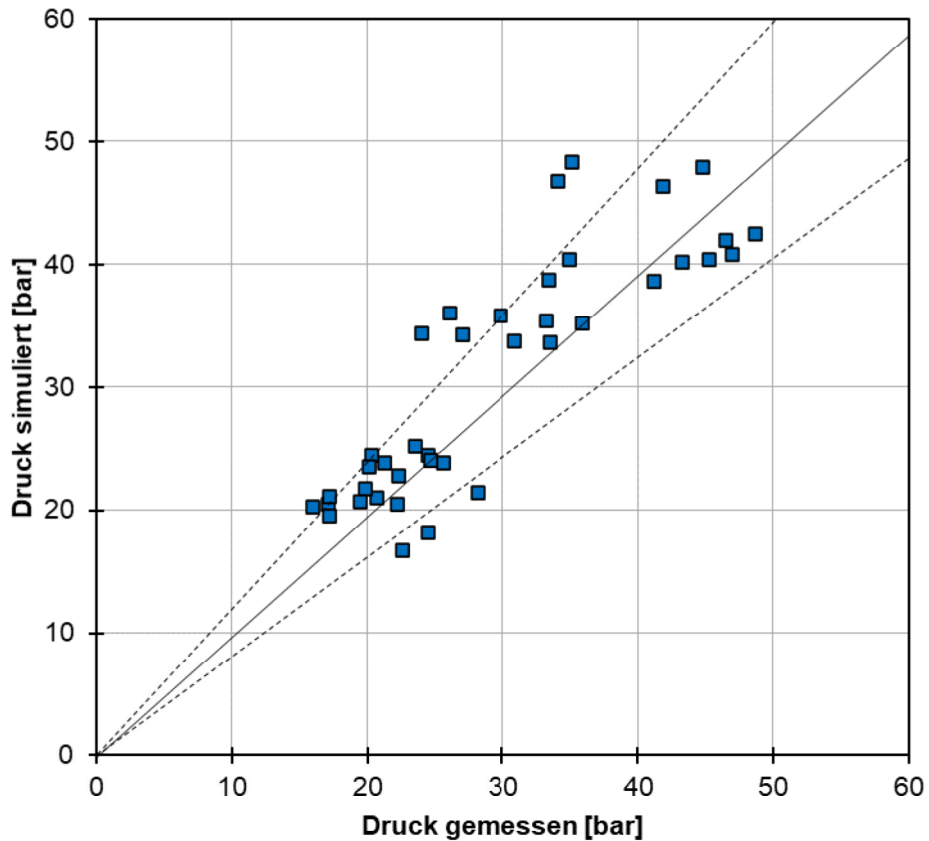


Abbildung 68: Vergleich der gemessenen und simulierten Drücke im Extruder

In der Übersicht kann für die meisten Versuchspunkte eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment festgestellt werden. Es liegen wenige Ausreißer vor.

#### **b) Temperatur**

In Abbildung 69 ist ein beispielhafter Temperaturverlauf entlang der 3-Zonen-Schnecke abgebildet.

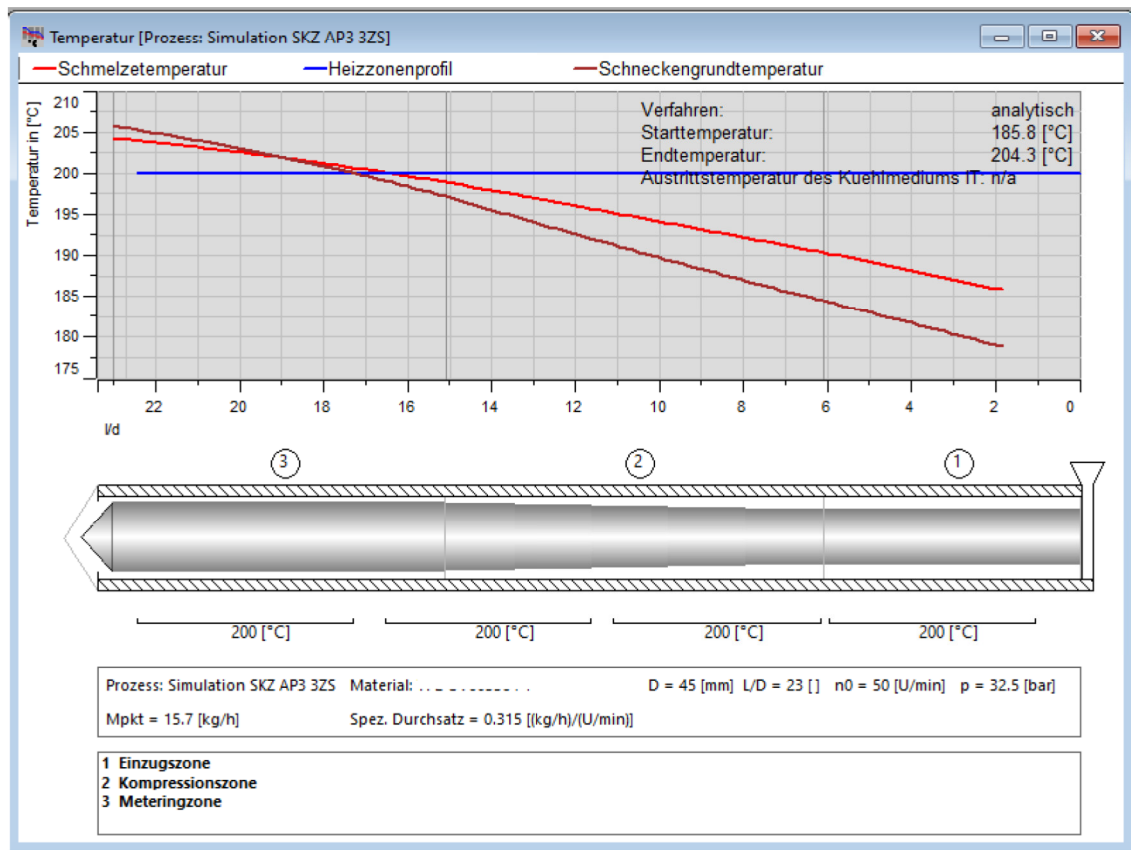


Abbildung 69: Beispielhafter Temperaturverlauf einer 3-Zonen-Schnecke in der Simulation mit REX

Die Temperatur wurde nach 19 und 23 L/D abgelesen und mit den experimentellen Untersuchungen verglichen. Es zeigt sich im Vergleich aller Versuchspunkte für die Schmelztemperatur mittlere Abweichung von 3 K. Die größten Abweichungen treten dabei an der Barrierschnecke bei 19 L/D auf.

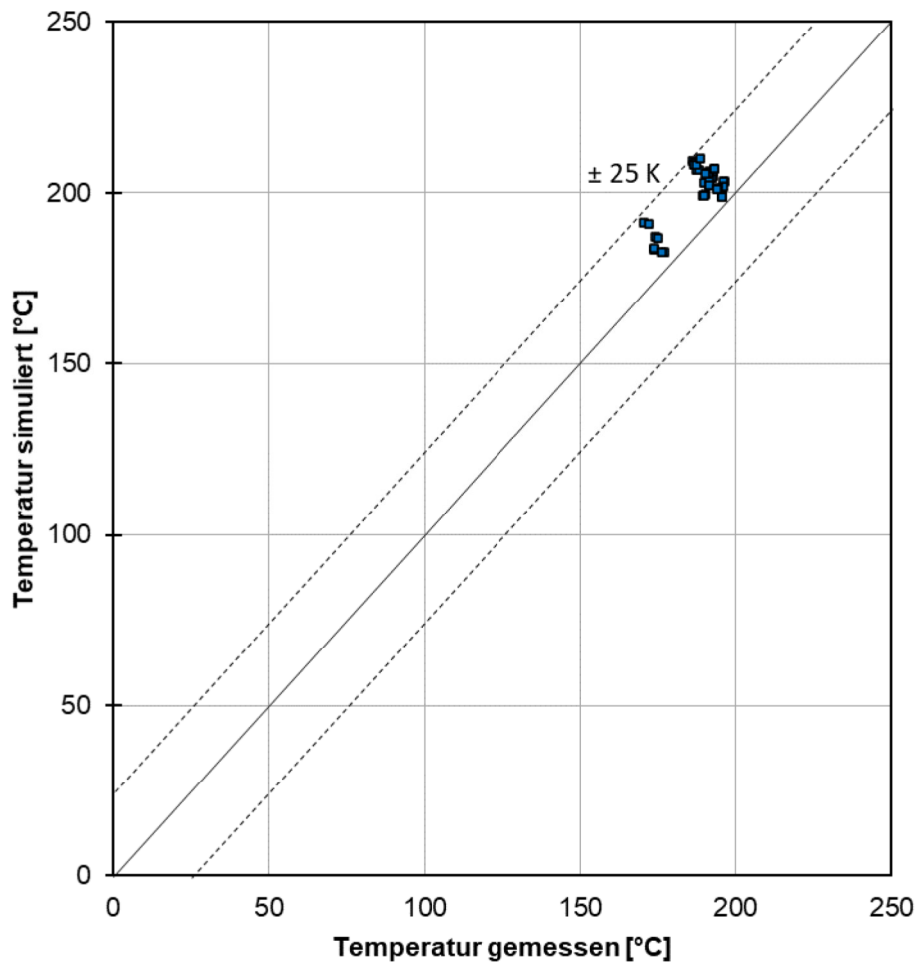


Abbildung 70: Vergleich der gemessenen und simulierten Temperaturen im Extruder

In der Übersicht in Abbildung 70 ist zu erkennen, dass für alle Versuchspunkte eine maximale Abweichung von 25 K unterschritten wurde, somit liegen für die meisten Anwendungsfälle ausreichend genaue Simulationsdaten vor.

Am DSE konnte der Druckverlauf nicht abgebildet werden, im Vergleich der Temperaturen zeigte sich eine mittlere Abweichung von 2,33 K.

Schlussfolgernd lässt sich sagen, dass die Simulationen von Druck und Temperatur mit REX und SIGMA eine ausreichende Genauigkeit aufweisen.

### c) Aufschmelzverlauf

Neben den experimentellen Untersuchungen aus Kapitel 5.4 und 5.6 wurden die Versuchspunkte aus Kapitel 5.5 von SIGMA und REX simuliert, um die Simulationsgenauigkeit auch hier überprüfen zu können. Dazu wurden wie nachfolgend dargestellt zunächst die Schnecken in den Programmen angelegt, die Verfahrensparameter definiert und die Materialdatensätze geladen, wie in Abbildung 71 für REX beispielhaft dargestellt.

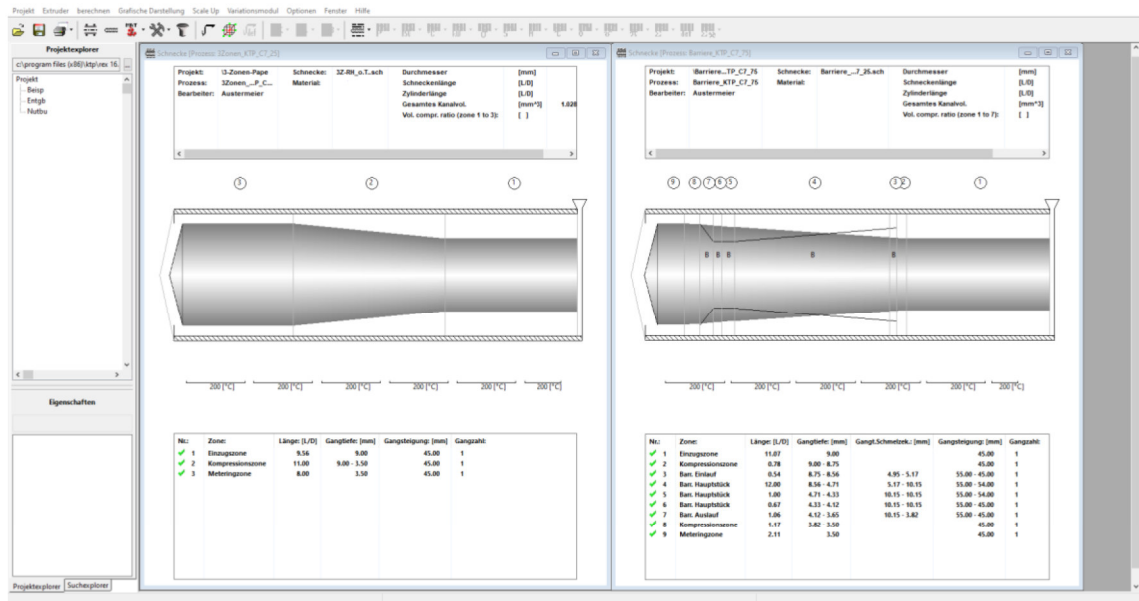


Abbildung 71: Darstellung der beiden verwendeten Schnecken in REX

Nach Simulation des Versuchspunkts kann dann die Feststoffbettbreite sowie der Schmelzanteil ausgegeben, wie in Abbildung 72 abgebildet, und mit den experimentellen Daten verglichen werden.

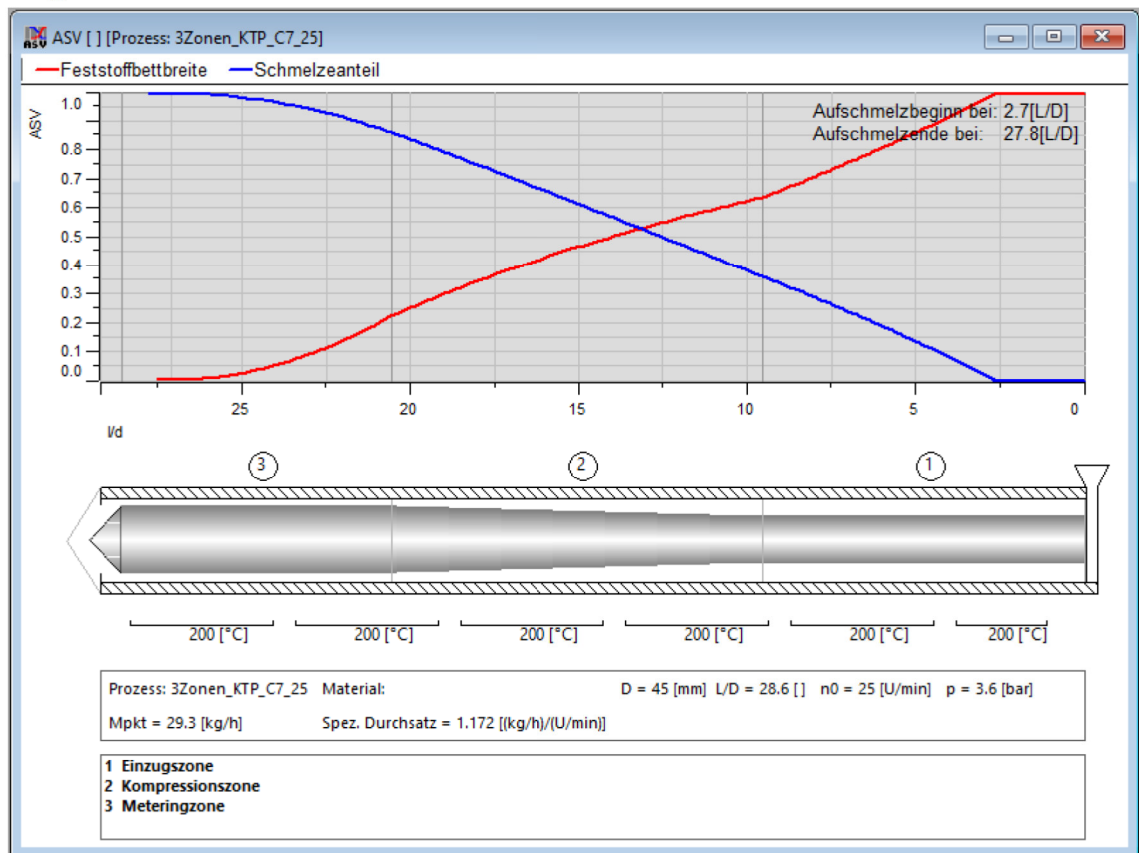


Abbildung 72: Beispielhafte Darstellung des simulierten Aufschmelzverlaufs in REX bei einer 3-Zonen-Schnecke

In Abbildung 73 sind die Ergebnisse der Simulation mit REX und SIGMA mit denen der Experimente am Ein- und Doppelschneckenextruder gegenübergestellt.

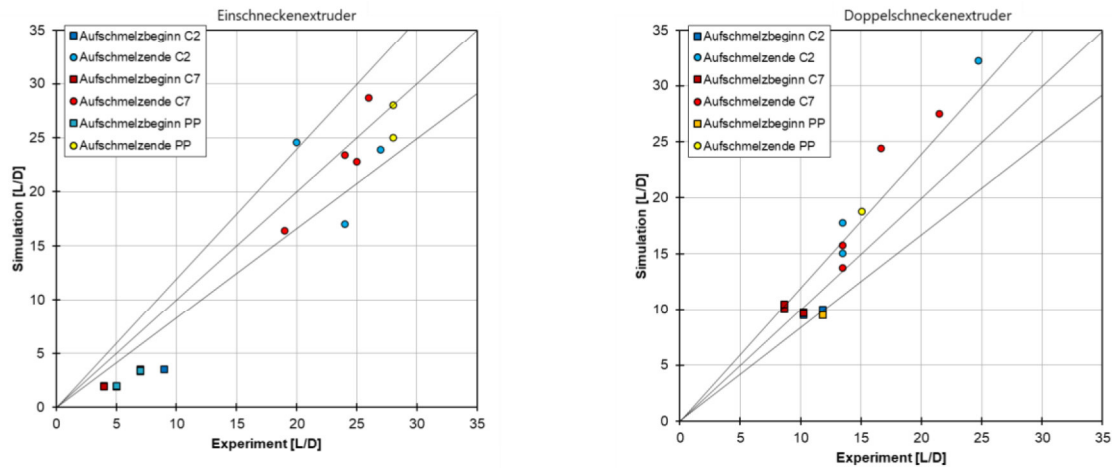


Abbildung 73: Gegenüberstellung der simulativen und experimentellen Bestimmung von Aufschmelzbeginn und Aufschmelzende am Ein- und Doppelschneckenextruder

Der Aufschmelzbeginn wird von der Simulation beim Einschneckenextruder leicht unterschätzt. Ein Grund hierfür ist, dass die Simulation ohne die Zugabe von Ruß durchgeführt wurde. Das Ruß wirkt im Extruder als Gleitmittel und setzt die Reibung herab, wodurch der Kunststoff später als üblich aufschmilzt. Des Weiteren wird in der Simulation die erste Bildung von Schmelze als Aufschmelzbeginn definiert. Im Experiment ist es jedoch erst möglich, bei merklichem Anhaften von Granulat durch eine Schmelzschicht an der Schnecke den Aufschmelzbeginn zu charakterisieren. Beide Aspekte sorgen dafür, dass das Aufschmelzen im Experiment später beobachtet wird als in der Simulation. Dieses Verhalten wird jedoch sowohl für TPS als auch für PP beobachtet, sodass hier kein Unterschied festgestellt werden kann. Beim Doppelschneckenextruder basiert das Aufschmelzen auf der plastischen Deformation der Granulate im Zwickel, diese wird das Ruß nicht beeinträchtigt, weshalb der Aufschmelzbeginn hier gut getroffen wird.

Das Aufschmelzende wird beim Einschneckenextruder mit einer Genauigkeit von  $\pm 20\%$  durch das Simulationstool REX getroffen. Dies trifft auf die TPS-Proben wie auf die PP-Proben zu und gilt für beiden Schnecken. Die Simulationsgüte ist hier somit gleich. Bedingt durch das abweichende Auswerteverfahren am Doppelschneckenextruder wurde die Bewertung des Aufschmelzendes im Experiment erschwert. Lediglich die visuelle Bewertung von Granulat an der Probenoberfläche konnte ausgewertet werden, wodurch davon auszugehen ist, dass das Aufschmelzende im Experiment tatsächlich später liegt. Dadurch würden die Punkte im Diagramm in den Zielkorridor rutschen und auch hier ist von einer ausreichenden Simulationsgüte auszugehen.

Während der Spritzgießuntersuchungen konnte beobachtet werden, dass bei steigendem Einspritzdruck die Simulationsgüte steigt. Dem wurde hier begegnet, indem mit druckabhängigen Viskositätsdaten eine erneute Simulation der Fließspirale mittels MoldFlow<sup>®</sup> durchgeführt wurde. Dabei wird das freie Volumen des Kunststoffes und damit die Kompressibilität berücksichtigt. Der Vergleich zu herkömmlichen HKR-Daten ist in Abbildung 74 dargestellt.

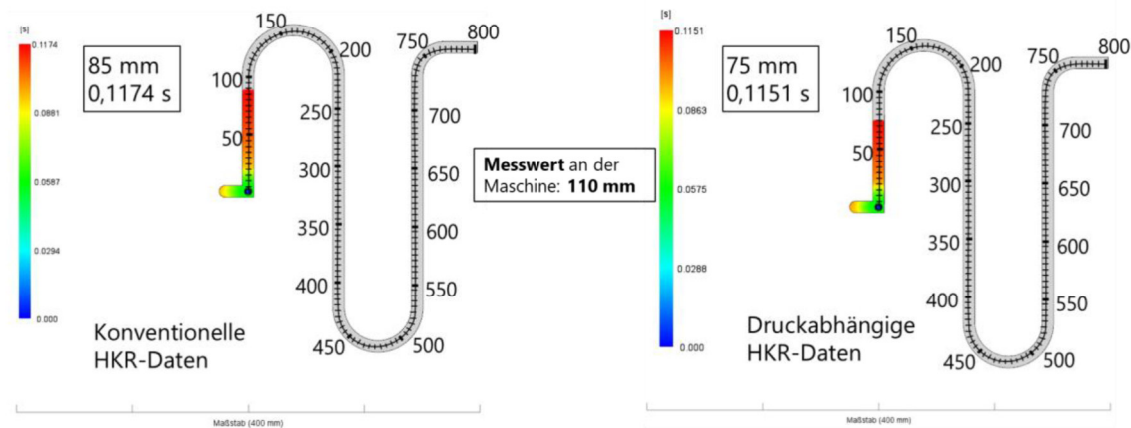


Abbildung 74: Gegenüberstellung der Simulation mit herkömmlichen HKR-Daten (links) und druckabhängigen Viskositätsdaten (rechts)

Beim Vergleich der beiden Simulationen mit dem realen Messwert an der Maschine von 110 mm Fließweg zeigt sich, dass die herkömmliche Simulation mit 85 mm den Fließweg weniger deutlich unterschätzt als die druckabhängige Simulation mit 75 mm. Damit wird geschlussfolgert, dass auch dieses Vorgehen keine Besserung der Simulationsgüte erzielt und eine Viskositätsanpassung weder über die Scherung noch über den Druck vorgenommen wird. Auch eine Anpassung der Aufschmelzmodelle muss für TPS nicht vorgenommen werden. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde in Abstimmung mit dem pbA entschieden keine weiteren Untersuchungen an TPU durchzuführen.

## 5.9 AFM-Analysen

Die während den experimentellen Untersuchungen am ESE (vgl. Kapitel 5.4) entnommenen Extrusionsproben wurden schlagartig mit Stickstoff abgeschreckt, zu sehen in Abbildung 75, um die Morphologie einzufrieren. Im Anschluss wurden die Extrusionstränge zugeschnitten. Die unverarbeiteten Compounds wurden in Form von Granulat untersucht.

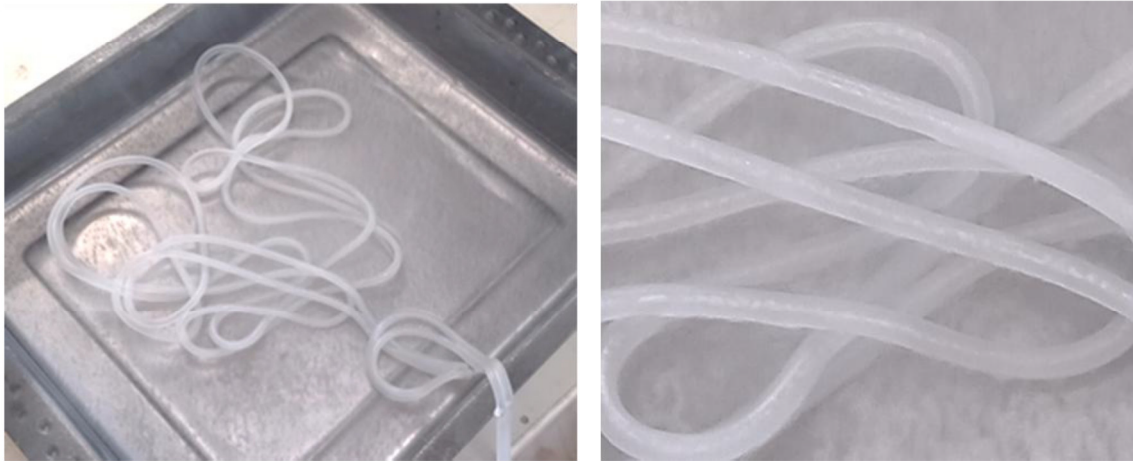


Abbildung 75: Extrudierte Stränge in flüssigen Stickstoff (links) und Detailaufnahme von Luftblasen im Strang (rechts)

Aus Abbildung 76 können die untersuchten Versuchspunkte mit ihren Variationen entnommen werden.

**Compound 7 200 °C**

V21 -> hoher Durchsatz und niedriger Masse/Gegendruck

V24 -> niedriger Durchsatz und niedriger Masse/Gegendruck

**Compound 7 180 °C**

V38 -> niedriger Durchsatz und niedriger Masse/Gegendruck

V40 -> hoher Durchsatz und hoher Masse/Gegendruck

**Compound 2 200 °C**

V29 -> hoher Durchsatz und niedriger Masse/Gegendruck

V32 -> niedriger Durchsatz und niedriger Masse/Gegendruck

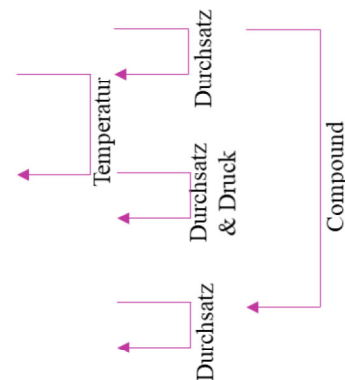


Abbildung 76: Eigenschaftsvariation der Versuchspunkte, die für die AFM-Untersuchungen ausgewählt wurden

Variiert wurde zunächst das Compound selbst. Die Wahl fiel hier auf Compound 2 mit der geringsten Abweichung zwischen Versuch und Simulation und Compound 7 mit der größten Abweichung. Des Weiteren wurde zwischen Versuchspunkten mit hohem und niedrigem Durchsatz bei geringem Massedruck bzw. Gegendruck unterschieden sowie eine Unterscheidung in der Verarbeitungstemperatur von 180 °C und 200 °C vorgenommen. Innerhalb der Versuchspunkte, die bei 180 °C verarbeitet wurden, wurde dann noch die Variation von hohem Durchsatz und hohem Massedruck zu geringem Durchsatz und geringem Massedruck vorgenommen.

Während den AFM-Untersuchungen fährt die AFM-Spitze zeilenweise über die Probe und zeichnet dabei die Höhe und die Härte der Probenoberfläche auf.

Abbildung 77 zeigt die Höhen- und Phasenbilder, die an Compound 2 sowie den verarbeiteten Proben von Compound 2 aufgenommen wurden.

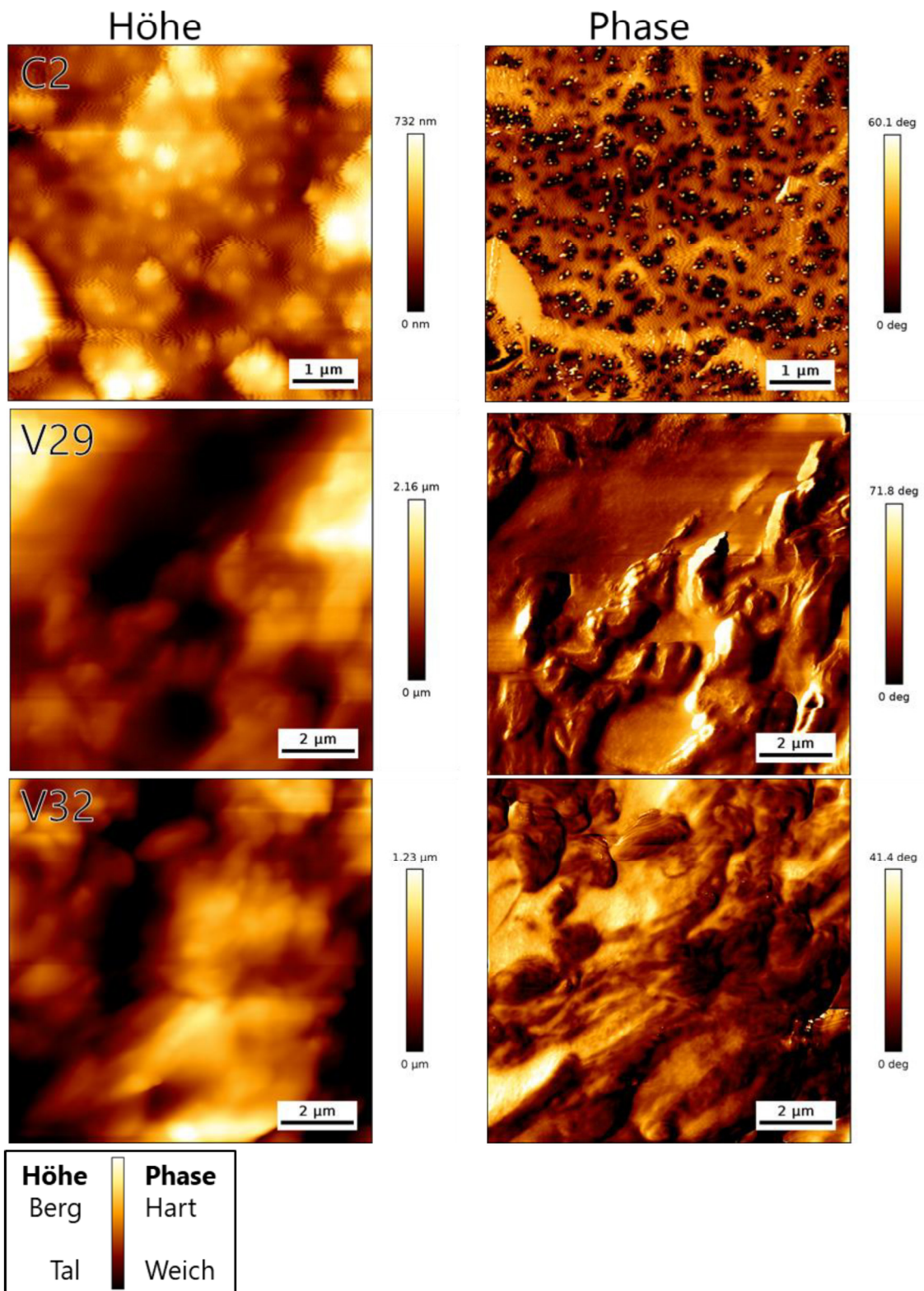


Abbildung 77: Rasterkraftmikroskopien an Compound 2, V29 und V32

An Compound 2 zeigen sich im Phasenbild weiche „Inseln“ in einer harten Matrix. In der Mitte dieser Inseln liegt jedoch immer ein sehr heller Punkt, wie die Detailaufnahme in Abbildung 78 zeigt.

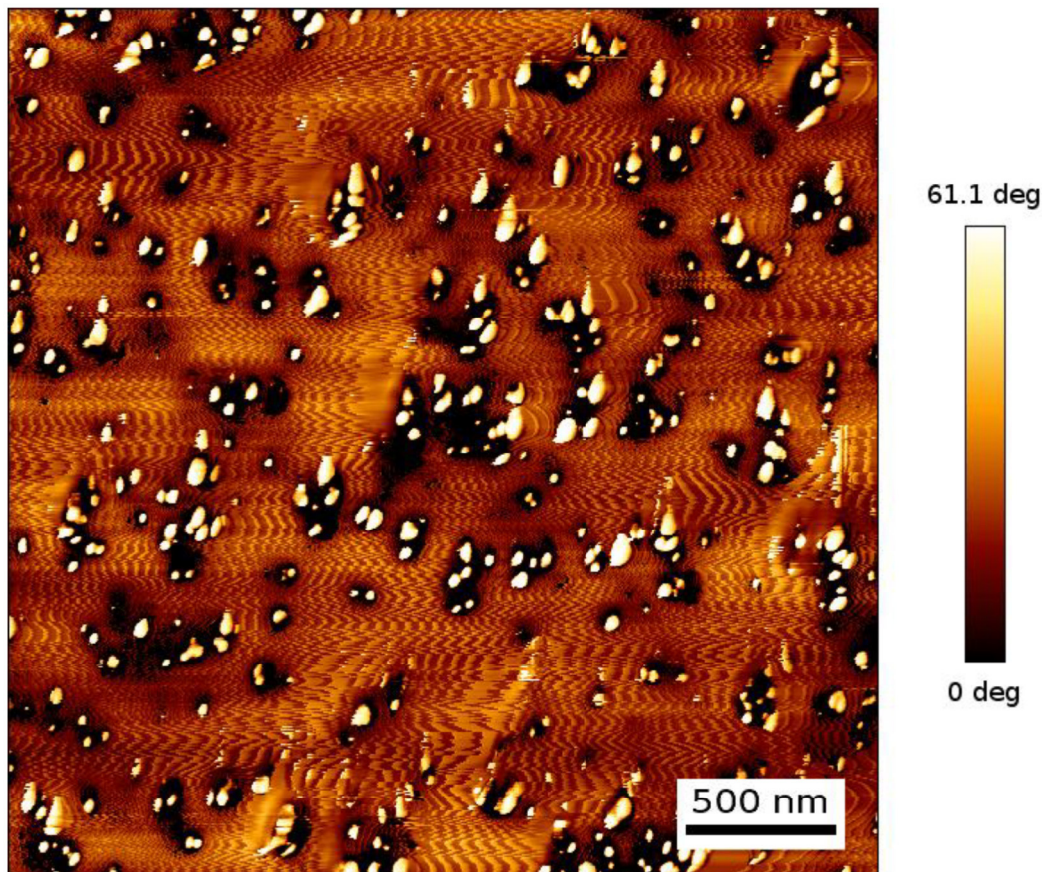


Abbildung 78: Vergrößerte AFM-Aufnahme von Compound 2

Bei diesen hellen Punkten handelt es sich um einen Abbildungsfehler. Zudem ist in der Matrix ein Muster aus Querstreifen erkennbar. Hierbei handelt es sich um Abbildungsartefakte, die durch unterschiedliche Messfehler entstehen können. Mögliche Gründe sind eine chemische Reaktion der Silizium-Nitrit-Spitze mit der TPS-Probe, sich abstoßende Polaritäten der Spitze und der Probe sowie das „Mitschleifen“ von Probenmaterial aus sehr weichen Bereichen. Der Grund kann nicht abschließend geklärt werden. Es war nicht möglich Bilder ohne diese Artefakte aufzuzeichnen.

Die Probe V29 ist nicht eindeutig auswertbar. Im oberen Bereich zeigt sich eine nahezu ebene Fläche, die eine geringe Tiefe und eine mittlere Härte aufweist. Hierbei ist davon auszugehen, dass die Nadel die Probe nicht berühren konnte und es dadurch zu einer fehlerhaften Abbildung kam. Die Phase sollte sich nicht in der Höhengrafik widerspiegeln.

V32 zeigt auf den ersten Blick eine gute Durchmischung der harten und weichen Bereiche, jedoch war auch diese Probe schwer auswertbar und es kann keine gesicherte Aussage über die Morphologie der Probe getroffen werden. Somit können die drei Proben aus Compound 2 nicht hinsichtlich eines Zusammenhangs aus Verarbeitungshistorie und Morphologie verglichen werden.

Abbildung 79 zeigt die AFM-Aufnahmen, die am Compound 7 sowie an den bei 200 °C mit hohem und niedrigem Durchsatz genommenen Proben aufgezeichnet wurden.

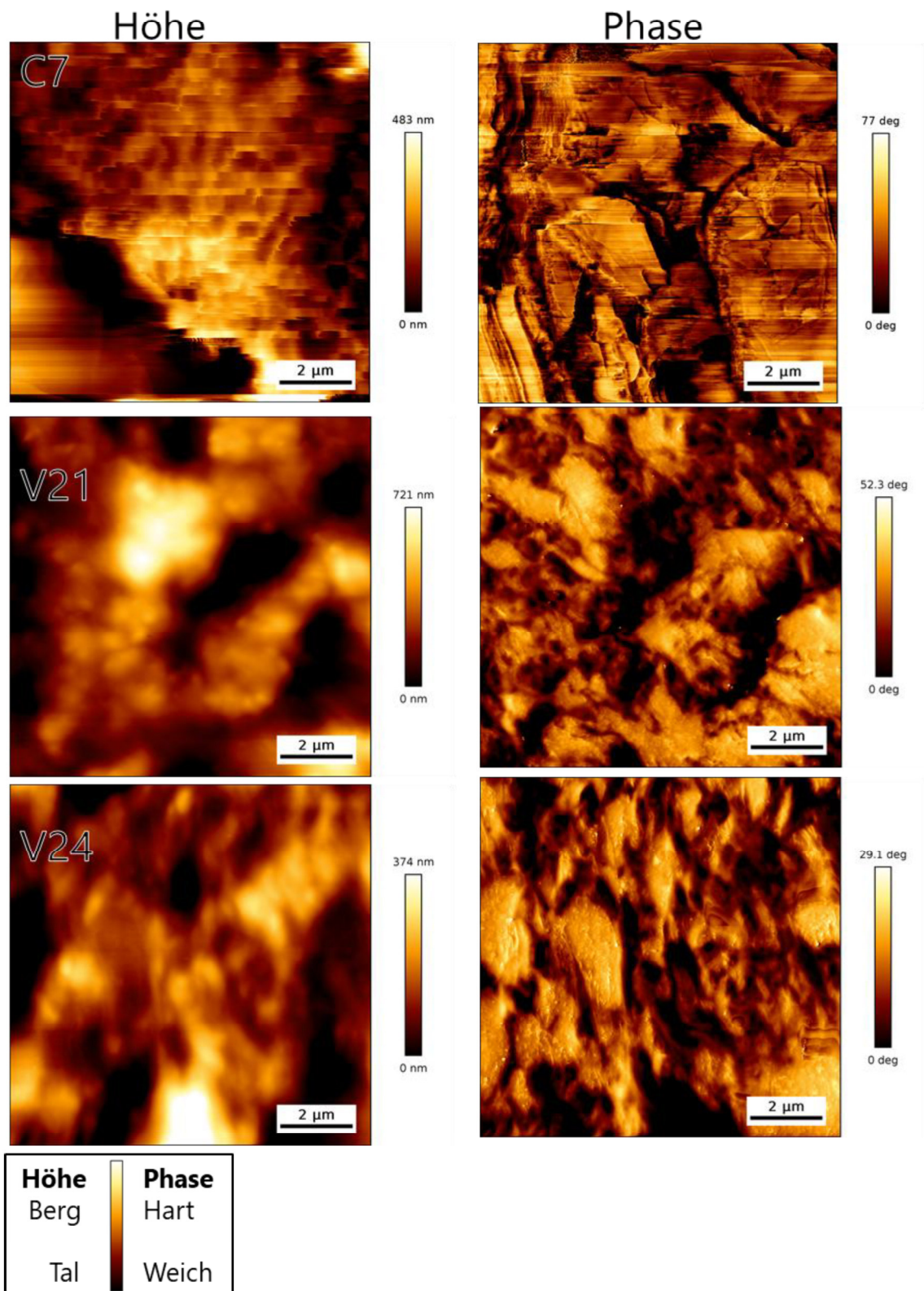


Abbildung 79: Rasterkraftmikroskopien an Compound 7, V21 und V24

Die Aufnahme von Compound 7 als Rohmaterial zeigt in allen Abbildungsversuchen extrem starke Streifenbildung, sowohl im Höhen- als auch im Phasenbild. Diese Bilder können nicht zur Auswertung genutzt werden, da die Artefakte so stark ausgeprägt sind, dass keine gesicherte Aussage getroffen werden kann.

Die Probe V21 zeigt wieder Teile in denen der Höhenunterschied auch im Phasenbild ersichtlich ist. Der besonders hoch liegende Bereich oben links in der Probe zeigt eine glatte, harte Fläche in der Phase. Dieser Zusammenhang darf nicht vorliegen, weshalb auch diese Probe nicht auswertbar ist.

Die Aufnahmen von V24 zeigen im Phasenbild feine „Flakes“ auf der Oberfläche. Eine Vergrößerung ist in Abbildung 80 dargestellt.

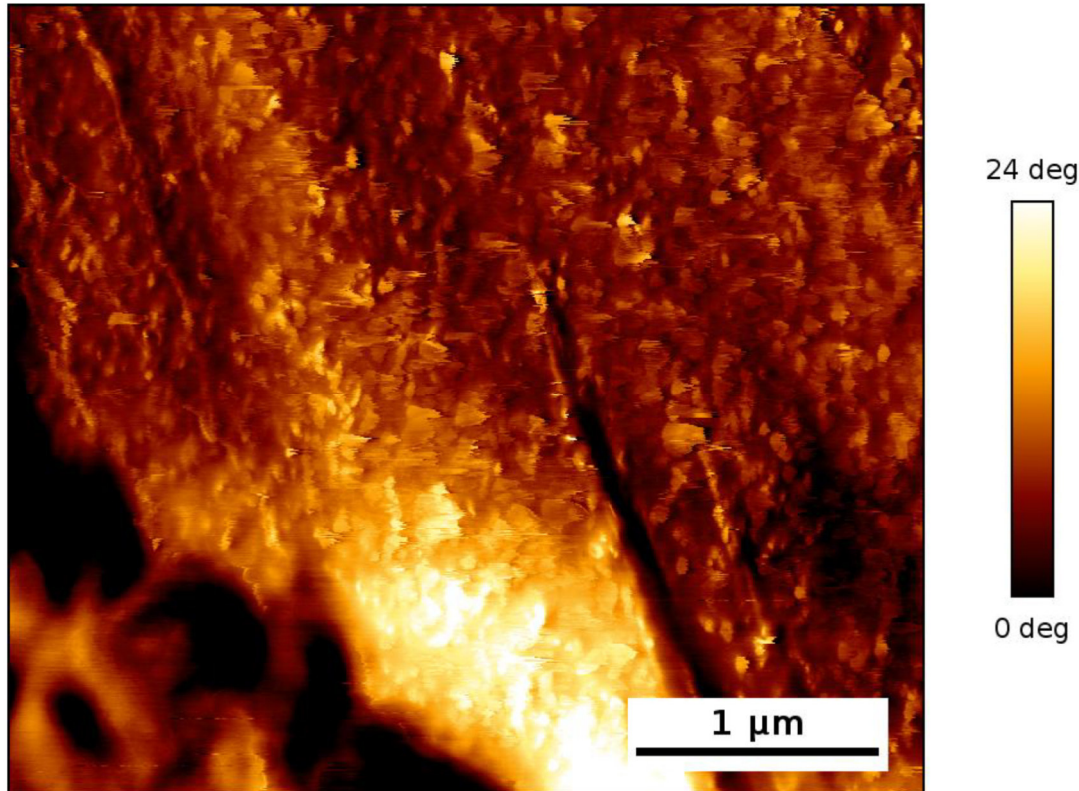


Abbildung 80: Vergrößerte AFM-Aufnahme von V24

In der Vergrößerung zeigt sich, dass die „Flakes“ alle in dieselbe Richtung zeigen, hier ist somit auch von einem Abbildungsfehler auszugehen und nicht von einem auswertbaren Effekt.

Damit kann das Fazit aufgestellt werden, dass auch für die drei hier zu vergleichenden Probe keine Aussage getroffen werden kann, weil es nicht möglich war, aussagekräftige Bilder aufzuzeichnen.

Zuletzt wurde Compound 7 mit den bei 180 °C bei hohem Gegendruck und hohem Durchsatz sowie bei geringem Gegendruck und geringem Durchsatz entnommenen Proben verglichen, wie Abbildung 81 zeigt.

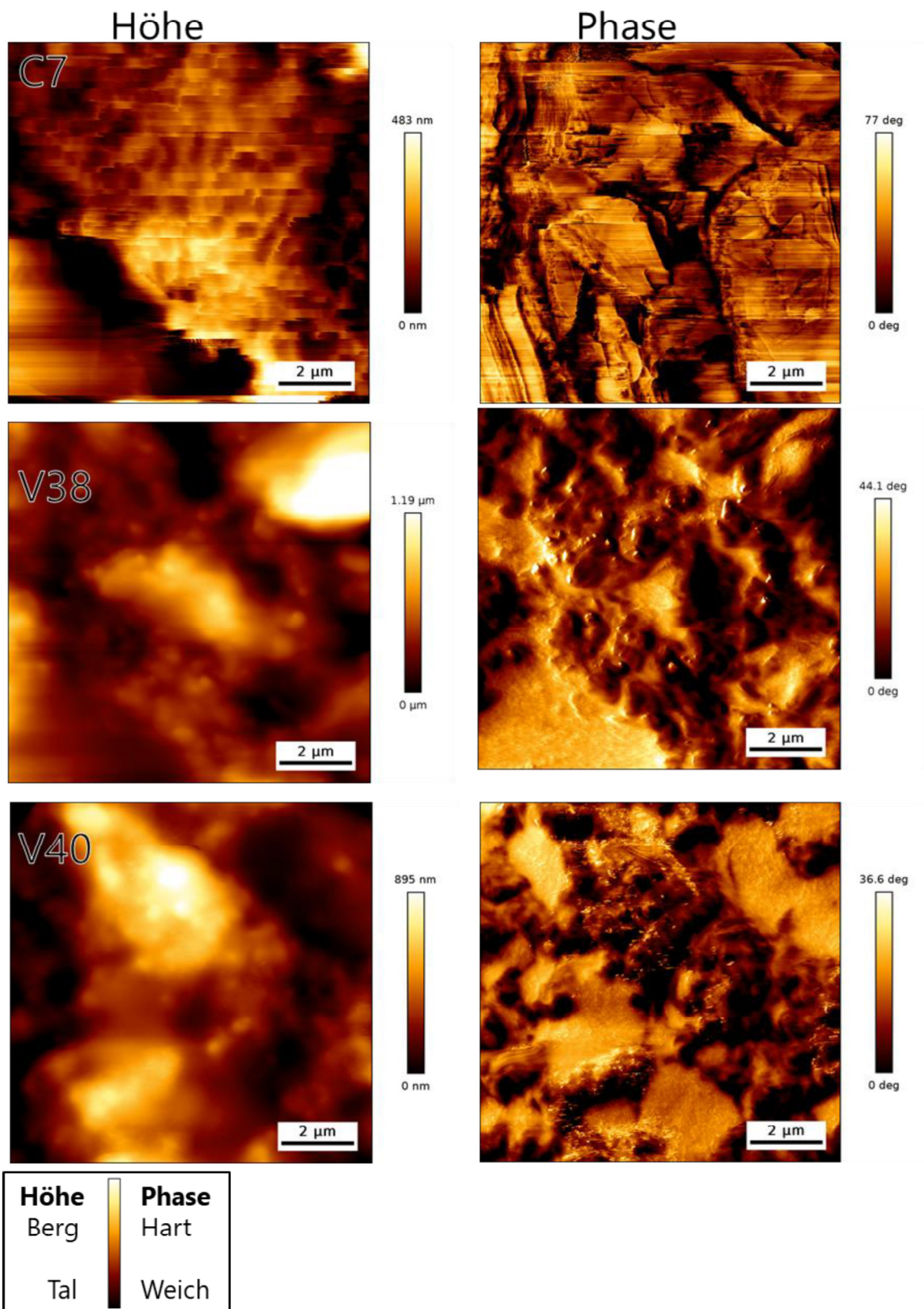


Abbildung 81: Rasterkraftmikroskopien an Compound 7, V38 und V40

Auch hier kam es bei den beiden verarbeiteten Proben zu Wechselwirkungsartefakten, bei denen sich nah an den weichen Bereichen sehr harte Spitzen zeigten. Aus diesem

Grund ist auch für den Vergleich dieser drei Proben keine Aussage über einen Zusammenhang von Verarbeitungshistorie und Morphologie möglich.

Abschließend kann demnach für keine der drei Versuchsreihen eine Aussage über die Morphologieänderung durch die AFM-Aufnahmen getroffen werden.

## 6 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick

Innerhalb des Projekts konnten viele Erkenntnisse zur Verarbeitung von thermoplastischen Elastomeren (TPE) auf Schneckenmaschinen gesammelt werden, sowie aufschlussreiche Erkenntnisse zur Materialdatenbestimmung und deren Einfluss auf die Simulationsgenauigkeit erzielt werden.

Durch die durchgeführten Platte-Platte-Messungen (oszillierend) konnte im Gegensatz zu Literaturangaben und Voruntersuchungen kein Einfluss von Vorscherung auf die Viskosität von den untersuchten TPS-Materialien festgestellt werden.

Es konnte zudem mittels Scherprüfstand gezeigt werden, dass durch die Scherung von TPS kein definierter Kettenlängen Auf- oder Abbau eingeleitet werden kann. Beim Wechsel der Drehzahlen im Prüfstand kam es jedoch bei allen Materialien zu einem zunächst starken Anstieg des Drehmoments, der sich erst langsam über die Zeit abbaut. Dies könnte ein viskoelastischer Effekt sein, der bei Viskositätsmessungen mit limitierter Materialmenge und stufenweise variierten Schergeschwindigkeiten - wie sie im HKR durchgeführt werden - zu Problemen führen kann. Ist die Messzeit nicht ausreichend lang, könnten zu hohe Viskositäten gemessen werden.

Die Versuche mittels Online-Rheometer auf dem Einschecken- und Doppelschneckenextruder zur Ermittlung der Viskosität zwischen Schneckenspitze und Düse zeigten keine signifikante Veränderung der Viskosität bei variablen Prozessparametern. Dies konnte ebenfalls bei der Betrachtung der Viskosität über die Schneckenlänge festgestellt werden. Allerdings liegen die mittels Online-Rheometer gemessenen Viskositäten durchgehend niedriger als die mittels HKR bei gleichen Temperaturen und Scherraten gemessenen Viskositäten.

Durch ausführliche experimentelle Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass das Aufschmelzverhalten mit dem von klassischen Thermoplasten sehr gut vergleichbar ist und Berechnungsmodelle aus der Literatur angewandt werden können. Sowohl auf dem Ein- als auch dem gleichläufigen Doppelschneckenextruder konnte der Aufschmelzverlauf mittels Rußzugabe charakterisiert und anschließend vergleichend simuliert werden. Hierbei zeigte sich eine zu klassischen Thermoplasten vergleichbare, hohe Simulationsgüte. Auch in der Simulation der Viskosität, der Temperatur und des Drucks konnten keine signifikant schlechteren Simulationsergebnisse erzielt werden als bei klassischen Thermoplasten.

Die Simulation der Fließspiralen mittels MoldFlow<sup>®</sup> zeigte zwar Unterschiede zur Realität, diese waren jedoch ähnlich ausgeprägt wie bei dem vergleichend eingesetzten PP. Die berechneten Fließwege waren durchgehend zu gering. Mit steigendem maximalem Druck in den Fließspiralenversuchen wird der Fehler geringer. Eine mögliche Ursache ist, dass bei höheren maximalen Einspritzdrücken das Erstarrungsverhalten zunehmend wichtiger wird und sich deshalb Viskositätsfehler weniger stark ausprägen. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass mittels HKR für alle Materialien höhere Viskositäten als mittels Online-Rheometer gemessen wurden. Dieser Effekt wurde am SKZ auch für andere Materialsysteme (z. B. technische Kunststoffe) detektiert.

Durch die Untersuchung mittels Rasterkraftmikroskop konnte kein Zusammenhang aus Simulationsgüte und Morphologie gefunden werden. Die Anwendung der Methode stellte

sich als äußerst komplex heraus, sodass diese insbesondere für kmU nur wenig geeignet erscheint TPS zu charakterisieren.

Nach all diesen Erkenntnissen wurde entschieden, dass weder die Viskositätsmodelle noch die Aufschmelzberechnung in Schneckenmaschinen für TPS grundlegend angepasst werden müssen. Eine besondere Bedeutung von Vorschlag konnte in keiner der durchgeführten Untersuchungen schlüssig abgeleitet werden.

Daraus können Ingenieure bei der Verwendung von TPS schlussfolgern, dass bekannte Messmethoden sowie Simulations- und Berechnungsmodelle für Extrusionsprozesse angewandt werden können. Die Simulation von TPS in Schneckenmaschinen bedarf keiner weiteren Überarbeitung. Dies gibt Ingenieuren Sicherheit bei der Anwendung dieser Methoden. Die Abweichungen in Spritzgießwerkzeugen lagen in den durchgeführten Untersuchungen ebenfalls in Bereich der gleichen Simulationsgüte wie das verglichene PP. Potentielle Verbesserungen könnten durch die Nutzung von Online-Viskositätsmessungen erreicht werden. Dieser Zusammenhang konnte in der Projektlaufzeit aber nicht mehr betrachtet werden.

In weiteren Arbeiten ist es sinnvoll zu klären, ob hier ein systematischer Messfehler im HKR vorliegt oder ob über das Online-Rheometer generell realistischere Messwerte ermittelt werden. Eine mögliche Ursache ist, dass im Online-Rheometer eine quasi unendliche, sich ständig erneuernde Materialmenge zur Verfügung steht. Dies führt dazu, dass Toleranzen zur Übernahme eines Messpunkts enger gesetzt werden können und bei der Änderung von Scherraten länger gemessen werden kann, bis ein Messpunkt übernommen werden kann. Tendenziell kann dies zu niedrigeren Viskositäten führen. Außerdem ist die Temperaturverteilung im Online-Rheometer vermutlich homogener als im HKR, sofern Prüf- und Massetemperatur nahe beieinanderliegen.

Grundlegend kann Unternehmen empfohlen werden, bei Simulationen, für die es sehr stark auf die Genauigkeit ankommt, verschiedene Messmethoden zu testen und die Simulationen an einfachen Geometrien zu validieren. Eine Kombination aus HKR und Online-Rheometer ist hierfür vielversprechend.

## **7 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der Ergebnisse für kmU und Angaben zur Finanzierbarkeit**

Die Prozessparameter bei Kunststoffverarbeitungsprozessen stehen in Wechselwirkung mit Materialparametern wie der Wärmeleitfähigkeit, Aufschmelzenthalpie und Viskosität, welche die nicht direkt einstellbaren Prozessgrößen wie Verweilzeit, Schergeschwindigkeit sowie Massetemperatur und -druck beeinflussen. Aufgrund dieser komplexen Abhängigkeiten ist die Auslegung von Kunststoffverarbeitungsprozessen mit einem großen Aufwand verbunden. Für die Vielzahl mittelständischer Kunststoffverarbeiter wird es zunehmend schwieriger, bei steigender Rezepturvielfalt den optimalen Prozess bzw. optimale Produktqualität zu erreichen und die zugehörigen Prozessparameter zu identifizieren. Die Simulation von Extrusions- und Spritzgießprozessen stellt in der Kunststofftechnik mittlerweile den Stand der Technik dar. Um teure Trial-and-Error-Versuche zu vermeiden, werden die Prozessparameter zunächst simuliert und digital optimiert.

Dabei stehen Anwender von vielen Kunststoffen häufig vor der Herausforderung, dass das Füllbild an der Maschine nicht mit dem der Simulation übereinstimmt. Die Gründe hierfür können vielfältig sein. Von einem sich unterscheidenden Aufschmelzprozess und damit einhergehend nicht ausreichender Homogenisierung der Schmelze bis hin zu unerwartetem Kettenlängenabbau durch die Scherung im Spritzgießaggregat sind viele Phänomene denkbar. Insbesondere bei Spezialmaterialien wie TPS sind die Ursachen für die Abweichung von Simulation und Realität für die Anwender häufig unklar.

Durch die Untersuchungen innerhalb des Forschungsprojekts konnte ausgeschlossen werden, dass das Aufschmelzverhalten von TPS sich signifikant von Thermoplasten wie PP unterscheidet. Es konnte gezeigt werden, dass bei der Simulation der Schneckenmaschinen eine ausreichende Simulationsgüte hinsichtlich Aufschmelzgrad, Viskositätsverlauf, Druck und Temperatur vorliegt. Es wurde gezeigt, dass weder systematische Nachvernetzung noch Kettenlängenreduktion sich auf die Viskosität im Prozess auswirken. Damit können Compoundier- und Extrusionsanlagen sowie Platifizieraggregate von Spritzgießmaschinen wie auch bei anderen Kunststoffklassen üblich prozesssicher über Simulationen ausgelegt werden. Diese Ergebnisse können direkt nach Projektende umgesetzt werden und steigern das Vertrauen von Unternehmen in die Simulation von TPE Prozessen. Für die Werkzeugfüllung im Spritzgießprozess konnte gezeigt werden, dass die Messfehler von TPE nicht größer als für konventionelle Thermoplaste wie PP sind. Die Unterschiede in der Füllbildsimulation konnten durch die durchgeführten Untersuchungen noch nicht behoben werden. Allerdings konnten vielversprechende Ergebnisse zum Einsatz von Online-Rheometern generiert werden. Durch weitere Forschungsarbeiten im Umfang von 10-100 tEUR kann damit voraussichtlich eine signifikante Verbesserung erzielt werden. Dies würde Rheometerherstellern ermöglichen entsprechende Systeme am Markt zu etablieren und mittelfristig zu qualitativ hochwertigen Materialdaten zu einem für kmU vertretbaren Kostensatz führen. Online-Rheometer sind in der Anschaffung nicht teurer als konventionelle Rheometer. Herausfordernd ist die Wartung, wenn Extruder lange ohne Unterbrechung betrieben werden. Da bei der TPE Compoundierung meist aber nur kleinere Losgrößen von Spezialrezepturen mit Durchsätzen um die 500 kg/h

hergestellt werden, könnte dies weniger problematisch sein als bei Großanlagen mit hohen Durchsätzen.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Zepnik, S. and Kock, J. J. 2019. *Simulation – der Schlüssel zur richtigen Materialauswahl bei TPV*. TPV-Material- und Verarbeitungsparameter. <https://www.plastverarbeiter.de/roh-und-zusatzstoffe/simulation-der-schluesel-zur-richtigen-materialauswahl-bei-tpv.html>.
- [2] Arnold, K. R. and Meier, D. J. 1970. A rheological characterization of SBS block copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 14, 2, 427–440.
- [3] Sebastian, M., John, Lai, C., Graessley, W., Willian, and Register, A., Richard. 2002. Steady-Shear Rheology of Block Copolymer Melts and Concentrated Solutions: Disordering Stress in Body-Centered Cubic Systems. *Macromolecules*, 35, 2707–2713.
- [4] Cossar, S., Nichetti, D., and Grizzuti, N. 2004. A rheological study of the phase transition in thermoplastic polyurethanes. Critical gel behavior and microstructure development. *Journal of Rheology* 48, 3, 691–703.
- [5] Yoon, P. J. and Han, C. D. 2000. Effect of Thermal History on the Rheological Behavior of Thermoplastic Polyurethanes. *Macromolecules* 33, 6, 2171–2183.
- [6] Littek, S., Schöppner, V., Döring, A., and Kuckling, D. 2016. Berechnung des Materialabbaus von PP und PS in der Plastifiziereinheit. Teil 1: Belastung und Materialmodellierung. *Zeitschrift Kunststofftechnik* 12, 5, 338–355.
- [7] Schöppner, V. and Bayazian, H. 2018. *34th International Conference of the Polymer Processing Society (PPS - 34)*.
- [8] Dolansky, T., Gehringer, M., and Neumeier, H. 2007. *TPE Fibel. Grundlagen, Spritzguß*. Gupta, Ratingen.
- [9] Debbaut, B. 2009. Numerical simulation of elastic recovery for uncured rubber compound with a multi-mode Simhambhatla–Leonov model. *Chemical Engineering Science* 64, 22, 4580–4587.
- [10] Crochet, M. J., Davies, A. R., and Walters, K. 2010. *Numerical simulation of non-Newtonian flow*. Rheology series 1. Elsevier, Amsterdam, New York.
- [11] Kroll, J., Turek, S., and Westervoß, P. 2017. Evaluation of nonlinear differential Models for the Simulation of Polymer Melts. *KGK - Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 3, 48–52.
- [12] Abid, A. 2012. *Modellierung und Simulation viskoelastischer Polymerschmelzen*. Zugl.: Kassel, Univ., Diss., 2012. Berichte des Instituts für Mechanik 2012,2. Kassel Univ. Press, Kassel.
- [13] Giesekus, H. 1966. Die Elastizität von Flüssigkeiten. *Rheologica Acta*, 5, 29–35.
- [14] Leonov, A. I. 1990. On the rheology of filled polymers. *Journal of Rheology* 34, 7, 1039–1068.
- [15] Geiger, K. 2017. Numerische Simulation von Strömungsvorgängen in Extrusionswerkzeugen für teilvernetztes oder hochgefülltes Kunststoffschmelzen. *Zeitschrift Kunststofftechnik* 2, 144–174.
- [16] Johannaber, F. and Michaeli, W. 2014. *Handbuch Spritzgießen*. Hanser, München.

- 
- [17] Potente, H. and White, J. L. 2002. *Screw Extrusion. Science and Technology*. Hanser Verlag, München.
- [18] Covas, J., M. Nóbrega, J., and M. Maia, J. 2000. Rheological measurements along an extruder with an on-line capillary rheometer. *Polymer Testing* 19, 2, 165–176.
- [19] Mould, S., Barbas, J., Machado, A. V., Nóbrega, J. M., and Covas, J. A. 2011. Measuring the rheological properties of polymer melts with on-line rotational rheometry. *Polymer Testing* 30, 6, 602–610.
- [20] Mould, S. T., Barbas, J. M., Machado, A. V., Nóbrega, J. M., and Covas, J. A. 2012. Monitoring the Production of Polymer Nanocomposites by Melt Compounding with On-line Rheometry. *IPP* 27, 5, 527–534.
- [21] Machado, A. V., Covas, J. A., and van Duin, M. 2001. Monitoring polyolefin modification along the axis of a twin screw extruder. I. Effect of peroxide concentration. *J. Appl. Polym. Sci.* 81, 1, 58–68.
- [22] Luger, H.-J. and Miethlinger, J. 2019. Development of an online rheometer for simultaneous measurement of shear and extensional viscosity during the polymer extrusion process. *Polymer Testing* 77, 105914.
- [23] T. Schröder. 2018. *Rheologie der Kunststoffe. Theorie und Praxis*, Hanser, München

## 9 Anhang

Zusätzliche Darstellungen zu Kapitel 5.3:

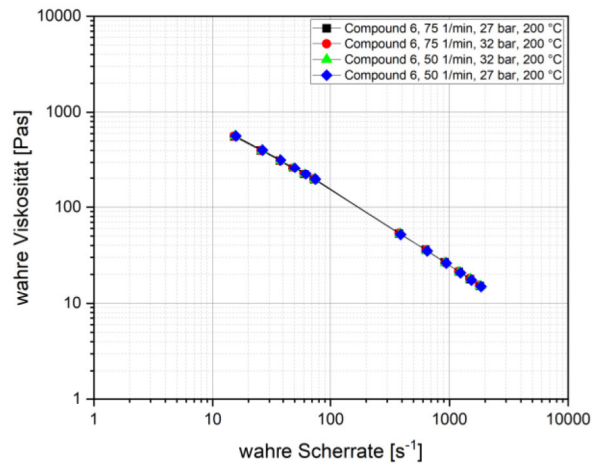


Abbildung 82: Online-Rheometer-Messungen der wahren Viskosität von Compound 6 bei unterschiedlichen Parametereinstellungen (Drehzahl und Durchsatz) mittels der 3-Zonen-Schnecke

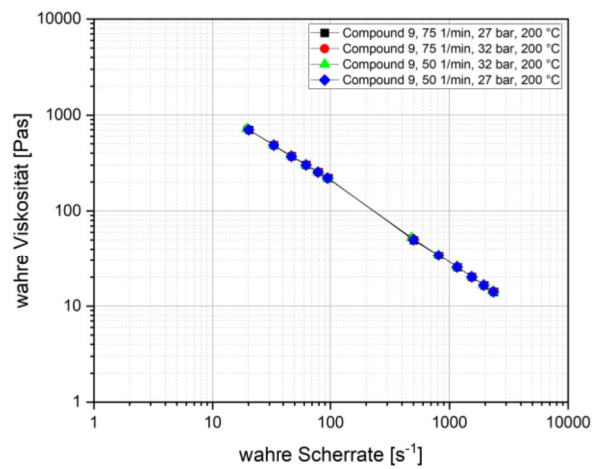


Abbildung 83: Online-Rheometer-Messungen der wahren Viskosität von Compound 9 bei unterschiedlichen Parametereinstellungen (Drehzahl und Durchsatz) mittels der 3-Zonen-Schnecke

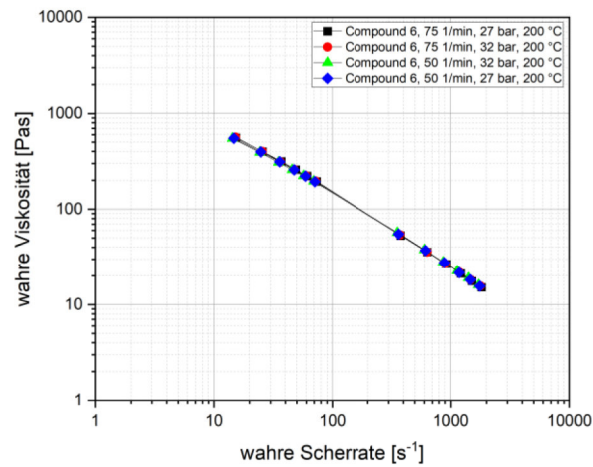


Abbildung 84: Online-Rheometer-Messungen der wahren Viskosität von Compound 6 bei unterschiedlichen Parametereinstellungen (Drehzahl und Durchsatz) mittels der Barrierschnecke

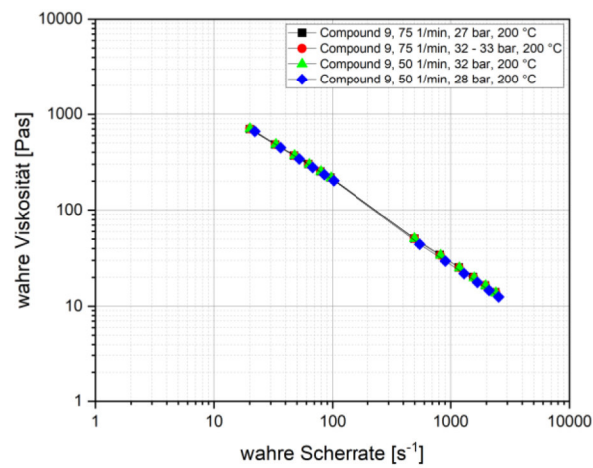


Abbildung 85: Online-Rheometer-Messungen der wahren Viskosität von Compound 9 bei unterschiedlichen Parametereinstellungen (Drehzahl und Durchsatz) mittels der Barrierschnecke

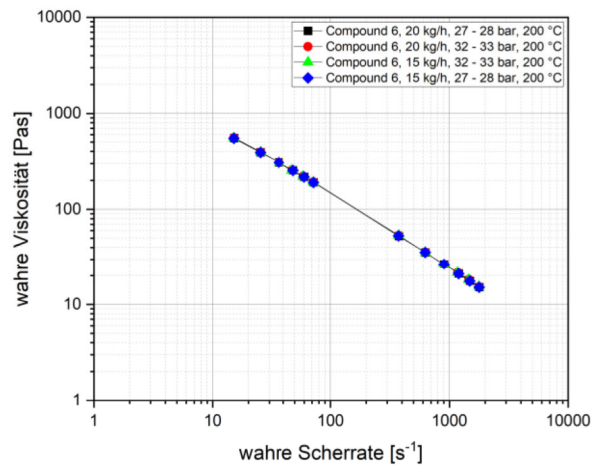


Abbildung 86: Online-Rheometer-Messungen der wahren Viskosität von Compound 6 bei unterschiedlichen Parametereinstellungen (Drehzahl und Durchsatz) mittels Doppelschnecke

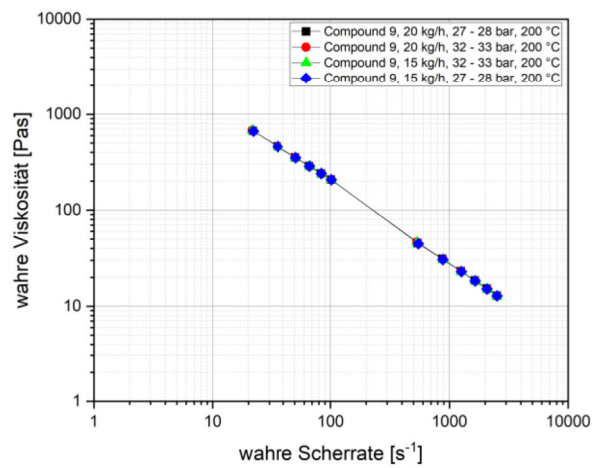


Abbildung 87: Online-Rheometer-Messungen der wahren Viskosität von Compound 9 bei unterschiedlichen Parametereinstellungen (Drehzahl und Durchsatz) mittels Doppelschnecke

Zusätzliche Darstellungen zu Kapitel 5.6:

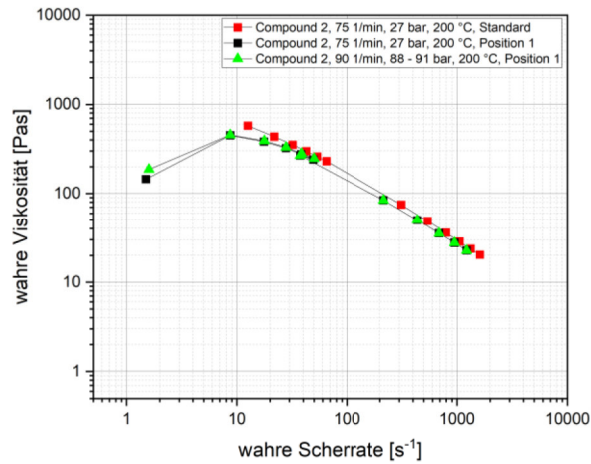


Abbildung 88: Vergleich der Online-Rheometer-Messungen der wahren Viskosität von Compound 2 von der Messung zwischen Schneckenspitze und Düse (vgl. Kapitel 5.4) und der Messung bei Adapterposition 1

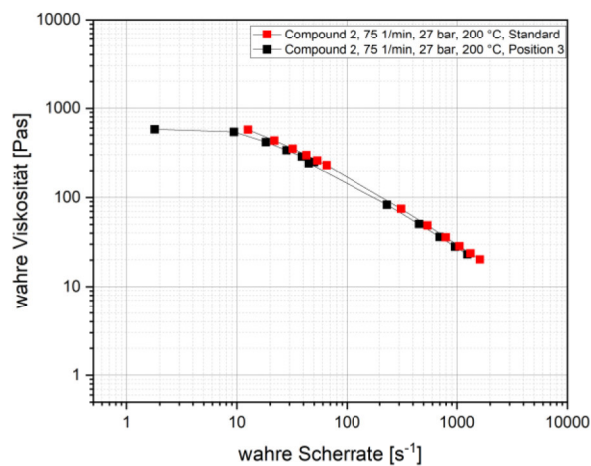


Abbildung 89: Vergleich der Online-Rheometer-Messungen der wahren Viskosität von Compound 2 von der Messung zwischen Schneckenspitze und Düse (vgl. Kapitel 5.4) und der Messung bei Adapterposition 3

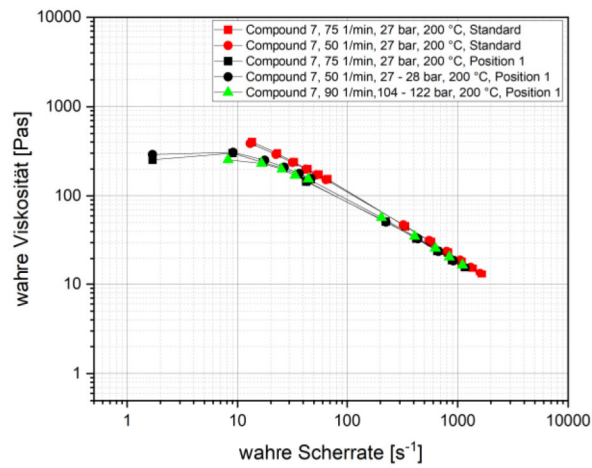


Abbildung 90: Vergleich der Online-Rheometer-Messungen der wahren Viskosität von Compound 7 von der Messung zwischen Schneckenspitze und Düse (vgl. Kapitel 5.4) und der Messung bei Adapterposition 1

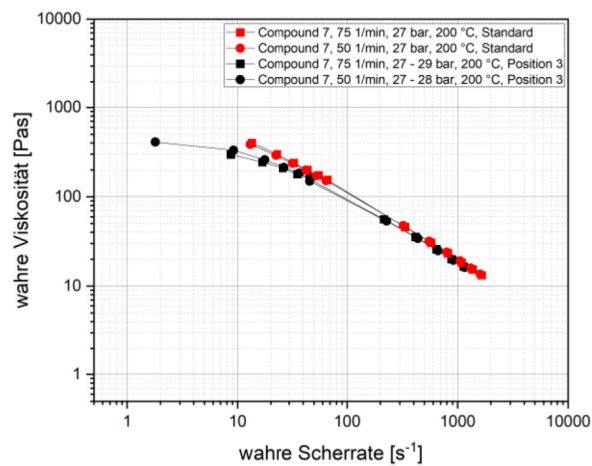


Abbildung 91: Vergleich der Online-Rheometer-Messungen der wahren Viskosität von Compound 7 von der Messung zwischen Schneckenspitze und Düse (vgl. Kapitel 5.4) und der Messung bei Adapterposition 3

Zusätzliche Darstellungen zu Kapitel 5.7:

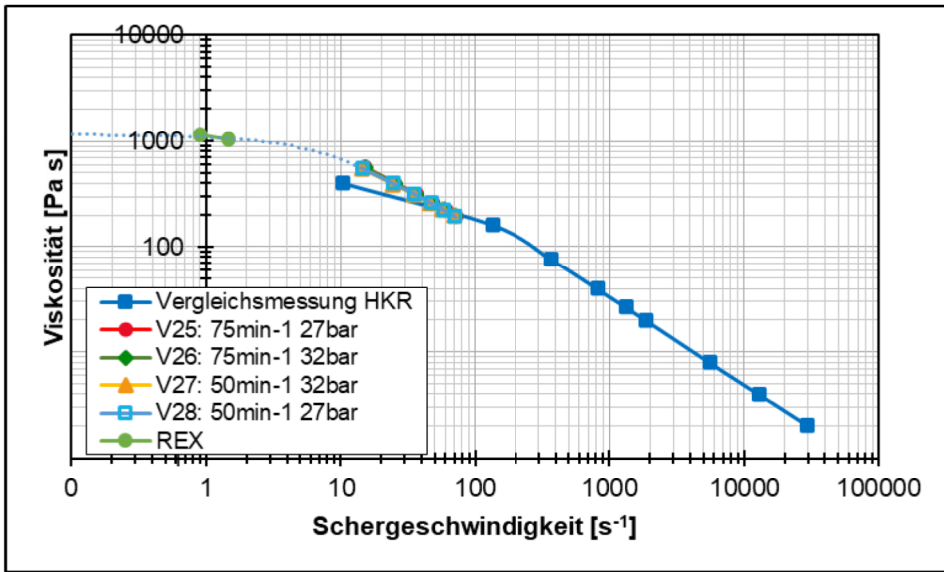


Abbildung 92: Vergleich der Viskositätskurven von Compound 6 vor und nach der Verarbeitung mit einer Barrierschnecke, HKR-Daten und Simulationsergebnissen aus REX

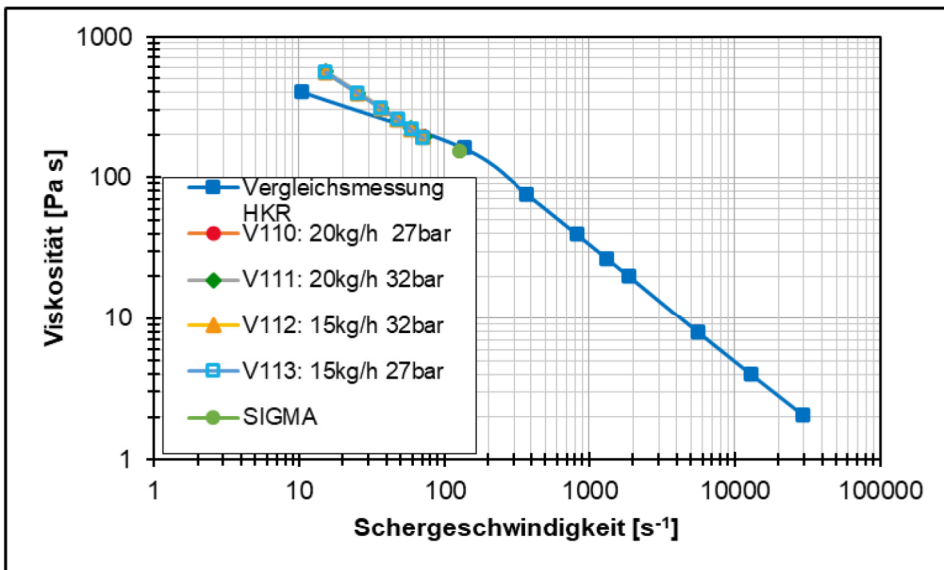


Abbildung 93: Vergleich der Viskositätskurven von Compound 6 vor und nach der Verarbeitung mit einem Doppelschneckenextruder, HKR-Daten und Simulationsergebnissen aus SIGMA

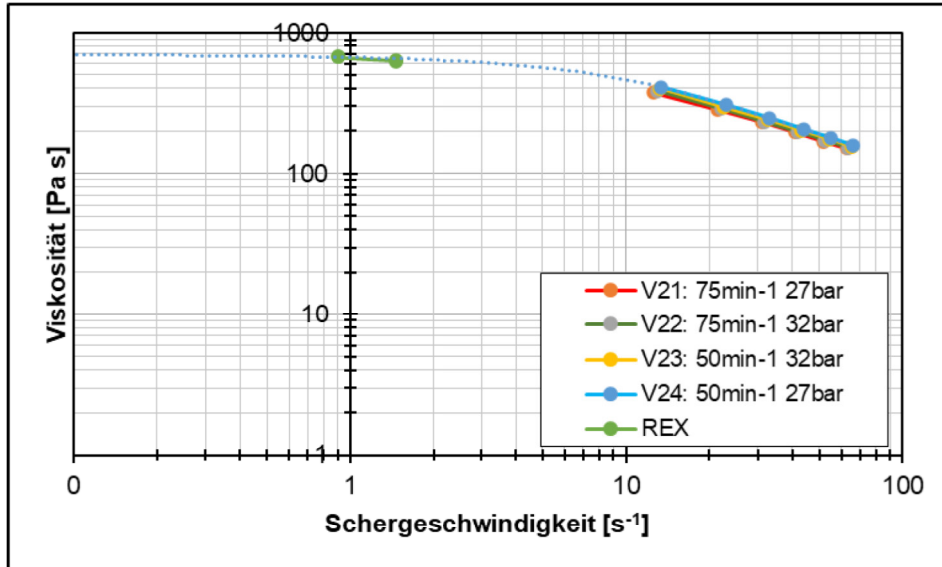


Abbildung 94: Vergleich der Viskositätskurven von Compound 7 vor und nach der Verarbeitung mit einer Barrierschnecke, HKR-Daten und Simulationsergebnissen aus REX

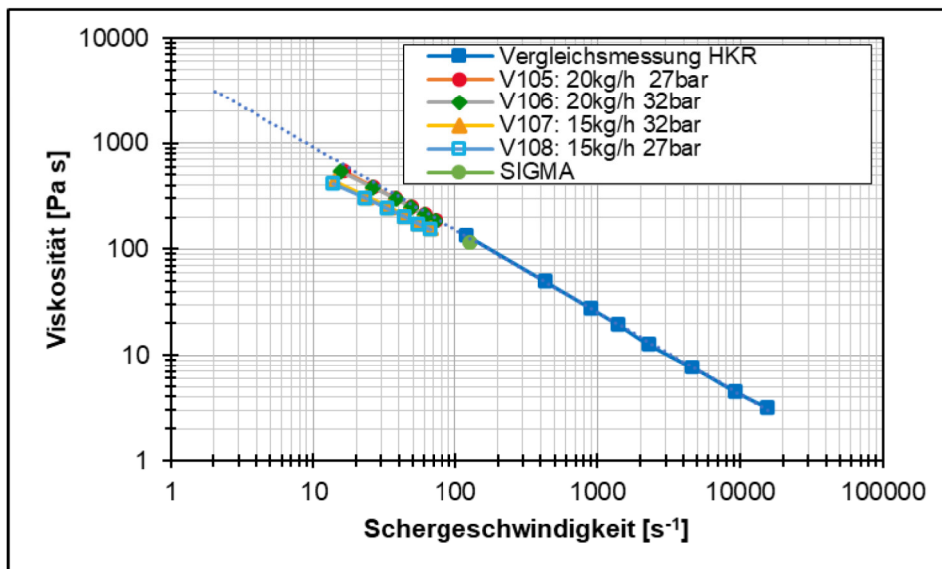


Abbildung 95: Vergleich der Viskositätskurven von Compound 7 vor und nach der Verarbeitung mit einem Doppelschneckenextruder, HKR-Daten und Simulationsergebnissen aus SIGMA

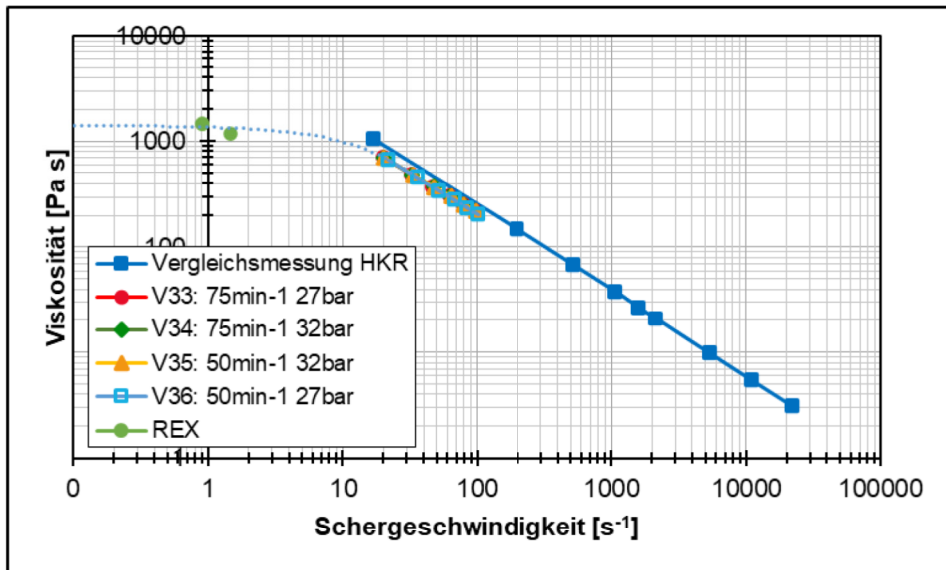


Abbildung 96: Vergleich der Viskositätskurven von Compound 9 vor und nach der Verarbeitung mit einer Barrierschnecke, HKR-Daten und Simulationsergebnissen aus REX

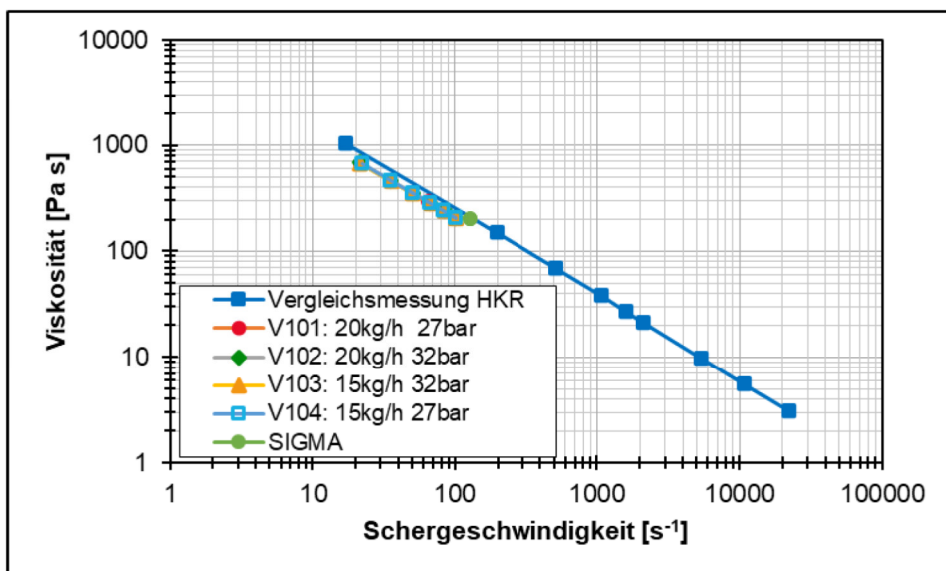


Abbildung 97: Vergleich der Viskositätskurven von Compound 9 vor und nach der Verarbeitung mit einem Doppelschneckenextruder, HKR-Daten und Simulationsergebnissen aus SIGMA