

Polybutylenterephthalat-Partikelschäume mit erhöhter thermischer Beständigkeit

—

Einfluss eines epoxidbasierten Kettenverlängerers auf Verarbeitung und Eigenschaften

Der Fakultät für Ingenieurwissenschaften der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigten Dissertation

von
M.Sc. Tobias Standau
aus
Jena

Erstgutachter: *Prof. Dr.-Ing. Holger Ruckdäschel*
Zweitgutachter: *Prof. Dr. Andreas Greiner*
Tag der mündlichen Prüfung: 02.05. 2023

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe
Universität Bayreuth
2023

Kurzfassung

Seit 70 Jahren gibt es Partikelschäume. Aber erst in den letzten beiden Dekaden richtete sich der Fokus auf andere Polymere, und weniger auf die lang etablierten Vertreter Polystyrol (PS) oder Polypropylen (PP). Ein Trend dabei ist es, Partikelschäume mit erhöhter thermischer Beständigkeit zu entwickeln. Der naheliegende Ansatz, technische Thermoplaste zu verwenden, ist mit einigen Herausforderungen verbunden. Dazu zählen (i) die niedrige Schmelzfestigkeit der meisten infrage kommenden Polymere und (ii) die zu erwartenden abweichenden Bedingungen für die Konsolidierung der Schaumperlen zum Formteil (insbesondere werden hier aufgrund der höheren Glasübergangs- und Schmelztemperaturen höhere Dampfdrücke > 5 bar für die Interdiffusion nötig).

In der wissenschaftlichen und Patentliteratur sind bereits einige wenige Arbeiten zu Partikelschäumen auf Basis von technischen Thermoplasten veröffentlicht. Die vorliegende Arbeit schließt an die Studien von Köppl et al. [1] an, in denen bereits die erfolgreiche Herstellung der Perlen aus Polybutylenterephthalat (PBT) gezeigt werden konnte, jedoch nicht deren Konsolidierung und folglich auch nicht die Beschreibung der (thermo-) mechanischen Eigenschaften der Formteile. Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind Partikelschäume auf Basis von PBT. Zu deren Herstellung wird eine Strategie verfolgt, die zu niedrigeren Dichten (mindestens < 230 kg/m³) führt. Wesentlicher Bestandteil ist zudem die Realisierung einer Konsolidierung der einzelnen Perlen zum Formteil. Damit geht die vorliegende Arbeit deutlich über den gegenwärtigen Stand der Technik hinaus. Ein wesentlicher Teilaspekt dabei ist die chemische Modifikation von PBT und die Beschreibung der damit verbundenen Auswirkungen auf Prozessverhalten und Materialeigenschaften. Infolge der Zugabe eines multifunktionellen Epoxid-basierten oligomeren Kettenverlängerers (Joncryl[®] ADR 4468 der BASF SE) kommt es im Schmelzezustand zu Aufbau- (aber auch Abbau-) Vorgängen, wobei ein Optimum der Konzentration hinsichtlich der Expansion und der Formteileigenschaften erfolgreich im Bereich von 1 Gew. % Kettenverlängerer identifiziert werden konnte. Insbesondere das rheologische Verhalten wird maßgeblich durch die Erhöhung der Molekularmasse und das Einbringen von Verzweigungen geändert. Dies hat Auswirkungen auf die erreichbare Dichte und Zellmorphologie beim Schäumen. Aber auch Prozessparameter, wie Extruderdurchsatz und Wassertemperatur bei der Unterwassergranulierung haben einen großen Einfluss.

Erstmals gelang es, Schaumperlen aus PBT mittels Heißdampf zu Formteilen mit hoher Güte zu konsolidieren. Es konnten Formteildichten von minimal ca. 160 kg/m^3 erreicht werden. Die bei der Konsolidierung ablaufenden Mechanismen der Interdiffusion scheinen von den bekannten (vgl. EPS und EPP) abzuweichen. Auffallend ist auch, dass überhaupt nur mit der chemischen Modifikation ein hinreichend breites Verarbeitungsfenster gefunden werden konnte. Entsprechende Hypothesen zum Konsolidierverhalten wurden aufgestellt. Mit verschiedenen (thermo-)mechanischen Charakterisierungsmethoden konnte ein deutlich höherer Widerstand gegen Druckverformung, insbesondere bei hohen Temperaturen (150 °C und höher) als für eine Referenz aus EPP aufgezeigt werden. Das Potenzial der E-PBT Formteile konnte anhand von Prinzipversuchen demonstriert werden. Wobei unter Druck- und Temperatureinwirkung Sandwichstrukturen mit duromeren bzw. thermoplastischen Deckschichten verpresst wurden.

Short Summary

Bead foams have been around for 70 years. But only in the last two decades the focus has shifted to polymers other than the long-established representatives polystyrene (PS) or polypropylene (PP). One trend is the development of bead foams with increased heat resistance. The obvious approach of using engineering polymers presents a number of challenges. These include (i) the low melt strength of most of the polymers under consideration and (ii) the expected different conditions for consolidation of the foamed beads into the molded part (in particular, due to the higher glass transition and melting temperatures, higher vapor pressures of more than 5 bar can be anticipated to enable sufficient interdiffusion).

A small number of scientific papers and patents on bead foams based on engineering polymers have already been published. The present work follows on from the investigations of Köppl et al. [1], in which the successful production of beads from polybutylene terephthalate (PBT) has already been demonstrated, but not their consolidation and thus not the description of the (thermo-) mechanical properties of the molded parts. The subject of the present work are bead foams based on PBT and the implementation of a strategy that leads to lower densities (at least $< 230 \text{ kg/m}^3$) and allows the consolidation of the individual beads into the molded part, thus going far beyond the current state of the art. An important part of this is the chemical modification of PBT and the description of the associated effects on process behavior and material properties. The addition of a multifunctional epoxy-based oligomeric chain extender (Joncryl® ADR 4468 from BASF SE) results in build-up (but also degradation) processes in the melt state, and an optimal concentration in terms of expansion and molded part properties in the range of 1 wt. % chain extender has been successfully identified. In particular, the rheological behavior is significantly changed by increasing the molecular weight and introducing branching. This affects the achievable density and cell morphology during foaming. However, process parameters such as extruder throughput and water temperature during underwater pelletizing also have a major influence.

For the first time, it has been possible to consolidate foamed beads made of PBT into molded parts of high quality using superheated steam. Part densities of at least approx. 160 kg/m^3 could be achieved. The interdiffusion mechanisms occurring during consolidation appear to differ from those known (cf. for EPS and EPP, respectively). It is also striking that a sufficiently wide processing window could only be found in the case of chemical modification. Corresponding

hypotheses about the consolidation behavior were made. Various (thermo-) mechanical characterizations demonstrated a significantly higher resistance to compression deformation, especially at high temperatures (i.e., 150 °C and higher) than a reference made of EPP. The potential of the E-PBT molded parts could be demonstrated using various pressing processes under the influence of pressure and temperature for the production of sandwich structures with thermoset and thermoplastic face sheets.

Danksagung

Mein erster Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Holger Ruckdäschel für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Lehrstuhl anfertigen zu können; seine Unterstützung, Betreuung und Korrektur. Weiterhin danke ich Prof. Dr. Andreas Greiner für die Übernahme des Korreferats.

Ebenso gilt mein Dank Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt für seine Unterstützung seit 2014. Mein Entschluss nach Bayreuth zu gehen, basiert auf der Empfehlung von Frau PD. Dr. Doris Pospiech – wofür ich ihr sehr danke.

Weiteren Personen möchte ich meinen Dank aussprechen: Dr.-Ing. Thomas Neumeyer für die Korrekturen und Diskussionen in der Entstehungsphase dieser Arbeit, Sebastian Gröschel für das Gelingen der Verarbeitungsversuche, den Studierenden Bianca Hädelt [2], Kathrin Hilgert [3,4] und Andreas Himmelsbach [5] für ihre Ausarbeitungen in den von mir betreuten Abschlussarbeiten und Johannes Meuchelböck für die sehr konstruktive Zusammenarbeit bei der Entwicklung eines Ansatzes zur Quantifizierung der Temperaturbeständigkeit sowie Anne Lang, Jacqueline Uhm, Ute Kuhn, Andreas Mainz, Alexander Brückner und Florian Puchtler für Anleitung, Diskussion und / oder Durchführung diverser Charakterisierungen. Peter Schreier und Max Löhner für die Durchführung der Konsolidierungsversuche und die Bereitstellung von Referenzmaterial. Für die Rechtschreibkorrekturen danke ich Martin Hetz und Daniel Hertzsch. Weiterhin möchte ich mich bei den Kollegen und Kolleginnen des Lehrstuhls bedanken, von denen ich gelernt habe und die in verschiedenster Art zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Weiterhin möchte ich meinen Dank gegenüber Kerstin Mosig für die gute Zusammenarbeit in den vergangenen neun Jahren am Lehrstuhl aussprechen.

Besonderer Dank gilt Jana Maaßen und meiner Familie – insbesondere Oma und Opa – für die nie abbreißende Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Short Summary	III
Danksagung.....	V
Inhaltsverzeichnis	VI
Wiederkehrende Abkürzungen	VIII
Formelzeichen	XI
1 Einführung und Motivation	1
2 Stand der Technik.....	4
2.1 Partikelschaumtechnologie	4
2.1.1 Herstellungsverfahren der Schaumperlen.....	5
2.1.2 Formteilherstellung.....	8
2.2 Entwicklung von Partikelschäumen.....	16
2.3 Temperaturbeständige Schäume.....	21
2.3.1 Schäume auf Basis technischer Thermoplasten und Hochtemperatur- Thermoplasten	21
2.3.2 Beurteilung des mechanischen Verhaltens in Abhängigkeit von Morphologie und Temperatur.....	29
2.3.3 Herausforderungen der Partikelschaumherstellung aus technischen Thermoplasten	39
2.4 Polybutylenterephthalat – Methoden und Eigenschaften der chemischen Modifikation für das Schäumen	41
2.4.1 Thermisches Verhalten	42
2.4.2 Rheologisches Verhalten	43
2.4.3 Chemische Modifikation	45
2.5 Fazit	50
3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit	52
4 Materialien	56
4.1 Polybutylenterephthalat (PBT)	56
4.2 Modifikation	56

4.3	Treibmittel	57
4.4	Referenzmaterial	57
5	Experimentelle Methoden	58
5.1	Verarbeitung der Schaumperlen und Übersicht der Proben	58
5.2	Verarbeitung zum Formteil	60
5.3	Charakterisierungen	61
5.3.1	Thermische Charakterisierung	61
5.3.2	Rheologische Charakterisierung	62
5.3.3	Morphologische Charakterisierung	64
5.3.4	Mechanische und thermo-mechanische Charakterisierung	65
5.3.5	GPC Messungen	69
5.3.6	Brandverhalten	70
5.3.7	Erweiterte Untersuchungen mit Infrarot- und Röntgen-Analyse	70
6	Ergebnisse und Diskussion	72
6.1	Optimierung der Materialzusammensetzung anhand des Erscheinungsbildes der Schaumperlen	72
6.2	Einfluss des Kettenverlängerers auf die Eigenschaften der Schaumperlen	80
6.2.1	Rheologisches Verhalten	80
6.2.2	Dichte und Morphologie	85
6.2.3	Thermisches Verhalten	86
6.3	Formteilkonsolidierung	89
6.4	Formteileigenschaften	99
6.4.1	Mechanische und thermo-mechanische Charakterisierung	99
6.4.2	Potenzialbeurteilung	110
7	Zusammenfassung und Ausblick	114
7.1	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	114
7.2	Ausblick	116
8	Anhang	117
9	Literaturverzeichnis	122
	Lebenslauf	137
	Publikationen	138

Wiederkehrende Abkürzungen

AFM	engl. Atomic Force Microscope (Rasterkraftmikroskop)
AP	Arbeitspaket
BASF	Badische Anilin und Soda Fabrik
COOH	Carboxylgruppe
COOCH ₃	Methylestergruppe
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CO ₂ eq	Kohlenstoffdioxid-Äquivalent
D	(Schnecken-) Durchmesser
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMA	Dynamisch Mechanischen Analyse
DSC	Dynamischen Differenzkalorimeter
E-mPPE	expandiertes modifiziertes Polyphenylenether
E-PBT	expandiertes Polybutylenterephthalat
E-PC	expandiertes Polycarbonat
E-PLA	expandiertes Polylactid
E-PMI	expandiertes Polymethacrylimid
E-TPU	expandiertes thermoplastisches Polyurethan
E-PHBH	expandiertes Polyhydroxyalkanoat
E-PESU	expandiertes Polyethersulfon
endo	endotherm
EPA	expandiertes Polyamid
EPE	expandiertes Polyethylen
EPP	expandiertes Polypropylen
EPS	expandierbares Polystyrol
FT-IR	Fourier-Transformations Infrarot
GPC	Gelpermeationschromatographie
HFIP	Hexafluorisopropanol
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HT	Hochtemperatur
IR	Infrarot(strahlung)
ISO	engl. International Organization for Standardization
k. A.	keine Angabe
KV	Kettenverlängerer
L	(Schnecken-) Länge
MAHRE	engl. maximum average rate of heat emission (Maximum der Wärmefreisetzungsrate)
MVR	engl. melt volume rate (Schmelzevolumenfließrate)
o. g.	oben genannt
OH	Hydroxylgruppe
PA	Polyamid

PAI	Polyamidimid
PBAT	Polybutylenadipat-terephthalat
PBS	Polybutylensuccinat
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PEI	Polyetherimid
PESU	Polyethersulfon
PSU	Polysulfon
PET	Polyethylenterephthalat
phr	engl. parts per hundred rubber (Angabe bezieht sich auf 100 Teile des Polymers)
PHRR	engl. peak heat release rate (Maximum der Wärmefreisetzung)
PLA	Polylactid
PMDA	Pyromellitsäuredianhydrid
PMI	Polymethacrylimid
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMS	Poly-Para-Methylstyrol
POSS	Polyhedrales oligomeres Silsesquioxan
PP	Polypropylen
PPE	Polyphenylenether
PPSU	Polyphenylsulfon
PS	Polystyrol
PSU	Polysulfon
PTFE	Polytetrafluorethylen (auch "Teflon")
PVA	Polyvinylalkohol
®	Registered Trademark
RI	engl. refraction index (Brechungsindex)
SE	Sekundärelektronen
THF	Tetrahydrofuran
TM	Treibmittel
™	Trademark
TPU	Thermoplastisches Polyurethan
TSP	engl. total smoke production (Gesamtrauchfreisetzung)
UL94	Underwriter Laboratories 94 (Vorschrift zur Brandprüfung)
UWG	Unterwassergranulierung
UXF	engl. universal extension fixture (Universal Dehnhalterung)
VER	engl. volume expansion ratio (Volumenexpansionsrate)
v. l. n. r.	von links nach rechts
v. o. n. u.	von oben nach unten
vgl.	vergleiche

WAXS	engl. wide angle X-ray scattering (Weitwinkelröntgenbeugung)
ZnSe	Zinkselenid
μ -CT	Mikro-Computertomographie

Formelzeichen

\bar{d}	mittlerer Durchmesser
d_{50}	Durchmesser (50. Perzentil)
d_{95}	Durchmesser (95. Perzentil)
DP	engl. difference pressure (Differenzdruck)
E	E-Modul
E_C	Kompressionsmodul
E'	Speichermodul
Efn	engl. number average (epoxy) functionality
Efw	engl. weight average (epoxy) functionality
$\dot{\epsilon}$	Dehnrage
ϵ	Deformation
F	Kraft
γ	Amplitude (engl. strain)
H_0	Ausgangshöhe
HDT	engl. Heat Distortion Temperature (Wärmeformbeständigkeit)
m	Masse
\dot{m}	Massestrom (bzw. Durchsatz)
\bar{m}	mittlere Masse
M_n	zahlenmittlere Molekularmasse
M_w	massenmittlere Molekularmasse
$n_{B-Extruder}$	Drehzahl des B-Extruders
n_{UWG}	(Messer-) Drehzahl der UWG
η_E	Dehnviskosität
$ \eta_S^* $	komplexe Viskosität (der Schmelze)
p_{Masse}	Massedruck (der Schmelze)
σ, σ_D	(Druck-) Spannung; mit Indizes für die Stauchung in % oder m für maximal
RT	Raumtemperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
T_{HS}	engl. heat stability temperature (Wärmeformbeständigkeit)
THR	engl. total heat release (Gesamtwärmefreisetzung)
T_m	Schmelztemperatur
T_{Masse}	Massetemperatur (der Schmelze)
t_{ti}	engl. time to ignition (Zeit bis zur Entzündung)
v	Abzugsgeschwindigkeit
VST	engl. Vicat Softening Temperature
χ	Kristallinität

1 Einführung und Motivation

Die Geschichte der Partikelschäume begann 1949 bei der BASF mit einer von Dr. Fritz Stastny zum Trocknen in den Ofen gelegten Probe von mit Pentan beladenem Polystyrolgranulat, das unerwartet aufschäumte und die Schuhcremedose, die als Behältnis diente, nunmehr in einem Stück ausfüllte. Es folgten ein Patent [6] und die Markteinführung des ersten Partikelschaums, dem expandierbaren Polystyrol (EPS); auch bekannt als Styropor®. Neben EPS hat sich bis heute vor allem expandiertes Polypropylen (EPP) als Partikelschaum etabliert. Partikelschäume vereinen den Vorteil einer niedrigen Dichte, die industriell sonst nur bei Polyurethanschäumen und bei Thermoplastschäumen mit dem Schaumextrusionsverfahren erreicht wird, mit der Möglichkeit auch relativ komplexe Geometrien endkonturnah – ähnlich dem Spritzgießen – abzubilden. Allerdings, so wie die Geschichte des Partikelschaums im Ofen beginnt, endet sie dort auch sehr schnell wieder; und zwar bei Temperaturen jenseits von 100 °C. Denn die beiden etablierten Partikelschäume EPS und EPP haben relativ geringe Dauergebrauchstemperaturen von ca. 80 bzw. 100 °C.

Mit diesen Dauergebrauchstemperaturen sind bestimmte Anwendungen und Prozesse ausgeschlossen. Dazu zählen u. a. Anwendungen im Motorraum (sog. under-the-hood-Applikationen), lasttragende Strukturen im Innenraum von Automobilen, wo sich durch Hitzestau sehr hohe Temperaturen entwickeln können. Aber auch bei Dämmungen von Bauteilen oder Leitungen, die Temperaturen über 100 °C erreichen. Weiterhin gibt es Prozesse in der Verarbeitung, die kurzzeitig oder länger anhaltende thermische Belastungen bewirken. Hierbei treten hohe Anforderungen an das Material auf, welche mit EPS und EPP nicht erfüllt werden können. Dazu zählen etwa der Trocknungsschritt bei der Lackierung von Automobilkarosserien (ca. 200 °C im IR-Tunnel für bis zu 30 Minuten) oder die Sandwichkonsolidierung in Pressverfahren. Großes Potenzial bietet hier prinzipiell der Einsatz technischer Thermoplaste, mit denen aufgrund höherer Schmelztemperaturen T_m (bzw. Glasübergangstemperaturen T_g) das Limit zu höheren Temperaturen verschoben werden kann. Abbildung 1 zeigt die in diesem Zusammenhang wichtige Wärmeformbeständigkeit nach Vicat (DIN EN ISO 306 VST/B) bzw. HDT (DIN EN ISO 75-1 B) für die kompakten Kunststoffe Polystyrol (PS), Polypropylen (PP), Polybutylenterephthalat (PBT), Polycarbonat (PC), Polyamid 6 (PA 6) und Polyethylenterephthalat (PET) auf Basis von Datenblattangaben der

Hersteller. Zusätzlich sind die zugehörigen Glasübergangstemperaturen T_g und Schmelztemperaturen T_m eingezeichnet. Es wird ersichtlich, dass für amorphe Thermoplaste die Wärmeformbeständigkeit mit der T_g korreliert und sie bei teilkristallinen Thermoplasten zwischen T_g und T_m liegt. Deutlich höhere Werte für die Wärmeformbeständigkeit als die Massenkunststoffe PS und PP im kompakten Zustand weisen die technischen Thermoplaste (PC, PA 6, PBT und PET) auf. Zwar ist die Wärmeformbeständigkeit von PA 6 von den hier gezeigten Polymeren am höchsten, vom Preis ist laut Branchenportal plasticker.de [7] PBT mit 2,45 €/kg günstiger als PC (2,89 €/kg) und PA 6 (2,69 €/kg) (Stand Mai 2022).

Weder VST noch HDT sind für Schäume vorgesehen; es gibt verschiedene Messtechniken, die derzeit zur Bewertung der thermischen Belastbarkeit von Schäumen herangezogen werden. Diese sind stark abhängig u. a. von der Morphologie und der Dichte des Schaumes. Die Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen Schäumen oder zwischen den Methoden ist nicht gegeben (siehe auch Abschnitt 2.3.1).

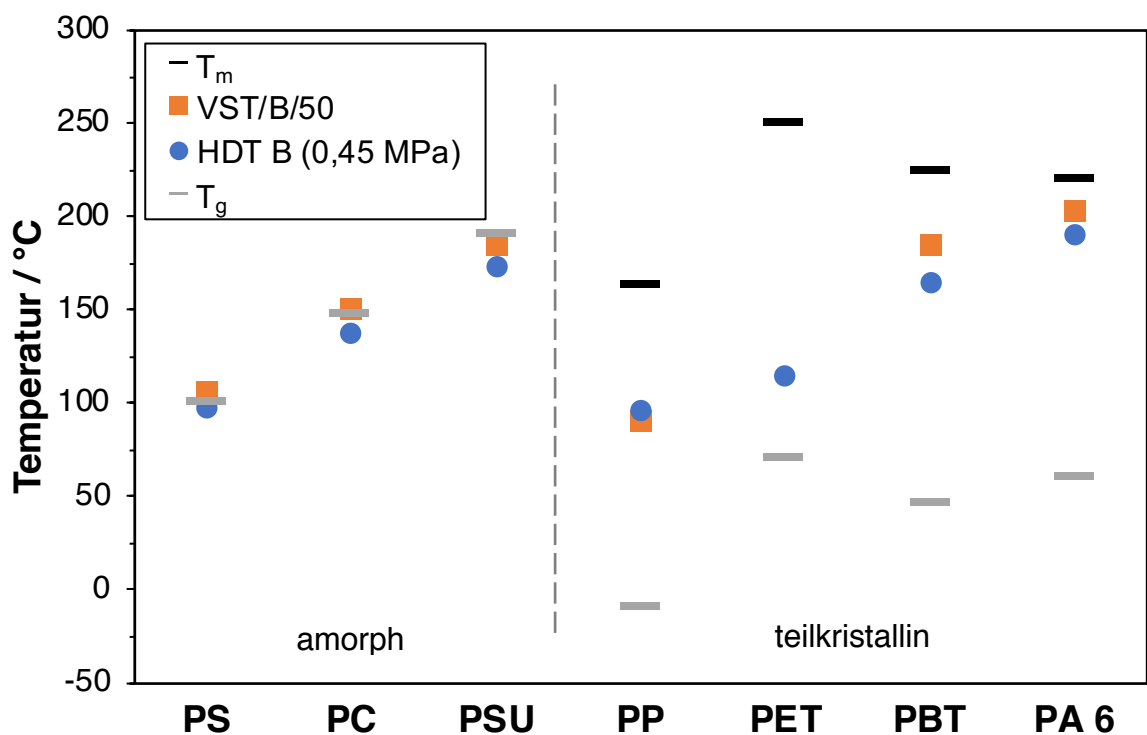


Abbildung 1 Vergleich von Datenblattangaben verschiedener kompakter Kunststoffe zu T_g , T_m , VST (50 N) und HDT (0,45 MPa). (vgl. [3]; siehe auch Abschnitt 2.3.2)

Im letzten Jahrzehnt gab es etliche Neuentwicklungen im Bereich der Partikelschäume, wenngleich die Anzahl an wissenschaftlichen Beiträgen zu Partikelschäumen vergleichsweise überschaubar ist. Tendenziell erfuhren besonders die Themen Nachhaltigkeit, Verbesserung

des mechanischen Verhaltens, Einbringung von Flammschutzmitteln und eine erhöhte thermische Beständigkeit Aufmerksamkeit. Gerade für die Erhöhung der thermischen Beständigkeit sind technische Thermoplasten von Interesse. Es gibt bereits einige kommerzielle Lösungen, die aber (i) mitunter nur eine geringe Verbesserung der Wärmeformbeständigkeit aufweisen und / oder (ii) relativ teuer sind. Insbesondere sind mit den technischen Thermoplasten im Bereich der Verarbeitung – aufgrund der oft niedrigen Schmelzefestigkeit – Herausforderungen verbunden. Entsprechende Lösungsansätze sind jedoch kaum publiziert. Vielversprechend ist der Einsatz chemischer Modifikatoren, sog. Kettenverlängerer (KV), welche sich u. a. im Bereich des Recyclings (PET) und beim Schäumen von Bio-Kunststoffen (PLA) als effizientes Mittel herausgestellt haben, um die rheologischen Eigenschaften an die jeweiligen Anforderungen anzupassen. Grundlegende Zusammenhänge von Prozess und End-eigenschaften sind für die Entwicklung neuartiger Partikelschäume daher von sehr großer Bedeutung.

Abhängig davon, ob das Ausgangspolymer amorph oder teilkristallin ist und ob die Glasübergangstemperatur T_g oberhalb oder unterhalb der Raumtemperatur RT liegt, können expandierbare (z. B. EPS, amorph, $T_g > RT$) oder expandierte Partikelschäume (z. B. EPP, teilkristallin, $T_g < RT$) erzeugt werden. Für erstere wird ungeschäumtes (aber bereits gasbeladenes) Mikro-Granulat zum Verarbeiter transportiert, wo dieses erst unmittelbar vor der Formteilkonsolidierung zu Schaumperlen mit der gewünschten Zieldichte expandiert wird (sog. Vorschäumen). Dies bedeutet kleinere Transportvolumina und eine etwas größere Flexibilität hinsichtlich der Einstellung des Dichtebereichs. Üblich dafür ist allerdings die Verwendung organischer Treibmittel, welche aufgrund ihrer hohen Löslichkeit für lange Zeit in den amorphen Bereichen „gespeichert“ werden können; die aber ein deutlich größeres Treibhauspotenzial haben als CO_2 , das zur Herstellung expandierter Schaumpartikel verwendet werden kann.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der reaktiven Modifikation von Polybutylenterephthalat, das in einem kontinuierlichen Prozess zu expandierten Schaumperlen verarbeitet und anschließend zu Formteilen konsolidiert wird. Dabei steht die komplexe Abstimmung von Material und Prozess im Fokus. Außerdem erfolgt eine Einordnung der Endeigenschaften der Formteile gegenüber dem bereits am Markt etablierten EPP. So soll ein Beitrag zum tieferen Prozessverständnis und zur Abschätzung des Potenzials von Partikelschäumen aus chemisch modifizierten technischen Thermoplasten geleistet werden.

2 Stand der Technik

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Techniken zur Herstellung von Schaumperlen vorgestellt. Außerdem werden die aktuellen Entwicklungen im Bereich der Partikelschäume zusammengefasst. Die Notwendigkeit der chemischen Modifikation, die beim Schäumen technischer Thermoplaste zu beachten ist sowie das Potenzial, das sich aus der Verwendung von Polybutylenterephthalat durch eine höhere Wärmeformbeständigkeit ergibt, werden aufgezeigt.

2.1 Partikelschaumtechnologie

Bei der Herstellung von Schäumen aus thermoplastischen Kunststoffen haben die Verfahren Schaumextrusion, Schaumspritzgießen und das Partikelschäumen industrielle Relevanz erlangt. Wobei Schaumextrudate in sehr niedrigen Dichten von etwa 30 kg/m^3 (und geringer) erzeugt werden können. Diese sind aber in ihrer Geometrie von der Geometrie der Extruderdüse abhängig, weswegen üblicherweise nur Halbzeuge in Form von Schaumplatten, geschäumten Folien oder einfachen geschäumten Profilen kontinuierlich erzeugt werden. Das Schaumspritzgießen bietet hingegen die Möglichkeit komplexe Formen bei nur mittlerer Dichtereduktion (in der Praxis üblicherweise bis etwa 30 %; abhängig von Polymer und Treibmittel ergeben sich Dichten bis zu 700 kg/m^3) abzubilden. Bei der Partikelschaumtechnologie ist es jedoch möglich Teile mit komplexer Geometrie und gleichzeitig niedrigen Dichten herzustellen. Etabliert haben sich Partikelschäume aus den Massenkunststoffen Polystyrol (EPS) und Polypropylen (EPP). Die Produktion erfolgt üblicherweise mehrstufig durch Herstellung einzelner Schaumperlen (teilweise durch Vorschäumen von gasbeladenem Mikro-Granulat) und der späteren Konsolidierung zum Formteil (in der Regel durch Heißdampf) [8]. Dieser Vorgang wurde im ursprünglichen Patent als „Sintern“ [6] bezeichnet. Mittlerweile wird häufig der Begriff „Verschweißen“ verwendet. Dies ist allerdings wissenschaftlich nicht exakt bzw. irreführend. Zwar wird hier ebenfalls – ähnlich wie bei einem klassischen Schweißprozess (vgl. Vibrationsschweißen o. ä.) – durch Energiezufuhr die Kettenmobilität erhöht, allerdings sind die notwendigen wirkenden Kräfte und die Dimensionen sehr unterschiedlich. Während beim klassischen Schweißen die relevanten Vorgänge durchaus im makroskopischen Bereich (mehrere Millimeter dicke

Schweißnaht) mit vergleichsweise hohem (Anpress-) Druck stattfinden, wobei es zum Fließen der Schmelze kommt, können sich die interdiffundierenden Ketten bei den Partikelschäumen nur im Bereich des Gyrationradius der Polymerketten bewegen (also in wenigen Ångström der dünnen Zellaußenwände), da sonst die Schaumstruktur zerstört würde (siehe auch Abschnitt 2.1.2 und Abbildung 8). In dieser Arbeit werden daher die Begriffe Formteilkonsolidierung (im Sinne des Prozesses) bzw. Ketteninterdiffusion (im Sinne der auf submikroskopischer Ebene ablaufenden Vorgänge) verwendet.

2.1.1 Herstellungsverfahren der Schaumperlen

Das Schäumen von Polymeren ist in der Literatur bereits umfangreich untersucht worden. Ein guter Überblick über die allgemeinen physikalischen Grundlagen des Schäumens (Treibmittelsorption, Zell-Nukleierung usw.) findet sich unter anderem in den Review-Arbeiten von Okolieocha et al. [9] und Raps et al. [8].

Für die Herstellung von polymeren Schaumperlen haben sich verschiedene Methoden etabliert, die grundsätzlich in zwei Kategorien unterteilt werden können. So ist es möglich (i) über einen Zwischenschritt aus expandierbarem Mikro-Granulat oder (ii) direkt expandierte Schaumperlen zu erzeugen (vgl. Abbildung 2 und 3). Die Wahl der Herstellungsmethode hängt vom eingesetzten Polymer ab und bestimmt damit die späteren Eigenschaften der Schaumperlen; außerdem bedingt sie die Mechanismen während der Formteilkonsolidierung.

Erzeugung von Schaumperlen aus expandierbarem Mikro-Granulat

Die Erzeugung von expandierbarem Mikro-Granulat birgt den Vorteil, dass das Volumen beim Transport vom Erzeuger bis zum Formteilersteller gering gehalten werden kann und somit Kosten und auch CO₂-Emissionen niedrig bleiben [8].

Voraussetzung hier ist, dass das eingesetzte Treibmittel gut im Polymer löslich ist und die Affinität so hoch ist, dass das Treibmittel über eine längere Zeit im Polymer gehalten werden kann. Expandierbare Partikelschäume sind üblicherweise amorph und weisen einen T_g oberhalb der Raumtemperatur auf. Folglich können sich die Treibmittelmoleküle zwischen den Polymerketten einlagern und diffundieren unter Normalbedingungen nur sehr langsam nach außen [8]. Das so gasbeladene Mikro-Granulat ist über mehrere Wochen oder gar Monate lagerstabil [10]; d. h. das Vorschäumen zu sehr niedrigen Dichten ($\geq 30 \text{ kg/m}^3$) bleibt möglich.

Wie in Abbildung 2 zu sehen, gibt es für die Erzeugung des expandierbaren Mikro-Granulats verschiedene Methoden [11].

Bei Methode A.1 befindet sich schon während der Synthese des Polymers aus seinen Monomeren das spätere Treibmittel (z. B. Pentan) in einer Suspension. Das Treibmittel löst sich dadurch von Beginn an im Polymer, das in feinen Partikeln ausgefällt wird. Auf diese Weise ist es allerdings schwer, Additive in das Polymer einzuarbeiten. Ein Nachteil, den die folgenden Methoden nicht haben.

Durch Extrusion mit angeschlossener Unterwassergranulierung (UWG) ist es nach Methode A.2 ebenfalls möglich expandierbares Mikro-Granulat herzustellen. Dazu wird die Polymerschmelze mit dem Treibmittel (zumeist Pentan) im Extruder homogenisiert. Die gasbeladene Schmelze gelangt über eine Mikrolochplatte in den Wasserstrom der UWG, wo durch sich drehende Messer das Mikro-Granulat entsteht. Dazu muss der Wasserdruck des anliegenden Wasserstroms höher sein als der Dampfdruck des Treibmittels, um ein ungewolltes, instantanes Aufschäumen zu verhindern. Beispielsweise bedeutet dies bei einer Schmelzetemperatur von 125 °C einen Wasserdruck von 10,1 bar um das Pentan im sich abkühlenden Polymer (PS) einzuschließen [8].

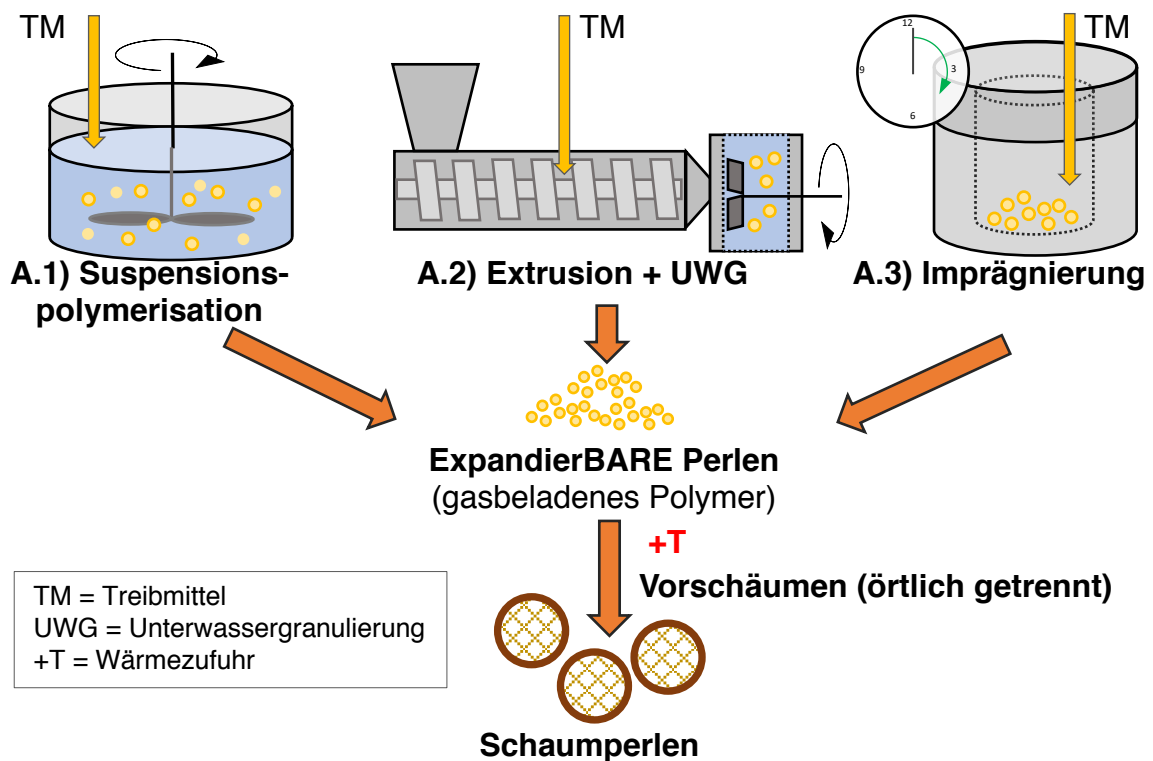


Abbildung 2 Übersicht zur Herstellung von expandierbaren Schaumperlen für amorphe Polymere mit T_g oberhalb der Raumtemperatur. [11]

Es ist aber auch möglich, wie Methode A.3 zeigt, Mikro-Granulat nachträglich z. B. durch Sorption oder in einem Autoklav-Prozess mit dem Treibmittel unter erhöhtem Druck zu beladen.

Um das Mikro-Granulat zu Schäumen ist nach der Beladung mit dem Treibmittel ein zusätzlicher Schritt nötig; das sogenannte Vorschäumen. Dabei wird das gasbeladene Mikro-Granulat kurzzeitig (üblicherweise mit Heißdampf) erhitzt, sodass die Kettenmobilität und die Gasdiffusion erhöht werden und es zur Expansion kommt. Die so erhaltenen Schaumperlen können zum Formteil weiterverarbeitet werden (vgl. Abschnitt 2.1.2).

Erzeugung expandierter Schaumperlen

Weiterhin lassen sich Schaumperlen auch nach den in Abbildung 3 gezeigten Methoden erzeugen [11]. So eignen sich für Polymere, die teilkristallin und / oder einen T_g unterhalb der Raumtemperatur haben, die o. g. Methoden nicht. Beispielsweise hat sich für EPP die Methode B.1 etabliert und stellt hier den großtechnisch relevanten Prozess dar.

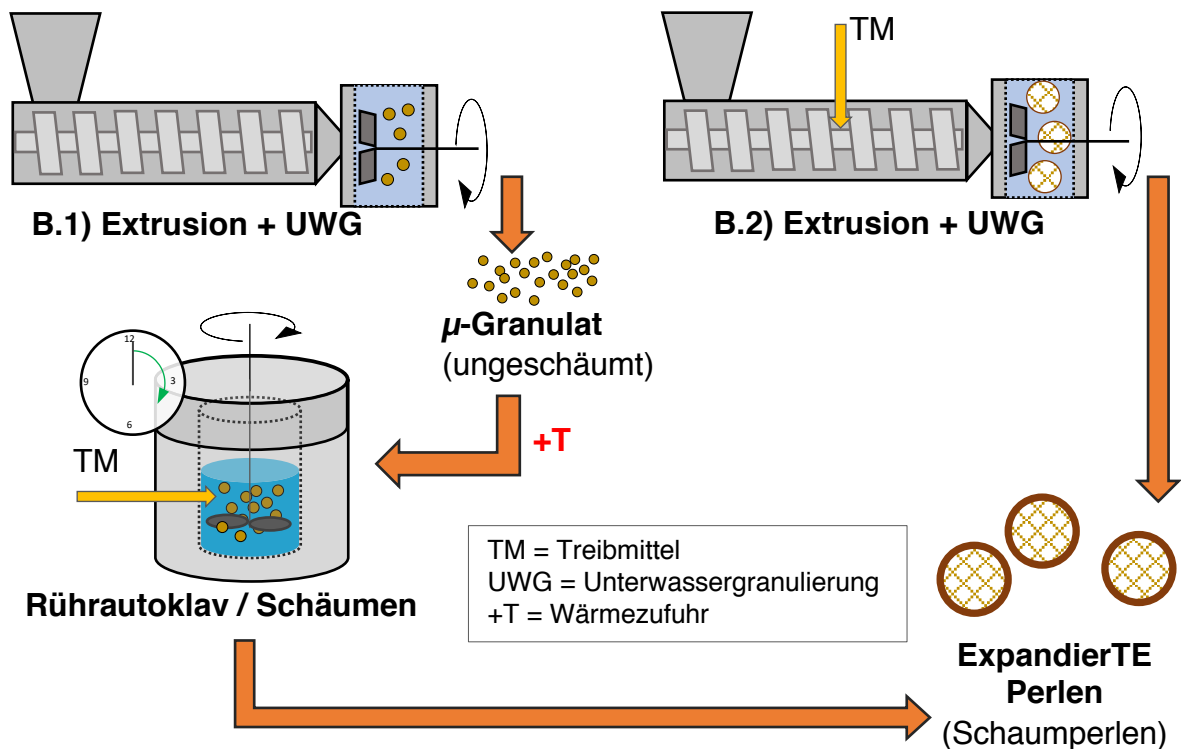


Abbildung 3 Übersicht zur Herstellung von expandierten Schaumperlen insbesondere für Polymere, die teilkristallin sind und / oder einen T_g unterhalb der Raumtemperatur aufweisen. [11]

Bei der Methode B.1 wird zunächst Mikro-Granulat über einen Extrusionsprozess gekoppelt mit UWG ohne Zugabe eines Treibmittels hergestellt. Dieses Mikro-Granulat wird in einem wassergefüllten Rührautoklav mit dem Treibmittel unter hohem Druck und bei Temperaturen nahe des Schmelzpunktes gesättigt. Durch abruptes Öffnen des Autoklaves kommt es zur Übersättigung und letztlich zur Expansion.

Prinzipiell lassen sich alle Polymere nach Methode B.2 direkt zu Schaumperlen verarbeiten. Analog zu Methode A.2 wird das Polymer mit dem Treibmittel durch eine UWG extrudiert, allerdings bei einem Wasserdruck, der unterhalb des Dampfdruckes des eingebrachten Treibmittels liegt. Dadurch kommt es direkt nach Austritt der gasbeladenen Schmelze durch die Lochplatte der UWG aufgrund des Druckabfalls zum Aufschäumen. Das rotierende Messer der UWG trennt die austretende Schmelze kontinuierlich ab. Die Schaumperlen werden vom Wasserstrom getrennt und können anschließend zu Formteilen weiterverarbeitet werden.

2.1.2 Formteilherstellung

Die Schaumperlen werden mit Hilfe eines Formteilautomaten zu einem Bauteil verarbeitet, wobei durch Wärmeeintrag eine oberflächliche physikalische Verbindung der Schaumperlen erzeugt wird. Dies geschieht klassischerweise mit gesättigtem Heißdampf. In Abbildung 4 sind die zur Formteilherstellung nötigen Schritte gezeigt.

Zunächst wird die geschlossene Kavität über Druckluft mit den Perlen gefüllt. Danach erfolgt die Bedampfung in mehreren Stufen (unterschiedliche Ventilstellungen). Als erstes wird die Kavität mit Heißdampf bei geöffneten Ein- und Auslassventilen umspült, um die Temperatur zu erhöhen. Danach wird bei der Querbedampfung die Kavität durchströmt. Dazu erfolgt die Bedampfung bei abwechselnd geöffnet und geschlossener Stellung der sich schräg gegenüberliegenden Ventile. Durch die Temperaturerhöhung beim Bedampfen können sich die Schaumperlen abhängig von Art und Menge des Resttreibmittels ausdehnen, wodurch Zwischenräume reduziert werden. Die vom Dampf umströmten Schaumperlen werden an der Oberfläche erweicht. Durch die zunehmende Kettenmobilität kommt es zur Interdiffusion über die Partikelgrenze hinweg. In der Folge verbinden sich die Schaumperlen physikalisch miteinander, wobei abhängig von den thermischen Eigenschaften des Polymers unterschiedliche Effekte bei der Ketteninterdiffusion zum Tragen kommen.

Zur Verbesserung der Oberflächenqualität erfolgt abschließend die Autoklavbedampfung mit geschlossenen Auslassventilen. Die Kavität wird anschließend mit Kühlwasser abgekühlt.

Nach Öffnen der Kavität wird das Formteil durch Auswerfer ausgestoßen. Eine Auslagerung der Formteile ist üblich, insbesondere damit Rest-Treibmittel (z. B. Pentan) ausdiffundieren kann. Grundlage für die Formteilkonsolidierung und die Ketteninterdiffusion ist das thermische Verhalten der eingesetzten Polymere. Unterschiede und Gemeinsamkeiten bei den etablierten Vertretern EPS (amorph) und EPP (teilkristallin) werden nachfolgend erläutert.

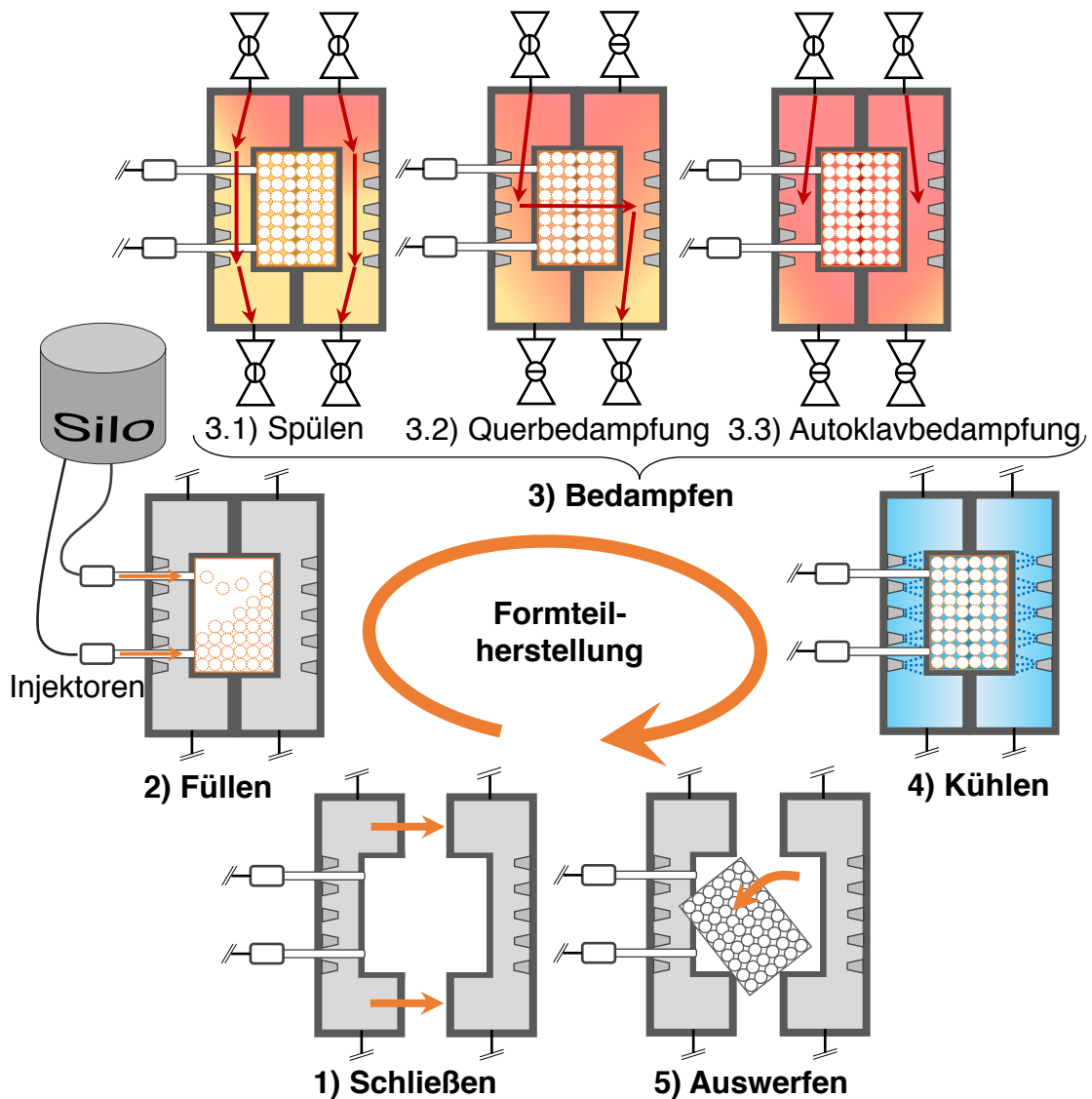


Abbildung 4 Formteilprozess. [11]

Amorphe Polymere

Polystyrol besitzt als amorpher Thermoplast nur eine Glasübergangstemperatur T_g bei etwa $100\text{ }^\circ\text{C}$, jedoch keinen scharfen Schmelzpunkt T_m wie im schematischen DSC-Diagramm in Abbildung 5 zu sehen ist. Oberhalb des T_g beginnt das Material bekanntlich zu erweichen. Mit

steigender Temperatur verringert sich, wie aus der schematischen Darstellung eines DMA-Diagramms in Abbildung 5 hervorgeht, der Speichermodul E' .

Während der Konsolidierung im Formteilautomaten liegt die Temperatur des Wasserdampfes oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g und damit innerhalb des Erweichungsbereichs. Durch die so eingebrachte Energie steigt der Druck innerhalb der Perlen aufgrund der Expansion des Zellgases bzw. des Resttreibmittels, wodurch sich die Perlenoberflächen zusätzlich aneinander anschmiegen. Weiterhin nimmt die Beweglichkeit der Polymerketten zu und es kommt zu deren Interdiffusion und Verschlaufung über die Partikelgrenzen hinweg, sodass eine physikalische Verbindung zwischen den Oberflächen der einzelnen Perlen entsteht, die auch über das Abkühlen hinaus beständig bleibt.

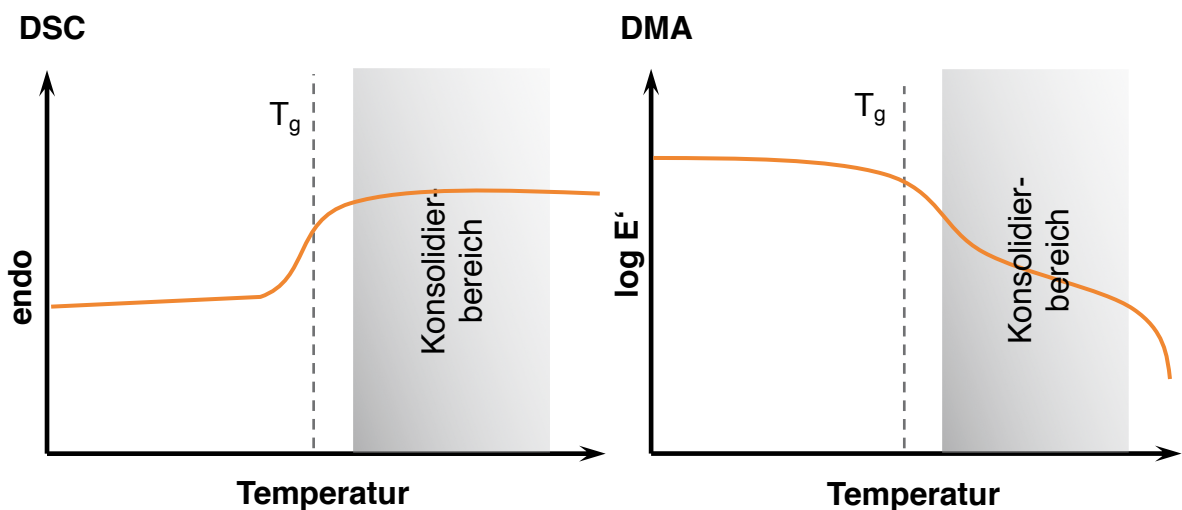


Abbildung 5 Schematische Darstellung zur Ketteninterdiffusion von amorphen Thermoplasten (z. B. EPS). [12]

Teilkristalline Polymere

In der Literatur zu Autoklav-Partikelschäumen aus Polypropylen werden überwiegend Random-Copolymere beschrieben [13–16], welche im Gegensatz zu den PP-Homo-Polymeren zäher und weniger steif sind, sodass sich die Perlen leichter aneinander anschmiegen können. Sie sind teilkristallin und haben verglichen mit Polystyrol einen deutlich niedrigeren T_g (< 0 °C) und einen Schmelzpunkt – je nach Typ – bei etwa 160 °C [17,18]. Zwischen T_g und T_m tritt hier keine signifikante Erhöhung der Kettenmobilität auf, um eine Interdiffusion zwischen zwei Schaumperlen zu ermöglichen, da die amorphen Bereiche eines Makromoleküls durch die Kristallite (auch mehrerer) Makromoleküle fixiert sind. Dies ist erst durch Aufschmelzen der

kristallinen Bereiche oberhalb des Schmelzpunktes möglich. Dies bedeutet aber auch einen erheblichen Verlust der Stabilität der Schaumstruktur.

Der Großteil des industriell gefertigten expandierten Polypropylens weist zwei Schmelzpunkte auf. Dies ergibt sich durch eine besondere Anpassung der kristallinen Struktur infolge der Herstellung im Autoklaven. Der höherliegende Schmelzpunkt der Kristalle kann den Schaumkollaps während der Formteilkonsolidierung mittels Heißdampf verhindern.

Prinzipiell kann nach Harrison [19] jedes teilkristalline Polymer unter gewissen Bedingungen mehrfache Schmelzpeaks ausbilden. Ursache dafür können unterschiedliche Kristallgrößen [20] und / oder Kristallstrukturen [21–23] sein sowie Änderungen der Lamellendicke bzw. die Anordnung zu einer höher geordneten Struktur – die sogenannte Perfektionierung – infolge besonderer thermischer Bedingungen [24]. Hingmann et al. [25] konnten zeigen, dass die Ausbildung eines Doppelschmelzpeaks bei Polypropylen, während im Rheometer durchgeführten thermischen Auslagerungsversuchen (sog. Annealing), deutlich von der Auslagerungstemperatur abhängt.

Einen guten Überblick über die Einflüsse der Prozessparameter beim Autoklavschäumen liefert Nofar et al. [16]. Während der Sättigungsphase im Autoklav schmilzt ein Teil der PP-Kristallite im Mikro-Granulat bei einer Temperatur, die oberhalb der onset- aber hinreichend unter der offset-Schmelztemperatur liegt, auf. Die nicht aufgeschmolzenen Kristalle können abhängig von der Dauer der Sättigungsphase eine höhere Ordnung einnehmen. Es kommt zur sogenannten Perfektionierung, wobei die Polymerketten enger beieinander liegen. Diese Kristalle bilden sich, während sich das Polymer mit dem Treibmittel sättigt, und weisen aufgrund ihrer höheren Ordnung einen um mehrere Kelvin höherliegenden Schmelzpunkt auf. Im Anschluss an die Sättigung wird ein schlagartiger Druckabfall initiiert, wodurch es zu einer Übersättigung und letztlich zum Aufschäumen des Materials kommt. Zeitgleich sinkt die Prozesstemperatur und der zuvor aufgeschmolzene Teil der Kristallite bildet sich in der ursprünglichen Ordnung und mit der ursprünglichen Schmelztemperatur wieder aus. Dies ist schematisch in Abbildung 6 gezeigt.

Während der Formteilkonsolidierung werden Druck bzw. Temperatur des Heißdampfes so gewählt, dass sie zwischen den beiden Schmelzpunkten liegen. An der Oberfläche der Schaumperlen werden die niedrigschmelzenden Kristallite ($T_{m,1}$) dadurch aufgeschmolzen und die nun nicht mehr an Kristalliten fixierten Polymerketten beweglicher, sodass sie über die Partikelgrenzen hinweg ineinander diffundieren und verschlaufen können, während die nicht

aufgeschmolzenen Kristallite des höherschmelzenden Peaks ($T_{m,2}$) die Schaumstruktur stabilisieren und so deren Kollaps vermeiden können [8]. Neben Partikelschäumen aus Polypropylen wurde dieses Prinzip auch schon bei Partikelschäumen aus PLA angewandt [26,27] und in einem Patent erwähnt [28].

Im Falle von teilkristallinen Polymeren, wie etwa dem PP, wird davon ausgegangen, dass die niedrig-schmelzenden Kristallite, die während der Bedampfung aufschmelzen, im Anschluss auf und über die Grenzfläche hinweg erneut auskristallisieren [29,30], wodurch die Molekülketten wieder fixiert werden.

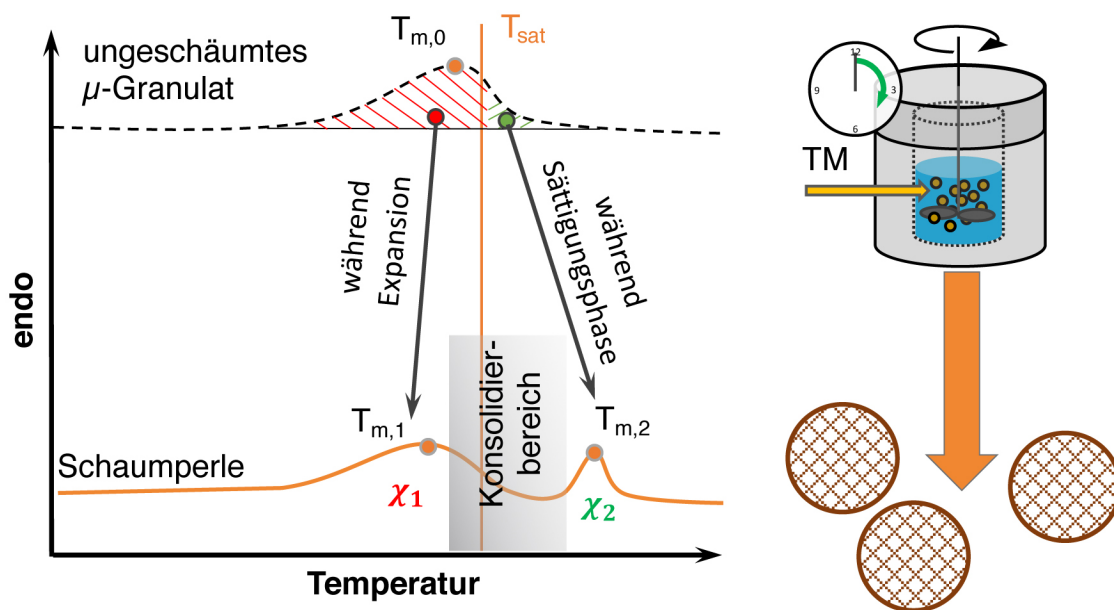


Abbildung 6 Schematische Darstellung zum Konsolidierungs-Mechanismus teilkristalliner Thermoplaste (z. B. EPP). [11]

Grundlagen der Interdiffusion und Bewertung

Die beiden in Abbildung 5 und 6 skizzierten Mechanismen unterscheiden sich also in der Abwesenheit (z. B. EPS) bzw. in der Ausbildung (z. B. EPP) kristalliner Strukturen. Gemein ist beiden aber, dass es bei der Bedampfung zunächst zu einer Erweichung der Oberflächen der Schaumperlen und zur Benetzung kommt. Es treten dabei nur schwache van-der-Waals-Kräfte auf, die in einer sehr schwachen Haftung resultieren [8]. Erst die bei hinreichend hoher Kettenmobilität stattfindende Interdiffusion bildet die Grundlage für eine starke physikalische Bindung der Schaumperlen (nach dem Abkühlen).

Sehr grundlegende Arbeiten zum Phänomen der (Inter-) Diffusion von Polymerketten entstanden bereits in den 70er und 80er Jahren des letzten Jahrhunderts von De Gennes et al.

[31,32], Wool et al. [33] und Kausch et al. [34]. Die Ketten können sich demnach zunächst nur schrittweise in einer sie umgebenden (fiktiven) Röhre bewegen [31]. Der Vorgang ist in Abbildung 7 (links) schematisch dargestellt. Den Ablauf der Ketteninterdiffusion über Grenzflächen hinweg wird für sog. „Selbsteilungsprozesse“ an Rissen [35–37] und in einigen Arbeiten zu speziellen – zumeist rheologischen – Messtechniken [38–41] beschrieben. Letztlich kommt es zu beidseitigen Übertritten von Polymerketten über die Grenzfläche hinweg und zur Verschlaufung, wie in Abbildung 7 (rechts) gezeigt.

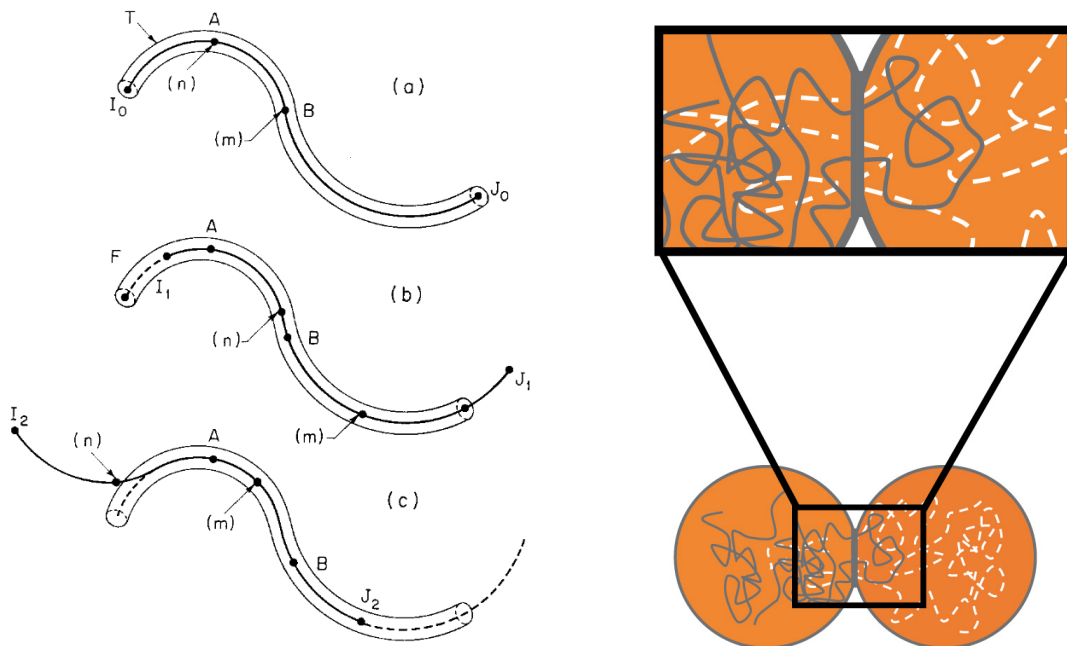


Abbildung 7 Links) Kettenbewegung eines Makromoleküls innerhalb einer fiktiven Röhre [31]. Rechts) Interdiffusion über die Partikelgrenze hinweg [2].

Bei der Interdiffusion entlang von Grenzflächen spielen Druck, Temperatur und die Oberflächenbeschaffenheit eine wichtige Rolle [33,42]. Aber auch die Molekularmasse und die Molekularmassenverteilung der Polymerketten sind von Bedeutung [42,43].

Im Bereich Partikelschäume gibt es kaum Arbeiten, die sich auf der submikroskopischen Ebene der Polymerketten mit den Partikelgrenzflächen beschäftigen. In einer Arbeit von Gensel et al. [30] wurde die Grenzfläche zweier EPP-Schaumperlen nach der Formteilkonsolidierung mit unterschiedlichen Dampftemperaturen mittels AFM untersucht. Dies ist in Abbildung 8 zu sehen. Durch Plasmaätzen können amorphe Bereiche entfernt werden. Dieser Effekt fällt für die bei höherer Temperatur konsolidierte Probe deutlich schwächer aus, was darauf hindeutet, dass es bei teilkristallinen Partikelschäumen unter geeigneten Voraussetzungen zusätzlich zur Interdiffusion auch zu Re- bzw. Co-Kristallisation über die Grenzfläche hinweg kommen kann.

Die Arbeiten lassen den Schluss zu, dass sich die in den dünnen Zellaußenwänden stattfindenden Interdiffusionsvorgänge im Nano- bzw. niedrigen Mikrometer-Bereich abspielen müssen.

Der Schlüsselfaktor für die Formteilkonsolidierung ist die durch den Dampf eingebrachte thermische Energie, wodurch die Kettenmobilität erhöht wird. Folglich sind Dampfdruck (bestimmt durch dessen Sättigungsgrad und Temperatur) und Bedampfungszeit von großer Bedeutung.

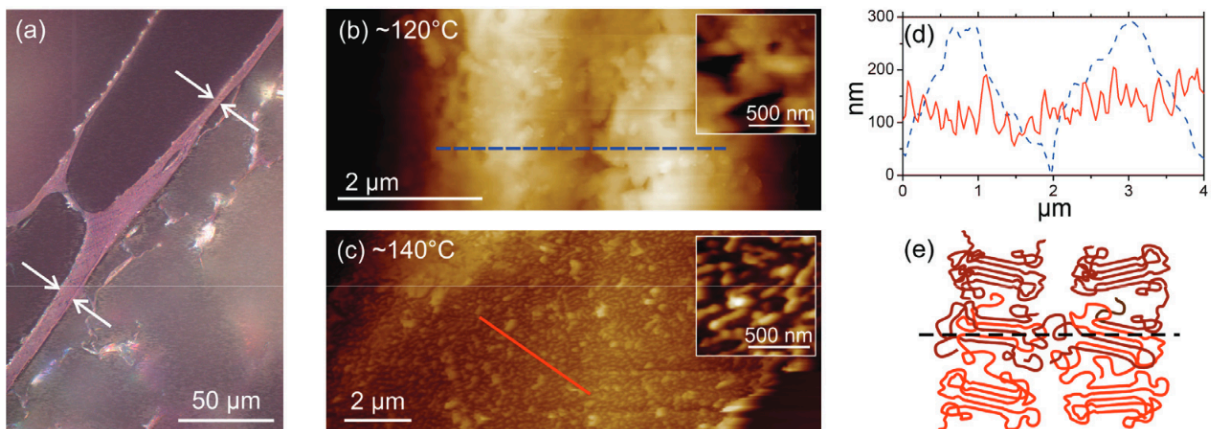


Abbildung 8 a) Aufnahme aus dem optischen Mikroskop von der Partikelgrenzfläche zweier Schaumperlen (durch Pfeile markiert). b) und c) AFM-Aufnahmen zeigen die Grenzfläche zweier EPP-Schaumperlen, die bei 120 °C bzw. 140 °C konsolidiert wurden. d) die dazugehörigen Höhenprofile nach Plasmaätzen zur Entfernung der amorphen Bereiche über die Partikelgrenzflächen hinweg. e) Schema der vermuteten Struktur an der Grenzfläche (einschließlich Re- bzw. Co-Kristallisation in der Grenzfläche) [30].

Qualitativ kann die Formteilkonsolidierung daran beurteilt werden, ob sich einzelne Schaumperlen im Ganzen leicht vom Formteil entfernen lassen. Besser ist es jedoch die Güte der Formteilkonsolidierung – also auch das Maß der Interdiffusion – anhand mechanischer Experimente zu quantifizieren. Grundlegend für die Beurteilung der Güte der Formteilkonsolidierung ist wohl die Arbeit von Stupak et al. [44] aus dem Jahr 1991, in der auf die Besonderheiten im mechanischen Verhalten von Partikelschäumen aufgrund der zweistufigen Mikrostruktur aus kleinen Zellen innerhalb größerer Perlen hingewiesen wird. In dieser Arbeit wird die Bruchzähigkeit in Abhängigkeit von verschiedenen Konsolidierbedingungen mit den Bruchflächen korreliert. Höhere Dampftemperaturen und Bedampfungszeiten führen demnach

zu besserem mechanischen Verhalten. Ebenfalls wird in frühen Arbeiten [45,46] ein höherer (Rest-) Treibmittelgehalt im Falle des mit Pentan geschäumten EPS als förderlich für eine hohe Güte der Formteilkonsolidierung angesehen. Ursächlich könnte hier die plastifizierende Wirkung des Pentans sein, wodurch die Kettenmobilität erhöht wird.

Ähnliche Rückschlüsse wie die von Stupak et al. lassen sich auch aus Arbeiten von Rossacci et al. [47,48] ziehen. Wie in Abbildung 9 dargestellt, konnten anhand von Bruchflächen nach Zugversuchen Beurteilungen bezüglich der Kettendiffusion abgeleitet werden. Erfolgt in einem Zugversuch an einem Formteil der Bruch entlang der Partikelgrenzen (sog. „interbead-Bruch“) deutet dies demnach auf einen geringen Grad an Ketteninterdiffusion hin. Umgekehrt kann bei einem Bruch, der überwiegend durch die Schaumperlen erfolgt (sog. „transbead-Bruch“ oder „intrabead-Bruch“), davon ausgegangen werden, dass in der Naht eine deutlich höhere physikalische Anbindung vorliegt, was auf eine ausgeprägtere Ketteninterdiffusion im vorangegangenen Konsolidierprozess zurückzuführen ist.

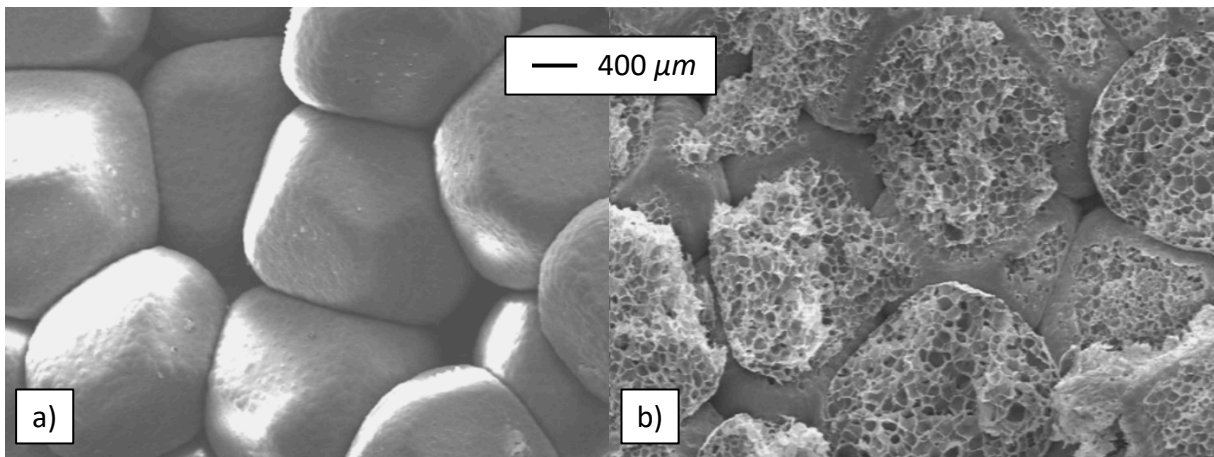


Abbildung 9 Bruchflächen anhand derer die Güte der Formteilkonsolidierung beurteilt werden kann: a) Bruch verläuft hauptsächlich entlang der Partikelgrenzfläche (sog. „interbead-Bruch“) was auf schlechte Interdiffusion hindeutet. b) Bruch verläuft hauptsächlich durch die Schaumperlen (sog. „transbead-Bruch“ oder „intrabead-Bruch“) was auf eine gute Interdiffusion hindeutet. [48]

Bestätigt wird die Abhängigkeit der Güte der Formteilkonsolidierung von den Bedampfungsparametern (Druck / Temperatur und Zeit) ebenfalls von Zhai et al. [29,49]. Allerdings kann eine zu hohe Energiezufuhr während des Bedampfens (also durch zu hohen Dampfdruck / -temperatur und / oder einer zu langen Bedampfungszeit) zur Veränderung bzw. Zerstörung der Schaumstruktur und Verschlechterung der Oberflächeneigenschaften führen, was letztlich mit einer Abnahme der Formteilmüte [44] einhergeht.

2.2 Entwicklung von Partikelschäumen

Den größten Mengenanteil bei den Schaumstoffen haben Polyurethane. Unter den Partikelschäumen liegt EPS mengenmäßig mit deutlichem Abstand vor EPP. Hauptanwendungen von EPS sind Gebäudedämmungen und Verpackungen. Für den Raum Europa / Mittlerer Osten / Asien gingen von den etwa 40.000 Tonnen produzierten EPP über zwei Drittel in den Automobilbau (z. B. für Stoßfänger, Seitenaufprallschutzsysteme, Sonnenblenden). [50,51] Alle anderen kommerziellen Partikelschäume rangieren im Nischenbereich (z. B. E-PLA). Gegenwärtig ist jedoch vermehrte Bewegung im Bereich der Entwicklung von Partikelschäumen zu erkennen.

Während der ersten Dekaden ihres Bestehens beschränkte sich das wissenschaftliche und industrielle Interesse an Partikelschäumen im Wesentlichen auf solche auf Basis der Massenkunststoffe; diese umfassen expandierbares Polystyrol (EPS), expandiertes Polyethylen (EPE) und expandiertes Polypropylen (EPP). Seit der Jahrtausendwende ist allerdings, wie aus Abbildung 10 ersichtlich wird, ein deutlicher Entwicklungsschub zu erkennen, der auch neben zahlreichen Patenten und wissenschaftlichen Arbeiten in der Markteinführung etlicher neuer Produkte resultiert.

Mit den klassischen Partikelschäumen kann aufgrund niedriger Rohstoffpreise, guter Stoßabsorption und geringer Wärmeleitfähigkeit eine Vielzahl von Anwendungen – überwiegend Verpackungen und Isolation – realisiert werden. Bei allen Neuentwicklungen fällt auf, dass das bisherige Eigenschaftsspektrum ergänzt wird, wodurch letztlich auch bis dato undenkbare Anwendungen (z. B. noch näher an Motoren) ermöglicht werden. Als neue Schwerpunkte lassen sich Temperaturbeständigkeit, Nachhaltigkeit, Flammschutz und ein erweitertes mechanisches Profil identifizieren. Des Weiteren wird prozessseitig an dampffreien Methoden zur Formteilkonsolidierung, wie etwa dem Einsatz von Radiowellen, die Verwendung variothermer IR-Strahlung oder der chemischen Aktivierung der Oberfläche gearbeitet [52–56]. Dadurch wird neben dem Verzicht auf teure, aufwendige und platzintensive Dampfperipherie nun auch die Verarbeitung hydrolyseempfindlicher Polymere (Polyester) sowie die Integration wasser- und hitzeempfindlicher Komponenten (z. B. Elektronik) möglich gemacht.

Erweitertes mechanisches Profil

Vereinfacht gesehen, eignet sich EPS aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften besonders für einmalige (aber dafür auch durchaus starke) Beanspruchung, weswegen es insbesondere bei Einweg-Verpackungen und in Fahrradhelmen genutzt wird. Für höherwertige Verpackungen und solche Produkte, die mehrfache bzw. wiederkehrende Belastungen aufnehmen sollen, werden üblicherweise Partikelschäume aus Polyolefinen (EPE und EPP) verwendet, wobei hier die einmalige maximale Energieaufnahme tendenziell geringer ist. Die erste kommerzielle, erfolgreiche Neuentwicklung im Sektor der Partikelschäume ist ein Hybrid, der quasi eine Synergie aus den etablierten EPS und EPE schafft. Die Firma Sekisui Plastics Co. Ltd. [62] konnte mit Piocelan[®] die Vorteile des Polystyrols (hohe Steifigkeit und gute Wärmeisolation bei niedrigen Dichten) mit denen von Polyethylen (hohe Stoßabsorption, chemische Beständigkeit und Abriebfestigkeit) mit einem PS-PE-Copolymer als Schaummatrix erreichen. Ein weiterer bekannter Vertreter für Partikelschäume mit einem gegenüber den Standardpartikelschäumen deutlich erweiterten mechanischen Spektrum sind Partikelschäume aus thermoplastischen Polyurethan (E-TPU). Diese wurden erstmals 2013 unter dem Handelsnamen Infinergy[®] von BASF SE auf den Markt gebracht. Das verfügbare Dichtespektrum erstreckt sich für die Schaumperlen zwischen 100 bis 250 kg/m³ [84,90] und für die Formteile zwischen 110 und 300 kg/m³ [90].

Der wohl bedeutendste Einsatzbereich von E-TPU ist die Verwendung in Sohlen von Laufschuhen aufgrund des hohen Rückstellvermögens (über einen weiten Temperaturbereich) [84]. Das Rückstellvermögen wurde von Ge et al. [90] in einem zyklischen Druckversuch (200-fach) untersucht. Aus den in Abbildung 11 a) gezeigten Spannungs-Dehnungskurven ist zu erkennen, dass die Kurven nach 200-facher dynamischer Druckbelastung nach unterschiedlichen Entlastungszeiten (12 h, 3 d bzw. 6 d), die eine Rückstellung ermöglichen sollen, kaum von der initialen Kurve abweichen, was auf eine hohe Beständigkeit des Materials hindeutet. Ebenfalls ist zu bemerken, dass die während der Kompression aufgenommene Energie nahezu vollständig zurückgegeben wird. Aus dem Zugversuch von Fonseca et al. [84] in Abbildung 11 b) geht ebenfalls hervor, dass E-TPU ein ausgeprägtes elastisches Verhalten besitzt. Die Eigenschaften, aber auch die Verarbeitungsbedingungen von E-TPU hängen, wie von Nofar et al. [91,92] beschrieben, von seiner Zusammensetzung, also den Anteilen an Hart- und Weichsegmenten in den Polymerketten, ab. Üblich ist weiterhin die Modifikation

(Reaktivextrusion) mit sog. Kettenverlängerern. Ein möglicher Wirkungsmechanismus wurde von Kahraman et al. [93] beschrieben.

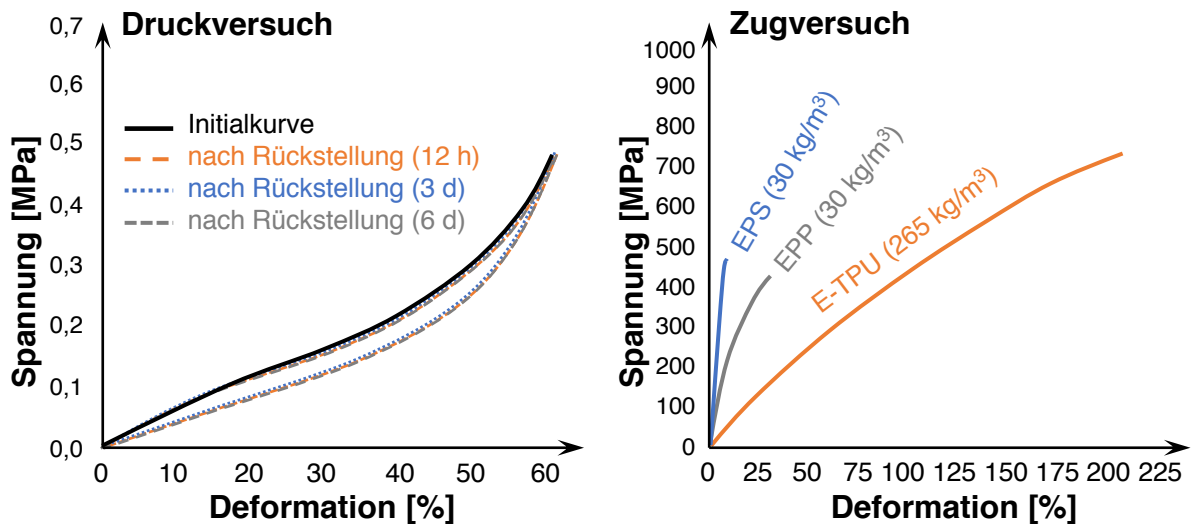


Abbildung 11 Links) Spannungs-Dehnungsdiagramm eines dynamischen Drucktests (200-fache Belastung) mit initialer Kurve und nach Entlastung gemessen in Abstand von 12 h, 3 d bzw. 6 d. (nach [90]) Rechts) Zugversuch von E-TPU im Vergleich mit EPP und EPS. (nach [84])

Nachhaltigkeit

Aufgrund aufkommender gesetzlicher Restriktionen und nicht zuletzt wegen der öffentlichen Meinung werden auch bei den Partikelschäumen Alternativen zu den etablierten fossilbasierten Kunststoffen gesucht. PLA bietet ein ähnliches Eigenschaftsspektrum wie PS [94] und galt eine Zeit lang als einer der vielversprechendsten Bio-Kunststoffe, der sowohl biobasiert als auch unter bestimmten Bedingungen bioabbaubar ist. Laut Herstellerangaben besitzt PLA einen deutlich geringeren CO₂-Fußabdruck (ca. 0,61 kg CO₂ eq/kg Polymer; im Vergleich zu PS: ca. 2,25 kg CO₂ eq/kg Polymer) [95,96]. Bemerkenswert ist, dass aufgrund seines besonderen thermischen Verhaltens, PLA Partikelschäume (E-PLA) auf allen der oben genannten Routen hergestellt werden können [11]. Viele der großen Partikelschaumhersteller besitzen auch bereits seit Jahren Patente zur Herstellung; jedoch handelt es sich bei E-PLA immer noch um ein Nischenprodukt, das mengenmäßig weit hinter den etablierten Partikelschäumen rangiert. Der erste PLA-Partikelschaum wird seit 2011 von Synbra BV vertrieben. Die Besonderheit an diesem Material ist, dass mit einer Beschichtung auf Basis von Polyvinylacetat gearbeitet wird, die bei der Formteilkonsolidierung als Bindemittel dient. Das

Bindemittel ist nötig, da hier im Prozess nur ein einfacher Schmelzpeak erzeugt wird, der eine hinreichende Interdiffusion bei gleichzeitiger Formstabilität nicht zulässt. Von der BASF SE wird seit 2016 ein PLA-PBS Blendsystem als Partikelschaum unter dem Namen Ecovio® vertrieben. PLA-Partikelschäume können prinzipiell mit den Standardmaschinen verarbeitet werden und es wird von ähnlichen Eigenschaften wie EPS [71] und EPP [26] berichtet. Ähnlich niedrige Dichten wie für EPS (also unter 30 kg/m^3) können ebenfalls erzielt werden [11].

Einen weiteren Partikelschaum auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen stellt E-PHBH der Firma Kaneka Corp. dar, der 2019 auf der K-Messe vorgestellt wurde [86,97]. Das Ausgangsmaterial gehört zur großen Familie der Polyhydroxyalkanoate und wird durch bakterielle Fermentation hergestellt [98]. Das Material kann unter aeroben wie anaeroben Bedingungen biologisch abgebaut werden und zersetzt sich sogar in Meerwasser [99]. E-PHBH wird in einem Autoklav-Verfahren hergestellt, wobei Dichten von ca. 50 kg/m^3 realisierbar sind. Die Eigenschaften sind laut Hersteller mit denen von EPP vergleichbar [100]. Die Produktionskapazitäten sind derzeit allerdings noch sehr gering.

In einer aktuellen Arbeit von Xu et al. [89] wird ein Partikelschaum auf Basis von PVA vorgestellt. Auch mit thermoplastischer Stärke als Basismaterial für Partikelschäume wurde bereits experimentiert [79].

Verbessertes Brandverhalten

Ein großer Teil der Partikelschäume wird für Gebäudeisolierung eingesetzt (EPS). Hier spielt Flammschutz eine wichtige Rolle. Um einen wirksamen Brandschutz zu erzielen, wird üblicherweise auf spezielle Additive als Flammschutzmittel zurückgegriffen. Aufgrund zunehmend schärfer werdender gesetzlicher Restriktionen sind insbesondere Alternativen für die bisher etablierten halogenhaltigen Flammschutzmittel von Interesse.

Das von der Firma Asahi Kasei unter dem Namen Sunforce™ angebotene E-mPPE ist der erste Partikelschaum mit UL 94 V-0 Klassifizierung. Diese hohe Brandschutzklasse wird durch den im Patent [70] beschriebenen hohen Anteil (40 bis 94 %) an PPE und ein zusätzliches (nicht näher genanntes) Flammschutzmittel (5 bis 20 %) erzielt, wobei das PPE selbst ein intrinsisch flammgeschütztes Polymer ist. Auch bei anderen neuartigen Partikelschäumen kann aufgrund des eingesetzten Polymers von einem höheren intrinsischen Flammschutz ausgegangen werden, sodass der Einsatz zusätzlicher Flammschutzmittel reduziert oder auf ihren Einsatz komplett verzichtet werden kann. Dazu gehören E-PMI, E-PC und E-PESU.

Ein anderer Ansatz, der hier der Vollständigkeit halber erwähnt werden sollte, ist das Coating von Schaumperlen mit flammgeschützten duromeren Systemen, wie es u. a. von der Gruppe Döring verfolgt wird. Das Coating übernimmt neben dem Flammenschutz noch die Funktion eines Adhäsives bei der Formteilkonsolidierung. Dabei wird die Vernetzung des Coatings durch die Dampfzufuhr erreicht. Vorteilhaft wirkt sich hierbei neben der durch entsprechende Additive eingebrachte verbesserte Flammenschutzwirkung eine höhere chemische und thermische Beständigkeit aus. Ursache dafür ist, dass bei äußeren Einwirkungen, welche das EPS zerstören (z. B. Aceton, hohe Temperaturen) der duromere Anteil deutlich beständiger ist und als tragende Struktur erhalten bleibt [101].

Temperaturbeständigkeit

Es gibt bereits Arbeiten zu Partikelschäumen auf Basis sowohl von Hochtemperatur- (HT) als auch technischer Thermoplaste. Diese weisen im Vergleich zu den etablierten Partikelschäumen eine höhere Beständigkeit gegenüber thermischen Belastungen auf. Es gibt neben den Eigenschaften insbesondere bei den Herstellungsverfahren Unterschiede. Der folgende Abschnitt befasst sich mit thermoplastischen Schäumen mit erhöhter thermischer Beständigkeit im Allgemeinen und mit entsprechenden Partikelschäumen im Speziellen.

2.3 Temperaturbeständige Schäume

Es gibt verschiedene Möglichkeiten zelluläre bzw. poröse Strukturen mit Polymeren zu erzeugen, die höhere Temperaturbeständigkeiten aufweisen als die von EPS oder EPP. Dazu zählen natürlich viele duromere Systeme, wie Polyurethane [102,103] oder Epoxide [104,105]. In dieser Arbeit sollen aus Gründen der Übersichtlichkeit aber nur thermoplastische Lösungen der anwendungsrelevanten Schaumextrusion und Partikelschaumtechnologie vorgestellt werden.

2.3.1 Schäume auf Basis technischer Thermoplasten und Hochtemperatur-Thermoplasten

Extrusionsschäume mit erhöhter Temperaturbeständigkeit

In der Patentliteratur sind bereits einige Ansätze für die Herstellung von Extrusionsschäumen auf Basis technischer Thermoplasten beschrieben; u. a. niedrig-dichte Schäume auf Basis von

Polyestern [106]. Am Markt haben sich bisher u. a. Extrusionsschäume aus PET (Airex AG), PMI (Rohacell[®], Evonik Industries AG) oder PA (Dimer GmbH) etabliert.

Darüber hinaus lassen sich auch mehrere wissenschaftliche Arbeiten zu Schäumen auf Basis von Polymeren finden, die aufgrund der thermischen Eigenschaften des jeweiligen Ausgangsmaterials eine höhere thermische Belastbarkeit aufweisen bzw. vermuten lassen. Neben einigen Arbeiten zu PBT [107–109], auf die weiter unten genauer eingegangen wird, gibt es noch Studien zu Polycarbonat. In einer ersten Studie von Gendron et al. [110] konnten mit CO₂ und Pentan nur mittlere Dichten von etwa 400 kg/m³ erreicht werden. Die Herstellung von Extrusionsschäumen aus PC wird auch von Lee et al. [111] als herausfordernd beschrieben, wobei der Einfluss verschiedener Düsengeometrien untersucht wurde. Für eine hohe Expansion sind demnach (i) eine hohe Treibmittelkonzentration bei entsprechend hoher Löslichkeit durch geeignete Druckverhältnisse an der Düse sowie (ii) eine hohe Druckabfallrate ausschlaggebend. Die niedrigste erzielte Dichte betrug 85 kg/m³.

Außerdem gibt es Aktivitäten im Bereich von Hochtemperatur-Thermoplasten. So wurden erfolgreich PEI-Extrusionsschäume [112] und PEEK-Autoklav-Schäume [113] hergestellt.

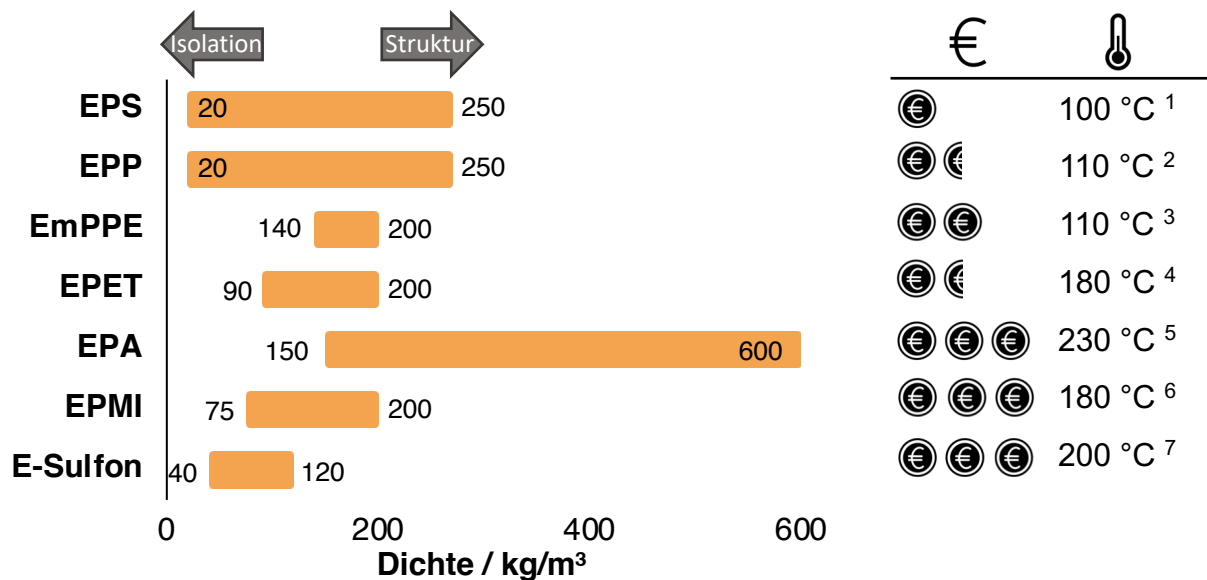
Partikelschäume mit einer Temperaturbeständigkeit größer der von EPS und EPP

In Abbildung 12 sind von der Industrie vorgestellte Partikelschäume mit erhöhter Temperaturbeständigkeit und dem abdeckbaren Dichtebereich zusammengefasst. Wobei niedrige Dichten (ca. < 50 kg/m³) vor allem für Isolationsaufgaben eingesetzt werden, während die höheren Dichten (ca. > 100 kg/m³) in strukturelle Anwendungen, beispielsweise als Kernmaterialien von Sandwichbauteilen zu finden sind. Zusätzlich ist eine Einordnung bezüglich der Rohstoffpreise und Herstellerangaben zur thermischen Beständigkeit angegeben. Als Referenz sind EPS und EPP eingetragen, mit denen die niedrigsten Dichten erreicht werden können. Allerdings weisen diese – wie bereits eingangs erwähnt – mit jeweils ca. 100 °C eine deutlich niedrigere thermische Beständigkeit auf.

Gemäß Datenblatt weist E-mPPE (Sunforce[™]) von Asahi Kasei gegenüber EPS (dichteabhängig) eine höhere Temperaturbeständigkeit von 110 – 115 °C auf [114].

Als der wohl erste kommerzielle Partikelschaum mit einer nennenswert erhöhten Temperaturbeständigkeit kann das E-PMI (Rohacell[®] Triple F, 70 – 200 kg/m³) der Evonik Industries AG gesehen werden. Sie liegt laut Herstellerangaben bei 180 °C. Das Material wird derzeit in erster Linie in sog. High-End-Anwendungen im Automobil-Sektor eingesetzt

(z. B. Kernmaterial für die Hutablage im Audi R8). Wegen der vergleichsweise langen Zykluszeit und des hohen Preises ist E-PMI bisher eher in Kleinserien zu finden. Dies ist dem Umstand geschuldet, dass E-PMI aus Schaumplatten hergestellt wird, die zunächst geschreddert werden, um die Partikel zu erzeugen, und dann in einer Form durch Kontaktwärme zum Formteil verpresst werden. Wobei der Konsolidierungsprozess mittels Kontaktwärme die Bauteildicke limitiert und gegenüber den etablierten Partikelschäumen deutlich länger dauert. PET ist neben der erhöhten Temperaturbeständigkeit aufgrund seiner Verfügbarkeit als Recycling-Kunststoff interessant. Aufgrund der Verwendung von PET-Flaschen als Ausgangsmaterial ist der Rohstoffpreis im Vergleich zu den anderen angeführten Partikelschäumen sehr niedrig. Von der 3A Composite Core Materials – Airex AG sind schon seit längerem PET-Extrusionsschäume erhältlich. Erste Patente [82] für PET Partikelschäume sind auf das Jahr 2010 datiert, jedoch erfolgte eine Markteinführung durch Armacell erst ca. 2016. In der Dissertationsschrift von Fathi [115] wurden PET-Extrusionsschäume und insbesondere deren mechanisches Verhalten als Kernmaterial von Sandwichbauteilen intensiv untersucht. In jüngster Zeit wurden noch Partikelschäume auf Basis von Polyamid 6 von Asahi Kasei und der BASF SE [116] vorgestellt. Ebenfalls von der BASF SE stammen Partikelschäume auf Basis von Polysulfonen (PSU, PESU, PPSU) [84].



1) DIN 53424 2) DIN 2726 3) HDT B (0,45 MPa) 4) Druckversuch nach Ofenauslagerung 5) Dimensionsstabilität nach 30 Minuten Auslagerung im Ofen 6) HDT B (1,80 MPa) 7) k. A.

Abbildung 12 Übersicht der abdeckbaren Dichten verschiedener Partikelschäume mit erhöhter Temperaturbeständigkeit (für Beschreibungen der Messtechniken siehe Abschnitt 2.3.2) und qualitative Angaben zum Rohstoffpreis. (vgl. [3])

Laut Hersteller werden für die meisten dieser neuartigen Partikelschäume Einsatztemperaturen nahe oder sogar über 200 °C angegeben. Es zeigt sich aber, dass diese Angaben mit unterschiedlichen Methoden bestimmt wurden. Wobei teilweise in Anlehnung an die HDT-Norm geprüft wurde oder aber anhand der Dimensionsstabilität nach Auslagerung bei erhöhten Temperaturen. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Angaben zur Temperaturbeständigkeit in Abbildung 12 (siehe auch Abschnitt 2.3.2) aufgrund der verschiedenen Messtechniken nicht miteinander vergleichbar sind.

Es sei weiterhin erwähnt, dass insbesondere in der Patentliteratur die Herstellung weiterer Partikelschäume, von denen eine höhere Temperaturbeständigkeit erwartet werden kann, beschrieben werden; welche allerdings (noch) nicht kommerzialisiert sind. Dazu gehören Partikelschäume auf Basis von Poly-Para-Methylstyrol (PMS) [59], Polyamidimid (PAI) [60] und Polyetherimid (PEI) [61].

Wissenschaftliche Arbeiten zu Partikelschäumen mit erhöhter Temperaturbeständigkeit

Es gibt darüber hinaus einige wissenschaftlich Publikationen zu Partikelschäumen auf Basis technischer Thermoplasten oder Hochleistungspolymere, von denen eine erhöhte Temperaturbeständigkeit zu erwarten sind.

Im Jahr 2012 stellten Zhai et al. [73] Partikelschäume aus Polyimid her. Dabei wurde das Polymergranulat in einem zeitintensiven Autoklavprozess für eine Woche bei 80 °C mit CO₂ und THF behandelt und anschließend bei 270 °C im Ofen aufgeschäumt. Es konnten so Dichten von 82 kg/m³ erreicht werden. Zur Formteilkonsolidierung wurden die PI-Schaumperlen mit in Chloroform gelöstem PEI (0,13 g/mL) beschichtet und in ein Presswerkzeug gegeben. Die auf diese Weise aufgetragene Schichtdicke betrug 2,7 µm PEI. Bei 200 °C verdampft das Lösungsmittel und so konnte eine starke Bindung der einzelnen Perlen erreicht werden. Die Autoren bescheinigen eine hohe Druckfestigkeit des konsolidierten Teils.

Feng et al. [83] stellten ebenfalls in einem Autoklavprozess Schaumperlen aus PEI her. Als Treibmittel wurden verschiedene Verhältnisse von CO₂ und Ethanol verwendet. Wobei dem Co-Treibmittel Ethanol eine hohe plastifizierende Wirkung beigemessen wird. Die Konsolidierung wurde dadurch erreicht, dass die Beladung mit dem Treibmittel in einer im Autoklav befindlichen Form stattfand. Infolge des Druckabfalls kommt es sowohl zum Aufschäumen als auch zum Versintern der Perlen. Druck- und Zugfestigkeiten wurden von den Autoren als sehr gut eingestuft.

Partikelschäume auf Basis von Polycarbonat wurden von Weingart et al. [87] in einem kontinuierlichen Verfahren mittels Schaumextrusion gekoppelt an eine UWG mit CO₂ als Treibmittel hergestellt und zu Formteilen mit einer Dichte von 200 kg/m³ konsolidiert. Bis zu seinem Glasübergangspunkt (ca. 150 °C) zeigt EPC – anders als die zum Vergleich herangezogenen Formteile aus EPP und E-PET – in DMA-Versuchen keinen Abfall seiner Eigenschaften. Es wurden verschiedene mechanische Tests (Zug, Druck, 3-Punkt Biegung) bei Temperaturen bis zu 110 °C durchgeführt, wobei für das EPC bei gleicher Dichte generell höhere Belastbarkeiten als für EPP gezeigt wurde.

In einer Arbeit von Dörr et al. [88] wurden ebenfalls im kontinuierlichen Verfahren Partikelschäume aus Polyamid 12 mit unterschiedlichen Viskositäten produziert. Es gelang sehr feinzellige Perlen mit niedrigen Dichten von deutlich unter 100 kg/m³ herzustellen.

PBT Schäume

Generell gibt es bemerkenswert wenige Arbeiten, die sich mit dem Verschäumen von PBT beschäftigen. Lediglich von Jeong et al. [107,108] sind zwei ältere Veröffentlichungen zum Thema Schaumextrusion bekannt. In der ersten Arbeit [107] konnte gezeigt werden, dass mit einem chemischen Treibmittel (Expandex[®] 5-PT, 5-Phenyltetrazol, hauptsächlich Freisetzung von Stickstoff) eine eher moderate Dichtereduktion auf bis zu 600 kg/m³ bei gleichzeitig grober Zellstruktur erreicht werden konnte.

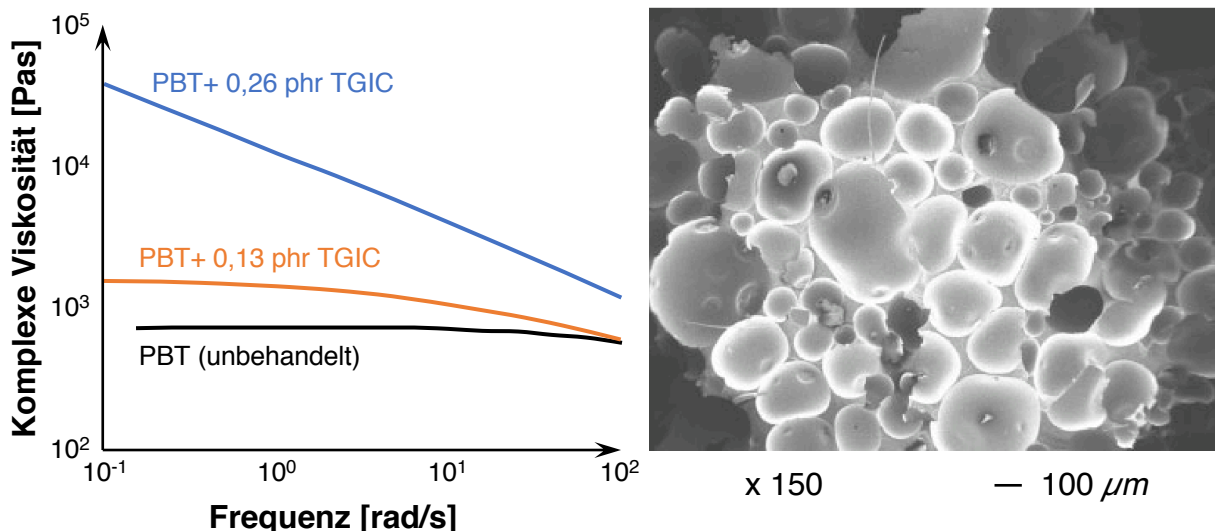


Abbildung 13 Links) Zunahme der Scherviskosität aufgrund der reaktiven Modifikation mit TGIC. Rechts) Schaummorphologie des mit Isobutan geschäumten Extrudats aus verzweigtem PBT. [108]

In der darauf aufbauenden Studie von 2007 [108] konnte durch die Verwendung einer chemischen Modifikation (Triglycidylisocyanurat, TGIC), wie in Abbildung 13 dargestellt, die Scherviskosität gesteigert werden, was auf strukturelle Veränderungen (Verzweigung) zurückgeführt werden kann. Bei der Schaumextrusion ist das Scherverhalten vor allem während der Einarbeitung des Treibmittels (Homogenisierung) wichtig, während das Dehnverhalten bei der Expansion (Zellwachstum und -stabilisierung) von Bedeutung ist. Unter Verwendung eines physikalischen Treibmittels und mit den verzweigten Ketten gelang Jeong et al. schließlich eine höhere Expansion zu erzielen. Die niedrigste erzielte Dichte betrug 330 kg/m^3 und wurde mit einem verzweigten PBT und Isobutan als Treibmittel erreicht.

Auf ein sehr enges Prozessfenster bei der Verarbeitung von PBT im Schaumextrusionsverfahren wird in der Dissertation von Köppl [109] hingewiesen. Aufgrund der einsetzenden Kristallisation führen bereits geringste Variationen der Schmelztemperatur um wenige Kelvin zu signifikanten Änderungen des Drucks im Extruder und des Fließverhaltens und letztendlich auch in der Fähigkeit zur Expansion, was deutlich an den REM-Aufnahmen der Extrusionsschäume mit variiertem Düsentemperatur in Abbildung 14 zu erkennen ist.

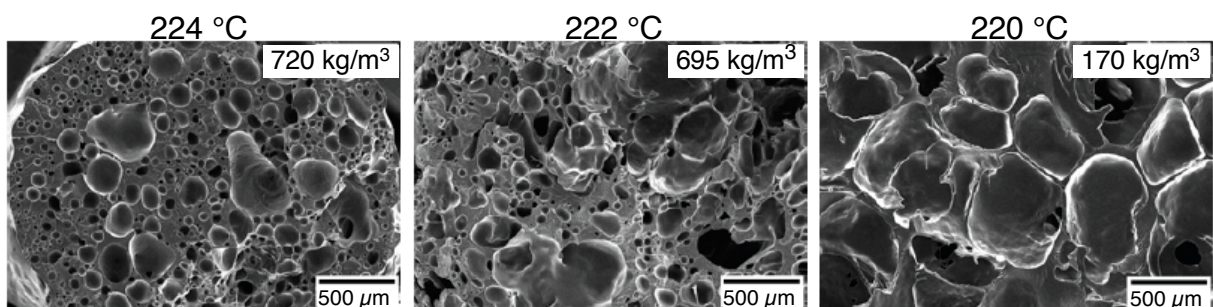


Abbildung 14 REM-Aufnahmen der Extrusionsschäume in Abhängigkeit der Masstemperatur. [109]

Bei der niedrigst-möglichen Düsentemperatur von 220 °C konnte bei einem Durchsatz von 10 kg/h und einem CO_2 -Gehalt von 6 Gew. % eine minimale Schaumdichte von 170 kg/m^3 erreicht werden. Es wurde weiterhin herausgearbeitet, dass das Verarbeitungsfenster für amorphe Kunststoffe deutlich breiter ist. Dazu wurden die Daten des Düsendruckes über der Masstemperatur für PBT mit denen von PS [117] verglichen und, wie in Abbildung 15 zu sehen, in einem gemeinsamen Diagramm aufgetragen.

Das enge Prozessfenster von PBT wird von Köppl [109] aufgrund der Möglichkeit des Auftretens von Temperatur- und Druckschwankungen und / oder einer variierenden Qualität bei den Kunststoffchargen als problematisch in der industriellen Umsetzung eingestuft.

Ebenfalls ist wegen der hohen Verarbeitungstemperatur und der als unzureichend bewerteten Wärmeabfuhr des an der Düse austretenden Schaumextrudats die Stabilisierung der Schaumstruktur problematisch.

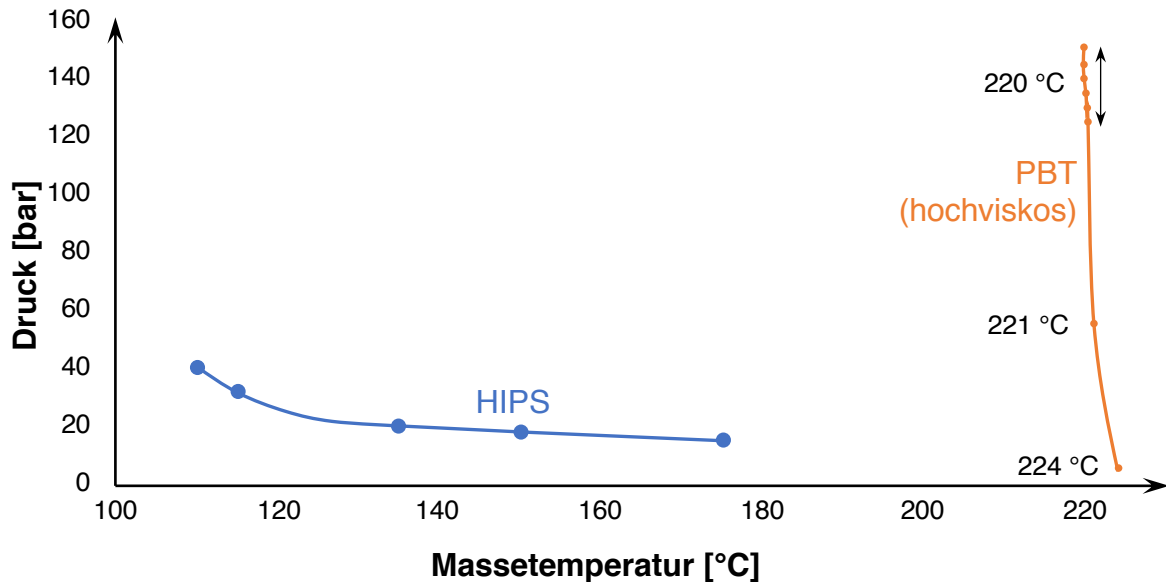


Abbildung 15 Druck-Temperatur-Profil an der Düse bei der Schaumextrusion von PBT mit 6 Gew. % CO₂ als Treibmittel und zum Vergleich von HIPS mit 5 Gew. % CO₂. [109]

Eine neuere Arbeit stammt von Aksit et al. [118]. Hier wurde gezeigt, dass durch den Einsatz des Kettenverlängerers Joncryl® die Viskosität und die Schmelzefestigkeit erhöht werden und dass im Zusammenspiel mit supramolekularen Additiven (Bisamide) Extrusionsschäume mit relativ niedrigen Dichten von bis zu 80 kg/m³ bei gleichzeitig feiner und homogener Zellmorphologie erreicht werden konnten.

Als unmittelbarer Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit ist die Studie von Köppl et al. [1] zu sehen. Hier wurde erstmals (2014) die Herstellung von Schaumperlen aus PBT in einer wissenschaftlichen Arbeit beschrieben. Die Arbeit, in der PBT-Typen mit unterschiedlicher Viskosität untersucht wurden, liefert wichtige Aussagen über den Einfluss verschiedener Verarbeitungsparameter auf die Expansion und auf die Schaummorphologie von Schaumperlen aus PBT, welche mittels Schaumextrusion gekoppelt an eine UWG hergestellt wurden. In Abbildung 16 ist der Einfluss verschiedener Parameter auf die Schaummorphologie der PBT-Schaumperlen anhand einer Gegenüberstellung von μ -CT Aufnahmen und Fotos zu sehen.

Wichtige Erkenntnisse sind, dass

- (i) die Dichtereduktion mit gesteigerter Viskosität (Schmelzfestigkeit) höher ist und ebenso die Schaummorphologie verbessert wird (homogen und feinzellig),
- (ii) die Sphärizität von der Drehzahl und Viskosität abhängt,
- (iii) die Stabilisierung der Schaumzellen (vor allem im äußeren Bereich) in den Perlen durch einen höheren Wasserdruck in der UWG begünstigt wird, und
- (iv) es ein Optimum bei der eingesetzten Treibmittelkonzentration gibt.

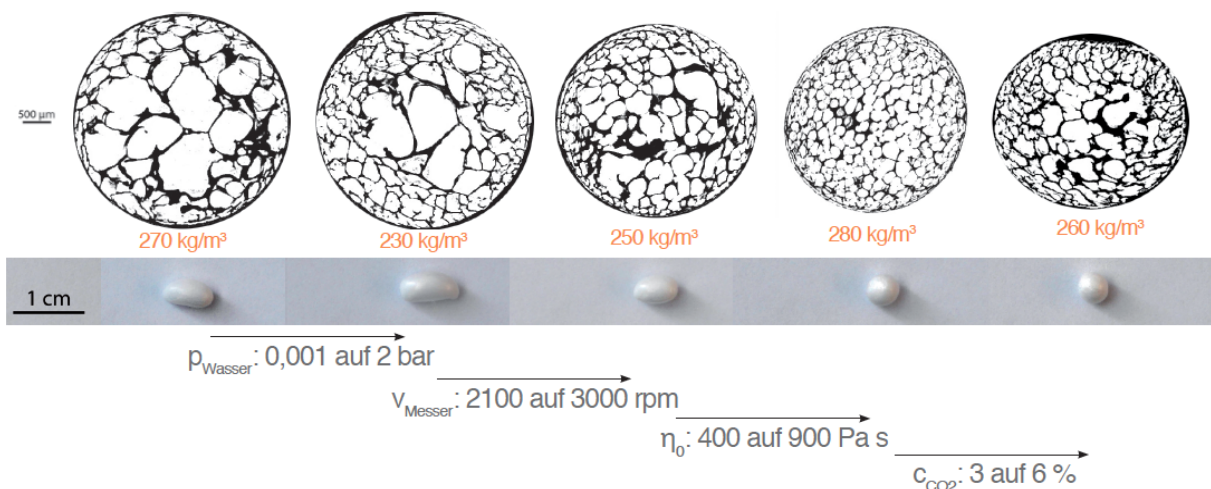


Abbildung 16 μ -CT-Aufnahmen von PBT Schaumperlen aus dem kontinuierlichen Herstellungsprozess mittel Extrusion und gekoppelter UWG. [1]

Die niedrigste erzielte Schüttdichte wird mit 230 kg/m^3 angegeben. Ein wichtiger Punkt ist allerdings, dass die Arbeit von Köppl et al. nicht zeigt, wie die Schaumperlen zu einem Formteil verarbeitet werden, was allerdings die wesentliche Voraussetzung für deren Nutzung darstellt. Die Kristallinität wurde für alle Variationen mit etwa 34 % angegeben. Die DSC-Kurven weisen einen einfachen Schmelzpeak auf. Da der Schmelzbereich, wie in Abbildung 17 gezeigt, zwischen 203 und $235 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt, sind für eine Formteilkonsolidierung Dampftemperaturen zwischen 205 und $215 \text{ }^\circ\text{C}$ nötig, was Dampfdrücken von 17 bis 21 bar (Sattdampf) entspricht. Darüber hinaus sei noch erwähnt, dass bereits wenige Jahre vor den Arbeiten Köppls von der BASF SE die Verwendung von PBT bei der Herstellung von Partikelschäumen in einem Patent [72] beschrieben wurde. Dabei wurde PBT (oder andere Polyester) jedoch nur mit einem Anteil von maximal 20 Gew. % zu PC für eine bessere Verarbeitbarkeit zugemischt. Mit Isopentan als Treibmittel können so expandierbare Partikel hergestellt werden, die sich mit einer minimalen Dichte von ca. 20 kg/m^3 verschäumen lassen.

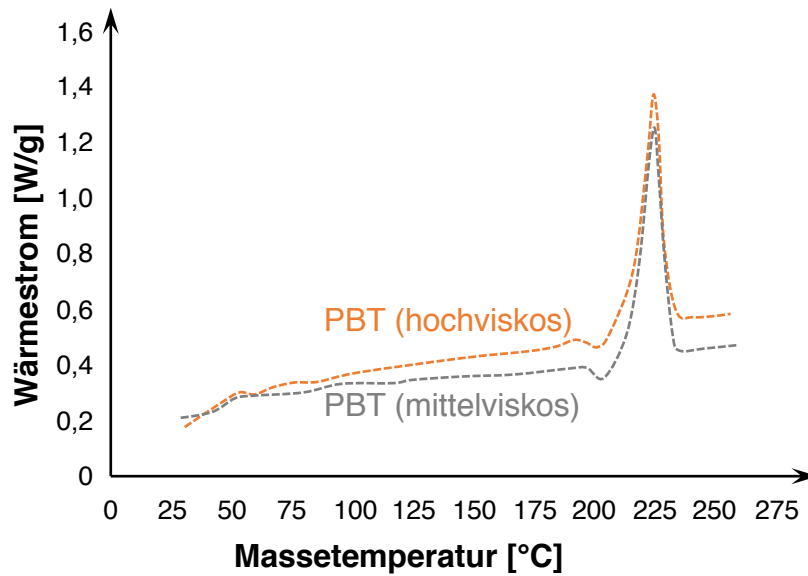


Abbildung 17 Repräsentative DSC-Kurven für Schaumperlen aus PBT nach Köppl. [109]

2.3.2 Beurteilung des mechanischen Verhaltens in Abhängigkeit von Morphologie und Temperatur

Einfluss der Schaummorphologie auf das mechanische Verhalten

Grundlegende Arbeiten zum mechanischen Verhalten von Schäumen wurden von Ashby [119–121] veröffentlicht. Der übliche Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurve im Druckversuch für eine zelluläre Struktur ist in Abbildung 18 dargestellt und lässt sich in 3 Bereiche unterteilen.

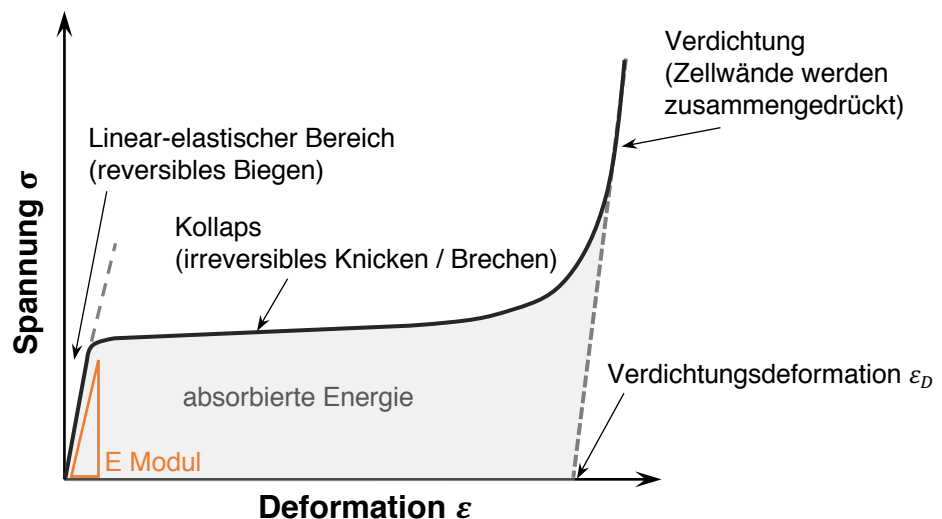


Abbildung 18 Typische Spannungs-Dehnungsverlauf eines Schaumstoffs unter Druckbelastung nach Ashby. [120]

Anfänglich ist ein linear-elastisches Verhalten zu beobachten, bei dem sich Zellstege verbiegen. Die Probe kann sich in Ihren Ausgangszustand zurück verformen. Bei weiterer Belastung setzt die irreversible plastische Verformung ein, wobei die Zellstege einknicken oder sogar brechen. Dieser Bereich ist im Diagramm als Plateau erkennbar [122–124]. Bei weiterer Kompression kommt es zu einer Verdichtung des Materials und zu einem steilen Anstieg der Spannung. Die zellulären Strukturen sind zerstört und die Probe verhält sich wie ein kompaktes Material.

Das Verhalten hängt stark vom Polymer, der Topologie, der Zellgeometrie und der relativen Schaumdichte ab. Der Übergang der Stufen verschiebt sich zu höheren Spannungen je feiner und gleichmäßiger die Zellstruktur und / oder je höher die Schaumdichte ist, da so die eingetragene Last gleichmäßiger über Zellstege und -wände auf das Volumen verteilt wird [125]. Dies gilt für Extrusionsschäume [125] und Partikelschäume [124]. Weiterhin hat das in geschlossenzelligen Schäumen eingeschlossene Zellgas einen Einfluss auf das Druckverhalten, da für dessen Kompression zusätzliche Kraft aufgebracht werden muss [121].

Es ist naheliegend, dass die durch die Partikelgrenzen in den Partikelschäumen eingebrachte Überstruktur ebenfalls einen Einfluss auf das mechanische Verhalten hat. Wie beispielsweise aus einem Artikel von Winterling et al. [126] hervorgeht, weisen Extrusionsschäume aus Polystyrol deutlich höhere Druckfestigkeiten bei 10 % Stauchung auf ($\sigma_{10} = 0,15 - 0,70$ MPa bei $25 - 45$ kg/m³) als Partikelschäume aus Polystyrol ($\sigma_{10} = 0,07 - 0,26$ MPa bei $10 - 35$ kg/m³). Die Erklärung dafür ist, dass in den konsolidierten Bereichen Defekte auftreten (z. B. sog. Zwickel). Es existieren jedoch nur wenige systematische Untersuchungen zu dem Thema. Aus den Arbeiten des ILK Dresden [55,56,127] zur Simulation des mechanischen Verhaltens von EPP lässt sich erkennen, dass Partikelschäume ein sehr viel komplexeres Verhalten aufweisen als Extrusionsschäume, da das Formteil deutlich inhomogener aufgebaut ist. Coquard et al. [128] sprechen in dem Zusammenhang von Makro- und Mikroporosität, wobei ersteres die Überstruktur durch die Partikelgrenzen und letzteres die Zellstruktur im Inneren der einzelnen Schaumperlen beschreibt. Die Arbeit von Ossa et al. [129] befasst sich mit der Änderung der Makro- und Mikroporosität von EPS im quasi-statischen Druckversuch. In der Abbildung 19 sind die Änderungen der Morphologie bei zunehmender relativer Stauchung abgebildet.

Bis zu einer Kompression von 20 % konnten interessanterweise keine signifikanten Änderungen in der Zellstruktur (Mikroporosität) festgestellt werden. Stattdessen kommt es zunächst zu einer Stauchung von Hohlräumen im makroskopischen Bereich, den sogenannten

Zwickeln; also Fehlstellen zwischen den einzelnen Schaumperlen. Die Mikrostruktur wurde, wie in Abbildung 19 zu sehen, erst bei einer relativen Stauchung von etwa 40 % geschädigt.

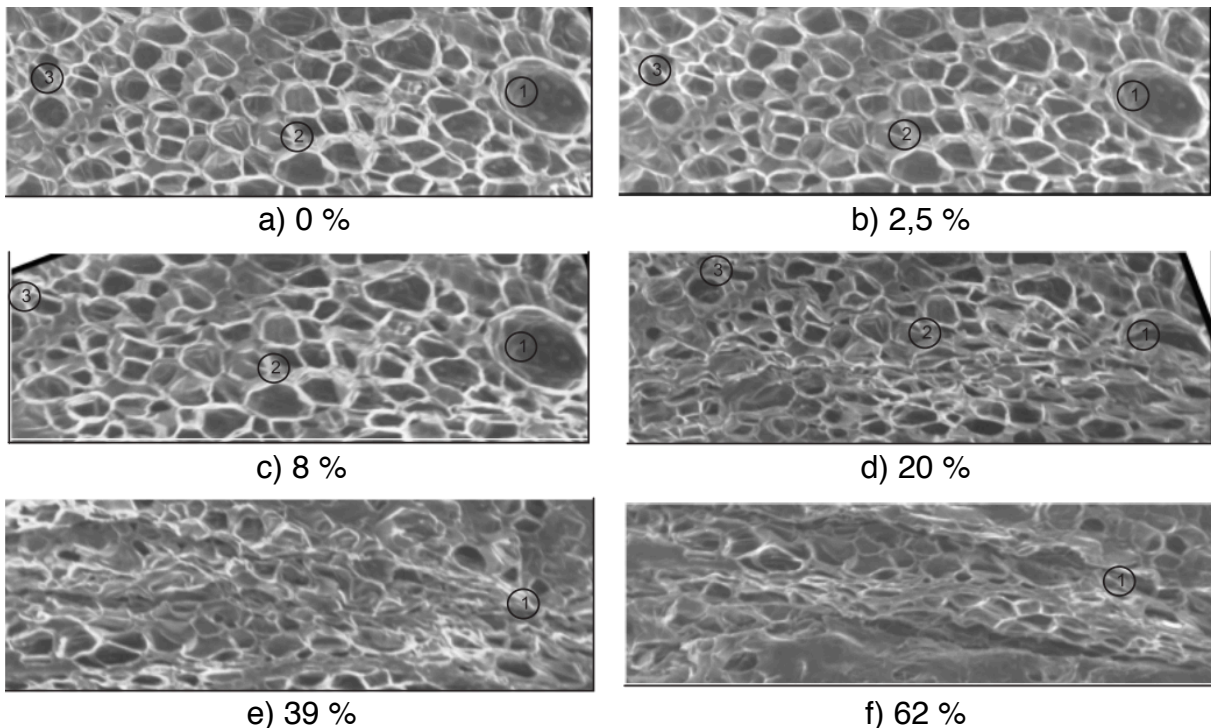


Abbildung 19 EPS bei a) 0 %, b) 2,5 %, c) 8 %, d) 20 %, e) 39 % und f) 62 % relativer Stauchung. [129] (im Original ohne Maßstab)

Wobei zunächst größere Zellen versagen. Ähnliches ist auch aus den Arbeiten von Ramsteiner et al. [130] bzw. Lim et al. [131] bekannt; demnach verformt sich die Schaumstruktur unter Druckbelastung nicht homogen – stattdessen kommt es zu Ausbildung von Deformations-bändern, in denen sich die Verformung akkumuliert, während andere Bereiche unverformt bleiben.

In der Arbeit von Bouix et al. [124] wurde EPP statisch und dynamisch belastet und dabei u. a. der Einfluss der Dichte und der Morphologie untersucht. Demnach gibt es im untersuchten Bereich von 34 bis 76 kg/m³ einen linearen Zusammenhang zwischen Dichte und Druckverhalten. Ebenfalls lag die Kollapsspannung für Proben mit feineren Zellen deutlich höher. Ursächlich für die höhere Kollapsspannung von feinzelligeren Schäumen ist, dass diese weniger zum Brechen bzw. Knicken (irreversible plastische Verformung) neigen. Analog konnten Castiglioni et. al [132] für EPS zeigen, dass der Widerstand gegen Druckverformung mit steigender Dichte zunimmt. So steigt die Kollapsspannung von 55 kPa bei 12 kg/m³ auf 135 kPa bei 20 kg/m³. Das Verhalten folgt der Theorie von Ashby [120]. Auch für E-PLA

konnte von Parker et al. [71] gezeigt werden, dass die Druckfestigkeit auch linear mit der Dichte korreliert. Ebenso zeigten Di Landro et al. [133], dass das Energieabsorptionsvermögen von EPS mit steigender Schaumstoffdichte bei konstanter Stauchung zunimmt. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass – um die gleiche Energie mit einem niedrig-dichteren Schaum zu absorbieren – eine höhere Schaumdicke benötigt wird.

Prinzipiell kann festgehalten werden, dass Dichte, Zellgröße, Zellgrößenverteilung und sogar Kristallinität sowie das in den Zellen eingeschlossene Gas wichtige Faktoren sind, die das mechanische Verhalten von polymeren Schäumen beeinflussen.

Statische Versuche unter erhöhter Temperatur

Für EPS wurden von Yeo et al. [134] Druckversuche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Der gewählte Messbereich von 23 bis 58 °C ist relativ schmal und die Erkenntnisse beschränken sich darauf, dass der Widerstand gegen Druckverformung in diesem Bereich mit steigender Temperatur leicht abnimmt. Einen nur relativ schwach ausgeprägten Einfluss der Temperatur zeigten auch Krundaeva et al. [135] für Temperaturen zwischen -20 und 50 °C. Verglichen mit den Eigenschaften bei Raumtemperatur stieg die Druckspannung bei -20 °C um 8 % und sank bei 50 °C um 13 %.

Für EPP gibt es ebenfalls einige Arbeiten, in denen statische Druckversuche zwischen -30 bis 60 °C [136] bzw. -20 bis 80 °C [137] durchgeführt wurden. Wie Zhang et al. [137] zeigten, sind die mechanischen Eigenschaften von EPP relativ stark von der Temperatur abhängig. Demnach ist bei steigenden Temperaturen die Fähigkeit der Energieabsorption stark verringert, da der Schaum zunehmend erweicht. In Abbildung 20 sind aus der Arbeit von Morton et al. [136] entsprechende Spannungs-Dehnungsdiagramme, sowohl aus Druck- als auch Zugversuchen von EPP mit einer Dichte von 28 kg/m³, bei Temperaturen von -30 bis 60 °C dargestellt. Ganz klar ist hier die Abnahme der Festigkeiten bei höheren Testtemperaturen zu erkennen. Deutlich ist auch, dass bei zunehmender Temperatur der Knickbereich früher erreicht wird, da die Knickspannung vom E-Modul abhängig ist.

In einer Studie von Arezoo et al. [138] wurde PMI-Schaum (Rohacell®) ebenfalls bei verschiedenen Temperaturen (-70, -40, 23, 70 und 200 °C) untersucht. Der für Schäume charakteristische Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve (vgl. Abbildung 18) war bei den niedrigeren Temperaturen klar zu erkennen. Jedoch tritt eine signifikante Abnahme der Druckfestigkeit bei 200 °C, oberhalb der Glasübergangstemperatur, ein.

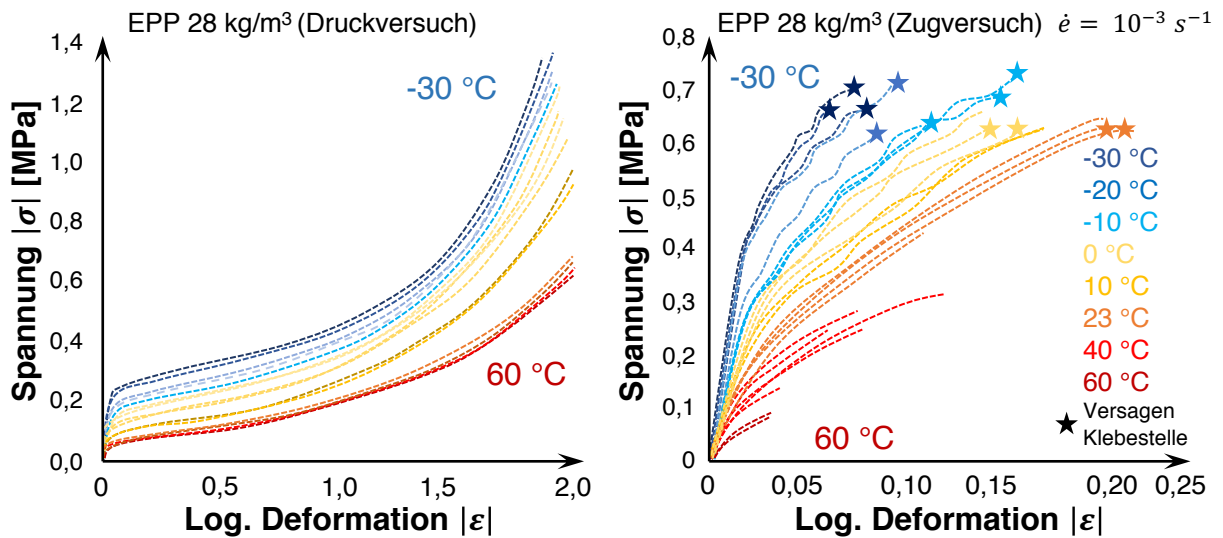


Abbildung 20 Links) Druckversuche an EPP bei Temperaturen zwischen -30 und 60 °C. Rechts) Zugversuch an EPP bei Temperaturen zwischen -30 und 60 °C. (nach [136])

Evaluierung des mechanischen Verhaltens unter Einfluss erhöhter Temperaturen – Techniken zur Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit

Für kompakte Polymere werden zur Beschreibung der Wärmeformbeständigkeit entweder die sog. HDT-Methode (Heat Distortion Temperature nach DIN EN ISO 75 [139]) oder die VST-Methode (Vicat Softening Temperature nach DIN EN ISO 306 [140]) verwendet, deren prinzipielle Versuchsaufbauten in Abbildung 21 dargestellt sind. Bei beiden Versuchen wird die Probe in einem Wärmeträgermedium (z. B. Silikonöl) mit einer definierten Heizrate (50 oder 120 K/h) erwärmt und einer prüfspezifischen Belastung unterzogen.

HDT

Bei der HDT Prüfung nach DIN EN ISO 75-1,-2,-3 wird die Probe (80 x 10 x 4 mm) in einem 3-Punktbiege-Versuch bei zunehmender Temperatur mit einer konstanten Biegespannung von 0,45 MPa oder 1,80 MPa belastet. Die sog. Heat Distortion Temperature (HDT) ist bei einer Durchbiegung von 0,25 mm erreicht. Insbesondere bei thermisch dicken Proben kann der auftretende Temperaturgradient im Probekörper das Messergebnis verfälschen.

VST

Bei der Vicat-Prüfung nach DIN EN ISO 306 wird eine Probe mit einer Dicke von 3 bis 6,4 mm bei zunehmender Temperatur punktförmig mit einer konstanten Last von 10 N oder 50 N belastet. Die sog. Vicat Softening Temperature (VST) ist bei einer Eindringtiefe von 1 mm erreicht.

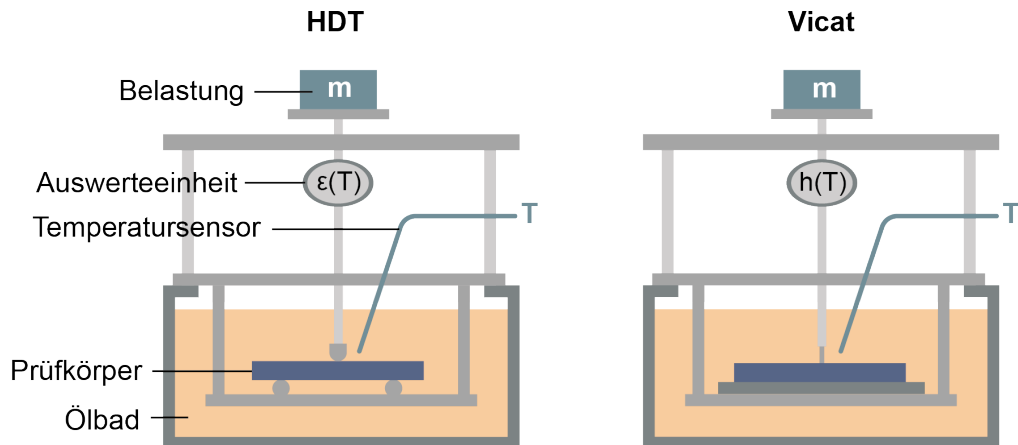


Abbildung 21 Versuchsaufbauten zur Bestimmung der HDT (DIN EN ISO 75) und VST (DIN EN ISO 306). [3]

Typische Datenblattangaben nach beiden Methoden sind in Tabelle 1 zusammengefasst (siehe auch Abbildung 1). Es ist klar ersichtlich, dass die technischen Thermoplaste aufgrund ihrer höheren T_g und T_m höhere Wärmeformbeständigkeiten aufweisen.

Tabelle 1 Übersicht zu Datenblattangaben von für die HDT (0,45 MPa) und Vicat (50 N) kompakter Polymere.

PS	PP	PC	PA 6	PET	PBT
DIN ISO EN 75-1 B [°C]					
83...98 °C [141–143]	85 °C [144]	137...138 °C [145,146]	130 °C [147] 160 °C [148]	115 °C [149]	160 °C [150] 165 °C [151]
DIN EN ISO 306 VST/B					
87...106 °C [141–143]	90 °C [144]	143...150 °C [145,146,152]	150...204 °C [147,148]	k. A.	185...190 °C [150,153]

Die genauen Umstände der Prüfung lassen sich aus den Datenblättern jedoch nicht entnehmen; die Angaben schwanken für verschiedene Hersteller.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass es eine Vielzahl von Faktoren gibt, die auf die Wärmeformbeständigkeit Einfluss haben. Dazu zählt beispielsweise das Kristallisationsverhalten, das unter anderem von der Molekularmasse und / oder den Prozessbedingungen abhängt. So kann für Polymere mit höherer Kristallinität tendenziell auch eine höhere Wärmeformbeständigkeit erwartet werden [154]. In der Arbeit von Tábi et al. [155] wurden für PLA (schnell kristallisierende Spritzgusstype) signifikante Erhöhungen der Wärmeformbeständigkeit (HDT) um ca. 40 K nach Auslagerung bei erhöhter Temperatur in Abhängigkeit von Zeit und Höhe der Exposition festgestellt, was auf eine Zunahme der Kristallinität um bis zu 30 % zurückgeführt wurde.

Es gibt für polymere Schäume keine einheitlich angewandte Methode, um die Wärmeformbeständigkeit zu quantifizieren; weswegen – wie bereits anhand von Abbildung 12 diskutiert – mittlerweile eine Vielzahl von mehr oder minder aussagekräftigen Vorgehensweisen existiert. Die einzige Norm, die sich mit einer Quantifizierung der Wärmeformbeständigkeit von Polymeren Schäumen beschäftigt, ist die DIN 53424 [156]. Diese stammt aus dem Jahre 1978 und wurde aber mittlerweile zurückgezogen. Sowohl für die HDT als auch für die VST-Methode können Nachteile antizipiert werden. Etwa ungleichmäßige Temperaturverteilung über den Probenkörper in Abhängigkeit von der Heizrate, Probendicke und dem Grad der Offenzelligkeit.

Bestimmung der Formbeständigkeit in der Wärme bei Biegebeanspruchung und bei Druckbeanspruchung (DIN 53424)

Die bereits genannte Norm DIN 53424 [156] beinhaltet zwei Vorgehen, bei dem die Probe bei zunehmender Temperatur (50 K/h) entweder unter (i) Biegung oder (ii) Druck belastet wird. Die Methoden, Prüfkörpergeometrien und -kriterien sind in Abbildung 22 schematisch dargestellt. Bei der Variante mit dem 2-Punkt-Biegeversuch wird die Probe mit einem 10 g Gewicht belastet. Für die Formbeständigkeit wird die (Ofen-) Temperatur bestimmt, bei dem das freie Ende um 10 mm abgesunken ist. Im Druckversuch wird eine 40 x 40 x 20 mm große Probe durch eine oben aufliegende Druckplatte mit einer Druckspannung von $250 \times 10^{-4} \text{ N/mm}^2$ belastet. Für die Formbeständigkeit wird hier die Temperatur bestimmt, bei der die Druckplatte um 2 mm gesunken ist.

Der Einfluss von Dichte und Schaummorphologie dürfte bei beiden Varianten dieser Norm nicht unerheblich sein.

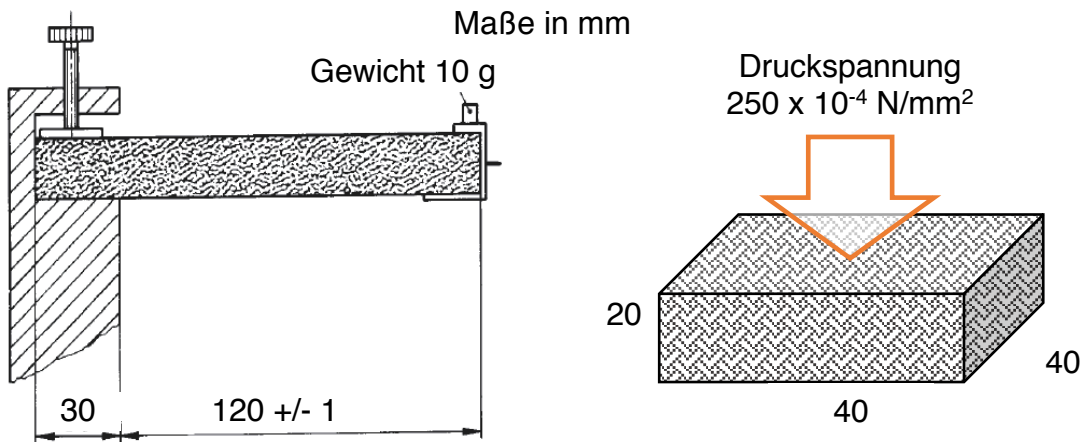


Abbildung 22 Versuchsaufbauten nach Norm DIN 53424 in Biegebelastung (links) und Druckbelastung (rechts). [156]

Alternative Methode – Messung in Anlehnung an die HDT nach DIN EN ISO 75

Im Datenblatt von E-mPPE (Sunforce™ der Fa. Asahi Kasei) wird die HDT in Anlehnung an die DIN EN ISO 75 mit einer konstanten Biegespannung von 0,45 MPa bestimmt. Die Probengeometrie (Querschnitt 13 x 10 mm) weicht von der Norm ab. Wie aus Abbildung 23 ersichtlich wird, ist die HDT für Schaumstoffe abhängig von der Dichte. D. h., dass Proben mit einer niedrigeren Dichte mit dieser Methode auch niedrigere HDT aufweisen.

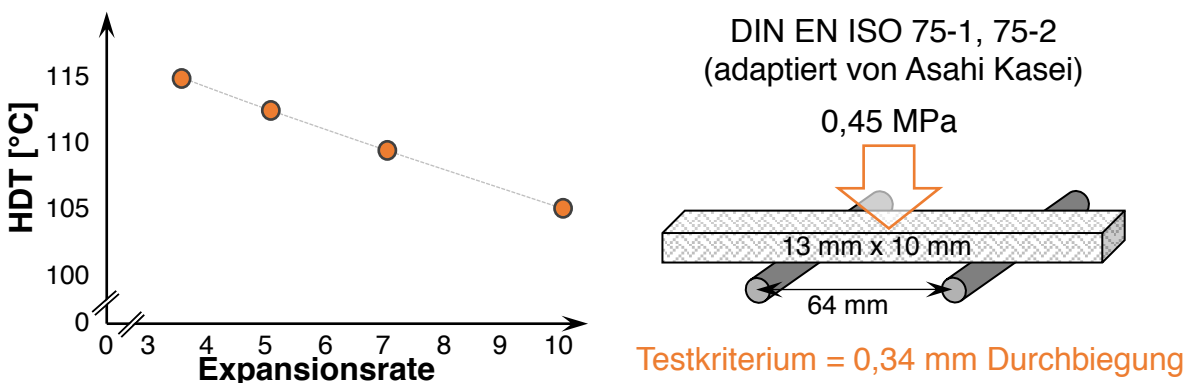


Abbildung 23 Angaben zur Wärmeformbeständigkeit für E-mPPE Sunforce™ von Asahi Kasei in Anlehnung an HDT DIN EN ISO 75 in Abhängigkeit von der Dichte. (nach [114])

Alternative Methode – DMA

DMA-Messungen können einen Eindruck über die thermische Beständigkeit eines Schaumstoffs vermitteln. DMA-Messungen an Schäumen wurden unter anderem von Dörr et al. (für EPA, PA12) [88] und Weingart et al. (für EPC) [87] durchgeführt (siehe Abbildung 24).

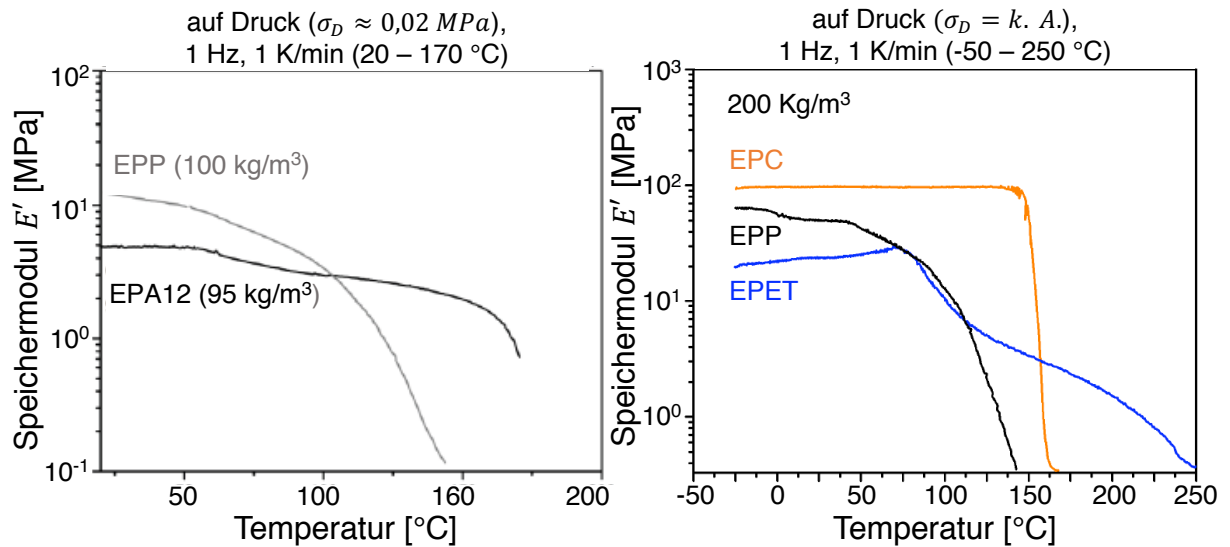


Abbildung 24 Links) DMA Kurven für EPA (PA12) und EPP bei Dichten um 100 kg/m^3 (Druck, 1 Hz , 1 K/min) [88]. Rechts) EPC, EPP und EPET bei Dichten um 200 kg/m^3 (Druck, 1 Hz , 1 K/min) [87].

Wie von Takemori [157] beschrieben unterscheidet sich der Verlauf des Moduls über der Temperatur sehr deutlich für amorphe und teilkristalline Polymere. So weisen amorphe Polymere einen konstanten Modul bis zum Erreichen ihrer Glasübergangstemperatur auf. Erst nach Überschreiten von T_g nimmt die Kettenmobilität deutlich zu, sodass der Modul abrupt abfällt. Bei teilkristallinen Polymeren nimmt der Modul oberhalb von T_g prinzipiell ab; wobei erst durch Aufschmelzen der kristallinen Domäne eine drastische Verringerung des Moduls erkennbar wird. Das Verhalten hängt hier von mehreren Faktoren ab. Dazu zählen neben der Kristallinität, die Morphologie, die thermische Vorgeschichte, die Molekularmasse, die Molekularmassenverteilung und gegebenenfalls Form und Anteil vorhandener Füllstoffe.

Alternative Methode – Auslagerungsversuche

Der Widerstand gegen thermische Belastung wird in einigen Broschüren und Patenten darüber hinaus mit einfachen Auslagerungsversuchen im Ofen beurteilt. So wird die Hitzebeständigkeit für Polycarbonat- / Polyester-Partikelschäume nach 6-stündiger Lagerung bei 120 °C daran festgemacht, dass keine sichtbare Schrumpfung der Probekörper auftritt [72]. Ähnliches wird

auch im Patent von Sekisui Co., Ltd. [66] für PLA-Partikelschäume erwähnt, wobei die Auslagerung bei 120 °C 22 Stunden dauerte und die Hitzebeständigkeit aufgrund der Dimensionsstabilität (Änderungen < 1 %) festgemacht wird. Dörr et al. [88] haben ebenfalls EPA (PA 12) und EPP in Auslagerungsversuchen bei 150 °C (20 h) untersucht und wie in Abbildung 25 dargestellt, eine geringe Dimensionsänderung (< 4 %) für EPA-Proben festgestellt, während EPP Proben eine deutliche Schrumpfung aufwiesen.

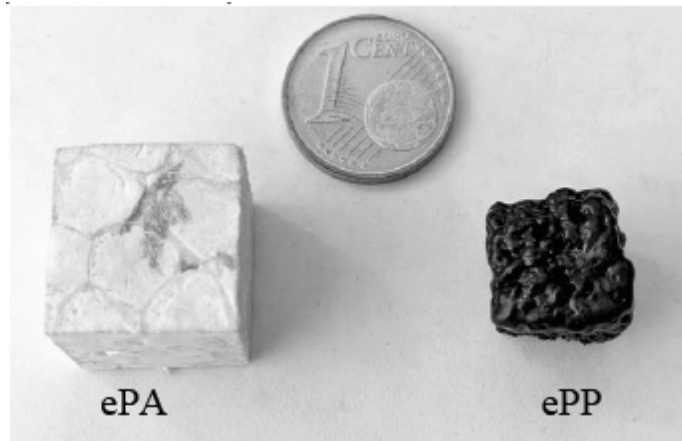


Abbildung 25 Auslagerungsversuch für EPA (PA 12) und EPP bei 150 °C und 20 h. [88]

Die Firma Armacell geht in ihrem Datenblatt bei der Bewertung des E-PET ähnlich vor; führt aber im Anschluss an die Auslagerung (7 d bei unterschiedlichen Temperaturen; max. 160 °C) Druckversuche durch. Ein Vergleich von E-PET mit EPS und EPP ist in Abbildung 26 dargestellt.

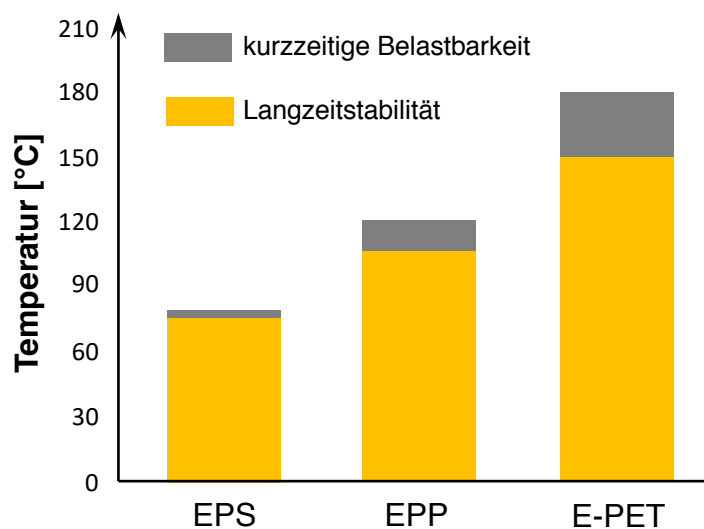


Abbildung 26 Bewertung E-PET von Armacell (Armashape) anhand von Auslagerungsversuchen. (nach [158])

Bewertung der verschiedenen Methoden

Die für kompakte Materialien gängigen Methoden HDT bzw. VST sind für Schäume aufgrund der Probengeometrie und des Thermalöls, welches in die Probe eindringen kann, eher ungeeignet. Besonders die punktförmige Belastung bei der VST-Methode würde bei Schäumen aufgrund der örtlich unterschiedlichen Morphologie zu schwankenden Ergebnissen führen. Außerdem kann davon ausgegangen werden, dass die Temperaturrampen bei zellulären Materialien zu einer Abweichung von Umgebungs- und Kerntemperatur führen.

Ursächlich dafür, dass sich bisher keine einheitliche Testmethode für Schäume durchgesetzt hat, ist sicherlich die starke Dichteabhängigkeit der ermittelten Eigenschaften. Zwar wird der mechanischen Festigkeit der Polymermatrix ein wesentlicher Anteil an der Formbeständigkeit beigemessen [159], jedoch kann davon ausgegangen werden, dass die Dichte und die Morphologie bei Schäumen ebenfalls eine wichtige Rolle spielen. So hat auch das individuelle Verhältnis von Länge zu Dicke der zwischen den Zellwänden liegenden Stege eine wichtige Rolle. Außerdem ist der E-Modul temperaturabhängig. [119]

In den Broschüren von Herstellern bzw. in Datenblättern werden vermutlich daher eher die Ergebnisse solcher Methoden gewählt, mit denen höhere Werte generiert werden können.

Einfache Auslagerungsversuche in Verbindung mit der Beurteilung der Dimensionsstabilität erscheinen als vergleichsweise wenig gehaltvoll, da hier keine äußere Last wirkt. Für die Praxis ist jedoch gerade das Auftreten von äußeren Lasten interessant. DMA-Versuche von Probekörpern mit gleicher Dichte erscheinen schon aussagekräftiger, da hier eine – wenn auch sehr geringe – Last auf die Proben aufgebracht wird. Deutlich realitätsnäher sollten aber Druckversuche sein, die unter erhöhten Temperaturen stattfinden, da üblicherweise die Druckverformung auch die in der Praxis dominierende Belastungsform für Schäume darstellt [136].

2.3.3 Herausforderungen der Partikelschaumherstellung aus technischen Thermoplasten

Wie in Abschnitt 2.1.1 dargestellt, existieren zur Herstellung von Partikelschaumperlen neben den diskontinuierlichen Autoklavverfahren auch kontinuierliche Verfahren, bei denen die Schaumextrusion und Unterwassergranulierung gekoppelt sind. Die kontinuierlichen Verfahren weisen für die Herstellung von Schaumperlen aus technischen Thermoplasten einige technische Vorteile auf. Im Vergleich zu PP weist PBT eine deutlich höhere Schmelztemperatur

auf. Folglich müssten in einem der EPP-Herstellung analogen Prozess deutlich höhere Sättigungstemperaturen und / oder -drücke (d. h. schätzungsweise bei 60 bar, > 200 °C) realisiert werden, was höhere Anforderung an Armaturen und Dichtungen zur Folge hätte. Wie in Abschnitt 2.4.1 noch ausführlicher beschrieben wird, kann auch PBT wie PP einen zweifachen Schmelzpeak ausbilden [160], der bekanntermaßen für EPP eine Besonderheit des Autoklavverfahrens gegenüber der an die UWG gekoppelten Schaumextrusion darstellt; wobei der Doppelschmelzpeak während der Konsolidierung von Bedeutung ist (vgl. Abbildung 6). Schaumperlen aus dem (diskontinuierlichen) Autoklavverfahren unterscheiden sich von denen aus der (kontinuierlichen) Extrusion dahingehend, dass die Kristallisationsvorgänge in verschiedenen Zeitskalen ablaufen. Im Autoklavverfahren werden lange – mitunter isotherme – Phasen knapp unterhalb der Schmelztemperatur zur gezielten Perfektionierung von Kristallstrukturen genutzt, wodurch sich höherschmelzende Domänen ausbilden (zweiter Schmelzpeak). Bei der Extrusion verhindern die schlagartigen Änderungen von Druck und Temperaturverhältnissen am Düsenaustritt üblicherweise die Ausbildung multipler Schmelzpeaks.

Die Verwendung von Wasser als Wärmeüberträgermedium im Autoklavprozess ist in Kombination mit Polyestern wie PBT oder PET als kritisch zu beurteilen. Bei den hohen Temperaturen im Autoklaven kann es durch Hydrolyse zu einem Molmassenabbau in der Schmelze kommen [161]. Damit verbunden wäre eine Abnahme der Schmelzefestigkeit und letztlich eine geringere Expandierbarkeit. Generell weisen Polyester – wie PBT – von sich aus eine geringe Schmelzefestigkeit auf. Dem kann durch Einbringen chemischer Modifikationen entgegengewirkt werden. Hier weist der kontinuierliche Extrusionsprozess den größten Vorteil auf, da die nötigen Modifikationen zusammen mit weiteren Additiven (z. B. Nukleierungsmittel) direkt der Schmelze zudosiert werden können. Auf die Möglichkeiten der chemischen Modifikation wird gesondert eingegangen (s. Abschnitt 2.4.3).

Die Konsolidierung von Partikelschäumen im Formteilautomaten stellt eine Herausforderung dar, da die höheren Erweichungs- und Schmelztemperaturen auch höhere Dampftemperaturen nötig machen [55,109]. Wie aus Abbildung 27 hervorgeht, steigt der korrespondierende Dampfdruck deutlich mit der benötigten Temperatur im Bereich oberhalb der für die Standard-Partikelschäumen üblichen Verarbeitungsbedingungen (> 5 bar). Bedingt durch das Abflachen der exponentiellen Kurve sind für das Erreichen höherer Dampftemperaturen immer größer

werdende Drücke nötig. Damit gehen auch längere Zykluszeiten durch höhere Temperaturdifferenzen während des Abkühlens einher.

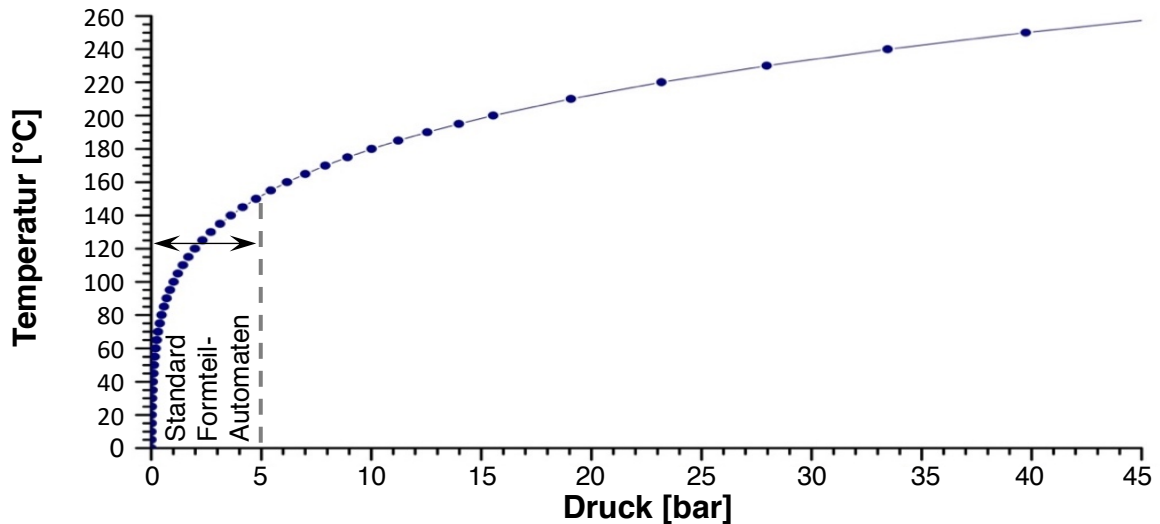


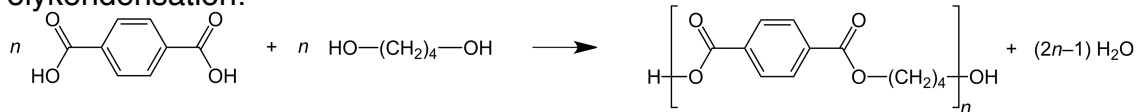
Abbildung 27 Dampfdruckkurve von Wasserdampf. (siehe auch [55])

Prinzipiell ist eine Verarbeitung bei Drücken bis 25 bar möglich, bedarf aber spezieller Dampftechnik. Alternativen wären hier dampffreie Methoden, die sich bereits in Entwicklung befinden [12,162].

2.4 Polybutylenterephthalat – Methoden und Eigenschaften der chemischen Modifikation für das Schäumen

Polybutylenterephthalat ist ein Polyester, der, wie in Abbildung 28 gezeigt, durch Polykondensation oder Umesterung hergestellt werden kann.

Polykondensation:



Umesterung:

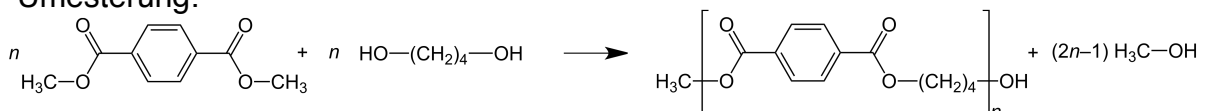


Abbildung 28 Oben) Synthese von PBT durch Polykondensation aus 1,4-Butandiol und Terephthalsäure. Unten) Synthese von PBT durch Umesterung von Dimethylterephthalat mit 1,4-Butandiol in Gegenwart eines Umesterungskatalysators wie Tetraisopropyltitanat. (nach [163])

Das Makromolekül ist dabei immer mit einer Hydroxylgruppe und im ersteren Falle mit einer Carboxylgruppe (-COOH) im zweiten Falle mit einer Methylestergruppe (-COOCH₃) terminiert. PBT verfügt über eine hohe Festigkeit, Steifigkeit und ist wegen seiner guten Verschleißigenschaften, der hohen Kristallisationsgeschwindigkeit, der hohen chemischen Beständigkeit und besonderen Maßhaltigkeit oft in Spritzgießanwendungen (z. B. elektrische Steckverbindungen, Zahnbürstenborsten und Duschköpfen) zu finden.

2.4.1 Thermisches Verhalten

PBT ist PET vom Aufbau sehr ähnlich, weist aber Unterschiede im Kristallisationsverhalten auf. So besitzt PBT eine deutlich höhere Kristallisationsrate als PET und ist daher insbesondere für Spritzgießanwendungen geeignet [160]. Grund für die hohe Kristallisationsrate im Vergleich zu PET ist, dass der Abstand der als sterisches Hindernis geltenden Phenylringe in den Wiederholeinheiten bei PBT (um zwei CH₂-Einheiten) größer ist, wodurch dieses über eine höhere Kettenbeweglichkeit verfügt. Anders als PET, das sich unter bestimmten Prozessbedingungen vollständig amorph herstellen lässt, ist dies für PBT unter gängigen Bedingungen nicht möglich. In der Literatur werden für PBT verschiedene Kristallstrukturen beschrieben. Dazu zählen α - und β -Form, die in verstreckten Fasern mittels Röntgenanalyse nachgewiesen wurden [164].

Wie in verschiedenen Arbeiten [160,165–167] gezeigt wurde, kann auch PBT einen Doppelschmelzpeak ausbilden. In der Arbeit von Yasuniwa et al. [160] wurde die Polymerschmelze mit unterschiedlichen Kühlraten abgekühlt. Die zugehörigen Thermogramme sind in Abbildung 29 links) gezeigt. Abhängig von der Kühlrate können unterschiedliche Peakverhältnisse erzeugt werden. In der Arbeit werden weiterhin WAXS-Messungen gezeigt (siehe Abbildung 29 rechts)), anhand derer der Rückschluss gezogen wird, dass bei der höheren Kühlrate größere Kristalle entstehen. Ursächlich für die Ausbildung von Doppelpeaks in den DSC-Kurven ist nach Analyse durch die Autoren der Studie nicht die Änderung der Kristallstruktur, sondern Rekristallisation. Wobei Kristalle eine höhere Ordnung einnehmen, sodass mehr Energie nötig ist, um diese wieder aufzuschmelzen. Dies äußert sich in einer höheren Schmelztemperatur.

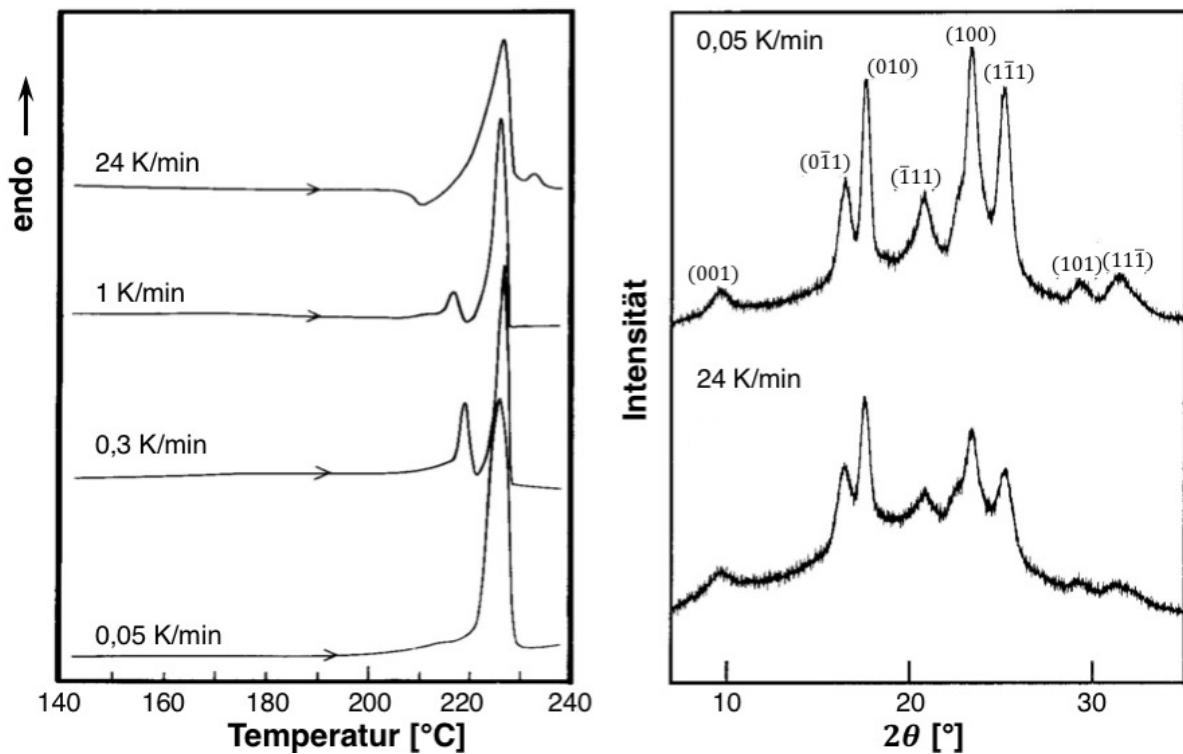


Abbildung 29 Links) Thermogramme von PBT unterschiedlicher Kühlraten. Rechts) WAXS Refraktogramme bei zwei unterschiedlichen Kühlraten (oben: 0,05 K/min, unten: 24 K/min). [160]

2.4.2 Rheologisches Verhalten

Unmodifiziertes, lineares PBT weist, wie auch u. a. in den Arbeiten von Cassagnau et al. [168] und Yin et al. [169] gezeigt, in scherrheologischen Experimenten erwartungsgemäß ein Newtonsches Plateau bei niedrigen Scherraten auf. Weiterhin wird in der Literatur immer wieder die niedrige Schmelzefestigkeit als ein Nachteil von Polyestern im Allgemeinen genannt, aus dem sich eine schlechte Schäumbarkeit ergibt. Die Schmelzefestigkeit kann anhand eines Schmelzestranges, der verstreckt wird ermittelt werden; wobei sie aus der Kraft beim Reißen des Stranges bestimmt wird. Sie ist abhängig von Molekularmasse (und -verteilung), Kettenarchitektur (linear, verzweigt, vernetzt) und dem Kristallisationsverhalten. Im Prozess kann die Schmelzefestigkeit durch Absenken der Temperatur erhöht werden. Als sehr effektiv hat sich die Zugabe chemischer Modifikationen erwiesen, die zu einer Erhöhung der Molekularmasse, zu einem nicht-linearen Kettenaufbau und ggf. zu einer höheren Verschlaufungsdichte führen. [170]

Es gibt jedoch nur eine sehr überschaubare Anzahl an Veröffentlichungen, in denen entsprechende Messergebnisse (i) überhaupt gezeigt und / oder (ii) mit dem Schäumverhalten korreliert werden. Die wenigen Arbeiten, welche in Tabelle 2 zusammengefasst sind, behandeln hauptsächlich PLA. Anders als für PET wurden bisher keine Angaben zur Schmelzefestigkeit von PBT publiziert.

Tabelle 2 Übersicht von Arbeiten in denen die Schmelzefestigkeit von Polymeren quantifiziert wurde. (siehe auch [170])

Polymer	Chem. Modifikation	Prozess	Autor Jahr [Ref.]
PLA	Peroxide	reaktive Extrusion	Dean et al. 2012 [171]
PLA	Peroxide, PMDA, Oxazolin	Autoklavschäumen	Yu et al. 2012 [172]
PLA	CESA [®] -extend BL 10069 N	reaktive Extrusion / Autoklavschäumen	Liu et al. 2013 [173]
PLA	Joncryn [®] ADR 4368, Peroxid	Schaumextrusion	Standau et al. 2019 [125]
PLA	keine	Autoklavschäumen	Standau et al. 2020 [174]
PLA	POSS	Autoklavschäumen	Liu et al. 2020 [175]
PA	Anhydrid	k. A.	Sailer et al. 2009 [176]
PA	keine	Schmelzespinnen	Laun et al. 2015 [177]
PET	PMDA	reaktive Extrusion	Forsythe et al. 2006 [178]
PET	Joncryn [®] ADR 4380	Recycling	Makkam et al. 2014 [179]
PET	Joncryn [®] ADR 4368, PMDA	Blasfolien	Härth et al. 2020 [180]

Die vorliegenden Veröffentlichungen lassen generell den Schluss zu, dass eine hohe Schmelzefestigkeit mit einer höheren Molekularmasse und / oder durch höhere Verzweigungsgrade erreicht werden kann. In diesem Zusammenhang werden oft chemische Modifikatoren eingesetzt, die nachweislich auch zu Verbesserungen des Expansionsverhaltens und der Schaummorphologie führen (siehe dazu auch Abschnitt 2.4.3).

2.4.3 Chemische Modifikation

Chemische Modifikationen werden oft eingesetzt, um die Molekularmasse zu erhöhen und / oder um längere, verzweigte oder vernetzte Kettenstrukturen zu erzeugen [11]. Mögliche Wege dazu sind bereits während der Synthese (i) Co-Polymerisation oder (ii) Reaktionen der Prepolymere mit Kettenverlängerern wie Epoxiden [181], Diisocyanaten [182,183] und Oxazolinen [184] zu initiieren. Weiterhin kann dies aber auch (iii) nachträglich durch Schmelzmodifikation während der Verarbeitung [11,185] geschehen.

Gerade bei der Verarbeitung, wo hohe Temperaturen und Scherung auftreten, führen Hydrolyse oder Depolymerisation zur Kettenspaltung [186,187], wodurch es folglich zur Verringerung der Molekularmasse kommt, was sich oft in der Veränderung von Eigenschaften bemerkbar macht. Dem Molekularmassenabbau können chemische Modifikationen, insbesondere in der Schmelze, entgegenwirken [188]. Es sei darauf hingewiesen, dass die reaktive Extrusion ein sehr komplexer Prozess ist, bei dem zeitgleich die miteinander konkurrierenden Kettenspaltung (Abbau) und Ketten(re)kombination (Aufbau) auftreten [189,190]. Zusätzlich kann es zu weiteren Nebenreaktionen, wie Umesterung [181,191] oder Homopolymerisation [192,193] kommen. Die Auswirkungen der chemischen Modifikation hängen dabei von Typ und Konzentration des Modifikators, der Beschaffenheit der Polymerketten (Anzahl und Art der funktionellen Gruppen) und den Reaktionsbedingungen (Temperatur und Verweilzeit) ab. Es können verschiedene Arten der Verzweigung mit unterschiedlichen Eigenschaften erreicht werden; etwa: sternförmig, kammförmig oder kurz- / langkettenverzweigt [194].

Besondere Relevanz hat die chemische Modifikation vor allem im Bereich des Recyclings (Aufarbeitung und Einstellung der Recyclatqualität) und bei solchen Verfahren, in denen das Polymer verstreckt wird, wie etwa beim Schäumen [170]. Vor allem Polyester weisen oft eine für das Schäumen zu geringe Schmelzefestigkeit auf und müssen daher nachträglich im Prozess chemisch modifiziert werden. Die chemischen Modifikatoren können generell in zwei Gruppen eingeteilt werden. Nämlich in solche deren Reaktionsfähigkeit auf (i) funktionelle Gruppen oder (ii) auf die Bildung freier Radikale zurückzuführen ist [11]. Zur ersteren Gruppe gehören unter anderem Epoxide, Isocyanate, Phosphite, Anhydride und Oxazoline, während Peroxide zu den Radikalbildnern zählen. Die auf der Reaktion mit den funktionellen (End-) Gruppen basierenden Kettenverlängerer führen prinzipiell zu besser vorhersehbaren Kettenstrukturen als Peroxide, die aufgrund der Radikalbildung sehr viel zufälliger Strukturen bilden können und auch Kettenabbau auslösen [195,196].

In dieser Arbeit steht der kommerzielle Kettenverlängerer Joncryl[®] ADR der Fa. BASF SE im Fokus. Dabei handelt es sich, wie in Abbildung 30 zu sehen, um ein multifunktionelles oligomeres Epoxid, das sowohl in der Industrie als auch in der Forschung eine sehr große Bedeutung eingenommen hat [170]. Abhängig von der Konzentration, der KV-Funktionalität und den Reaktionsbedingungen kann es zu einer linearen Kettenverlängerung aber auch zu Verzweigung oder gar Vernetzung kommen [189,197]. Dieser Kettenverlängerer bzw. ein Vorläufer (Joncryl[®] ADR 4368) werden häufig in wissenschaftlichen Arbeiten verwendet. Gegenüber dem älteren Typ Joncryl[®] ADR 4368 weist Joncryl[®] ADR 4468 laut dem Hersteller eine verbesserte thermische Stabilität auf [198].

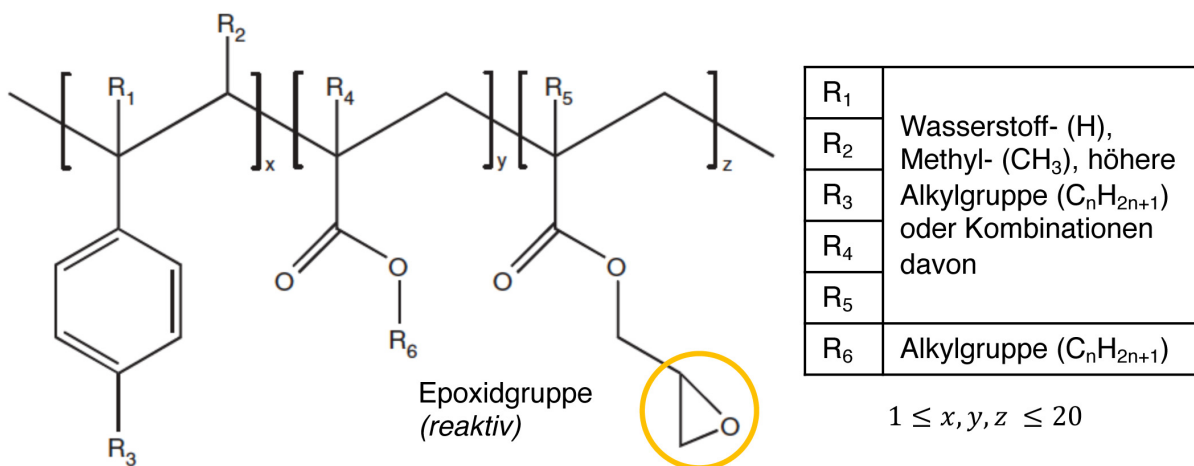


Abbildung 30 Strukturformel des Kettenverlängerers Joncryl[®]. [170]

Die auf die massenmittlere Molmasse bezogene Epoxyfunktionalität Efw kann gemäß nachstehender Formel (1) [199] bestimmt werden:

$$Efw = \text{weight average functionality} = \frac{M_w \text{Joncryl}}{\text{Epoxy} - \text{Äquivalent}} \quad (1)$$

Dabei ergibt sich für den verwendeten Typ ADR 4468 eine vergleichsweise hoher Wert von etwa 24. Alternativ wird gelegentlich auch die auf das Zahlenmittel Mn bezogene Epoxyfunktionalität Efn verwendet. Dieser Wert ist geringer; so beträgt die Efn für den Typ ADR 4468 etwa 9. Der ebenfalls kommerziell erhältliche Typ ADR 4400 hat aufgrund des geringeren Epoxy-Äquivalents eine niedrigere Funktionalität ($Efw = 14$). Das bedeutet, dass der Typ ADR 4468 gegenüber dem TYP ADR 4400 bei gleicher Konzentration zu einer stärker ausgeprägten Verzweigung führt [170].

Prinzipiell ist das Oligomer aufgrund der multiplen Epoxid-Gruppen sehr reaktiv und kann so, wie in Abbildung 31 schematisch dargestellt, mehrere Polymerketten miteinander verknüpfen.

Die Epoxid-Gruppen können u. a. mit Hydroxyl- und Carboxylgruppen reagieren, wobei letztere bevorzugt sind [93,195,197,200]. Für Polyamide sind aber auch Reaktionen mit primären und sekundären Amingruppen sowie mit Imidgruppen bekannt [201–203]. Der Kettenverlängerer Joncryl® kann aber (vermutlich ab Temperaturen oberhalb von 250 °C) auch mit sich selbst reagieren [197]. Bereits im Patent ist das (unerwünschte) Phänomen der Gelierung erwähnt [204], was zu instabilen Prozessen führt. Dies äußert sich beispielweise in Schwankungen des Drehmomentes der Extruderschnecke und kann bis hin zum Prozessabsturz bei der (Schaum-) Extrusion führen.

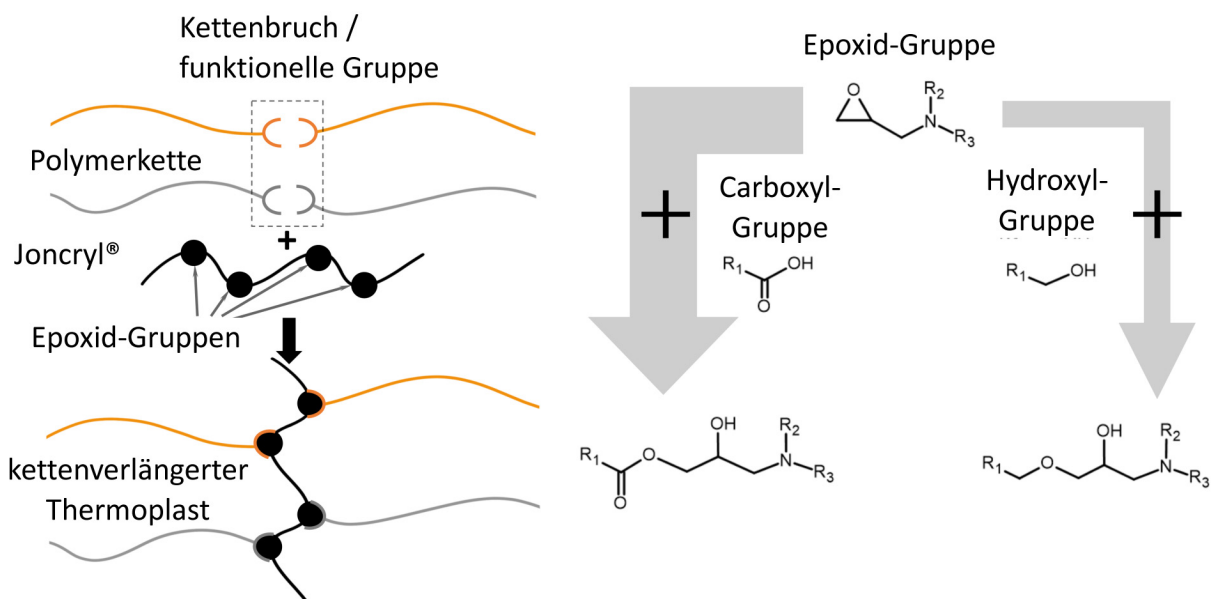


Abbildung 31 Schema zur Reaktionsweise von Joncryl® (in Anlehnung an [205] und [206], siehe auch [170]).

Abbildung 32 zeigt schematisch wie unterschiedliche Strukturen der Polymerketten nach der Reaktion mit dem Kettenverlängerer in Abhängigkeit der KV-Funktionalität (difunktionell / multifunktionell) bzw. der KV-Konzentration oder der Ausgangskettenlänge zustande kommen.

Während ein difunktioneller Kettenverlängerer in einer linearen Kettenverlängerung resultiert [207], sind bei multifunktionellen Kettenverlängerern, abhängig von Konzentration und Funktionalität, eine Vielzahl an (verzweigten) Strukturen möglich [189,197]. Mit steigender Kettenverlängererkonzentration sind stärkere Grade der Verzweigung zu erwarten. Es kann sogar zur (Teil-) Vernetzung kommen [208,209]. Weiterhin ist prinzipiell davon auszugehen, dass die Reaktionswahrscheinlichkeit für kürzere Polymerketten höher ist, da hier mehr reaktive Enden vorliegen, sodass es zu mehr und engmaschigeren Verbindungen kommt.

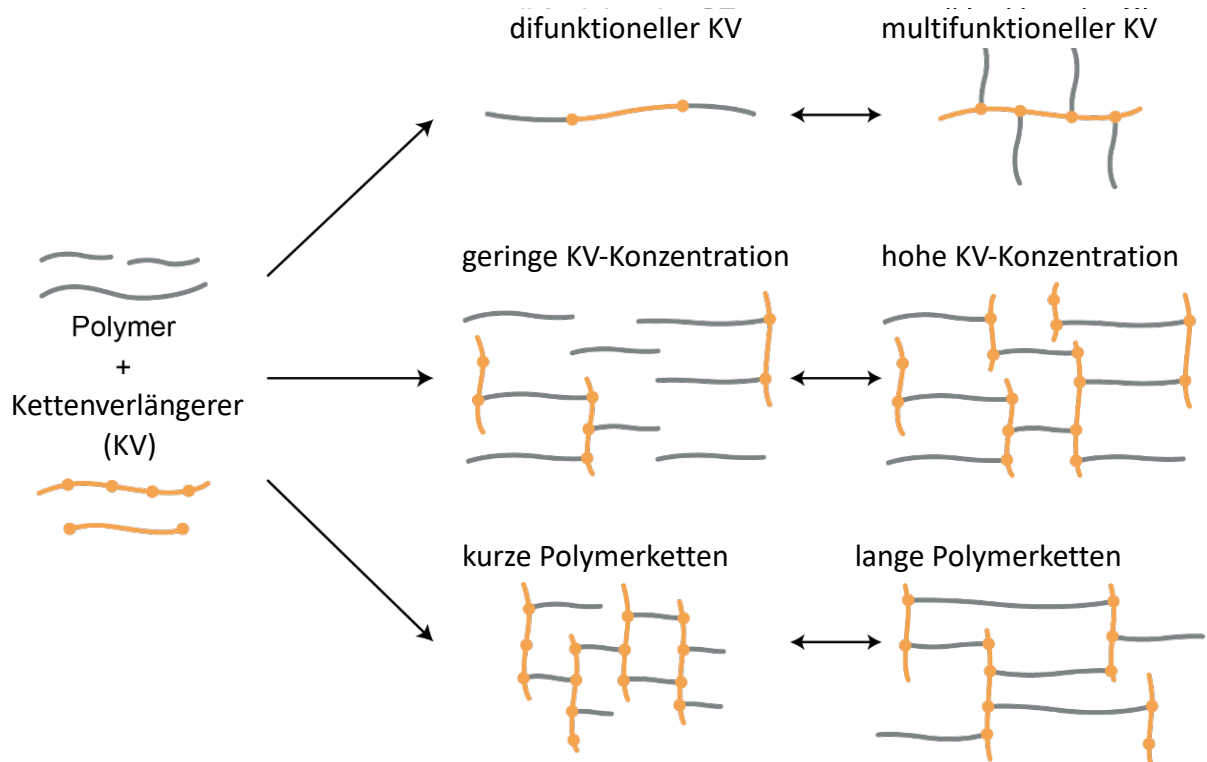


Abbildung 32 Auswirkung der Funktionalität bzw. der Konzentration des Kettenverlängerers auf die Struktur des modifizierten Polymers. [3]

Obwohl es eine Vielzahl an Arbeiten mit und über den Kettenverlängerer Joncryl® gibt, ist speziell seine Auswirkungen auf das thermische bzw. rheologische Verhalten von PBT nicht ausführlich untersucht. Im Folgenden sollen aber wichtige Erkenntnisse aus Arbeiten mit anderen Polymeren (Polyestern) vorgestellt werden.

Auswirkung auf das Kristallisationsverhalten

Allgemein kann festgehalten werden, dass die Änderung der Kettenstruktur durch chemische Modifikation in der Regel zu einer geringeren Kettenmobilität und zu höheren Verschlaufungsdichten führt. Dies geht üblicherweise einher mit niedrigeren Kristallisationsraten, verringerten Gesamtkristallinitäten, kleineren Kristallen und höheren Packungsdichten [170,210–212]. Wobei eine Abhängigkeit von der eingesetzten Joncryl® Konzentration besteht. Tatsächlich konnten für PLA [213] und PET [214] – die eine vergleichsweise geringe Kristallisationsrate aufweisen – eine Erhöhung der Kristallisationsrate bei niedrigen Konzentrationen des Kettenverlängerers Joncryl® (< 1 Gew. %) gezeigt werden. Ursache dafür kann die durch die zunehmende Verzweigung zunächst begünstigte scher-induzierte Kristallisation sein [215]. Außerdem können Verzweigungspunkte, die infolge chemischer

Modifikation auftreten, als Nukleierungspunkte dienen [214,215]. Höhere Konzentrationen führen dann eher zu einer Zunahme der Verzweigung, was sich wiederum negativ auf die Kristallisation auswirken kann [213,216,217].

Es gibt eine Arbeit von Pillin et al. [218], in der PBT mit einem Epoxid (Glycidyl-4-nonylphenylether) modifiziert wurde. Dabei wurde festgestellt, dass der Anteil freier Carboxylendgruppen des PBT durch die Reaktion verringert wird und es zu einer Abnahme der Kristallisationstemperatur kommt.

Auswirkung auf das rheologische Verhalten

Es gibt eine Vielzahl an Publikationen aus denen hervorgeht, dass bereits niedrige Konzentrationen (1 Gew. %) des Kettenverlängerers Joncryl® zu signifikanten Änderungen des rheologischen Verhaltens führen. Dies umfasst im Wesentlichen (i) die Erhöhung der Scherviskosität mit zunehmender Abweichung vom Newtonschen Verhalten bei geringen Scherraten, (ii) die Erhöhung der Dehnviskosität mit der Möglichkeit, dass Dehnverfestigung auftritt womit unmittelbar (iii) eine Steigerung der Schmelzefestigkeit [170] verbunden ist. Ursächlich dafür sind die durch reaktive Modifikation hervorgerufene Erhöhung der Molekularmasse und die Verbreiterung der Molekularmassenverteilung [179]. Wobei die Verschlaufungsdichte aufgrund von Verzweigungen und ggf. (Teil-) Vernetzungen zunimmt. Charakteristische Scherkurven von Polymeren nach Modifikation mit dem Kettenverlängerer Joncryl® zeigen abhängig von der eingesetzten Konzentration (i) eine Verschiebung zu höheren Viskositäten und (ii) das Abweichen vom linear-viskoelastischen Verlauf. Dies ist in zahlreichen Publikationen unter anderem für PLA [93,125], PET [219], PA [220] und TPU [93] festgestellt worden.

Die Erhöhung der Dehnviskosität sowie das Auftreten von Dehnverfestigung wurde beispielhaft in der Arbeit von Wang et al. [221] für PLA bereits bei Konzentrationen unter 1 Gew. % gezeigt. Es gibt weitere Arbeiten zu PLA [125,171,222] und eine die ähnliches für PET [219] zeigt.

Das dem PBT sehr ähnliche PET wurde in einigen Arbeiten [178–180] hinsichtlich der Auswirkung chemischer Modifikation auf die Schmelzefestigkeit untersucht (vgl. Tabelle 2). Makkam et al. [179] zeigten, dass die Schmelzefestigkeit von Recycling-PET auf einem so niedrigen Niveau liegt, dass eine Messung kaum möglich ist, dass aber mit einer Modifikation mit Joncryl® bereits bei der niedrigen Konzentration von 0,6 Gew. % eine signifikante

Steigerung feststellbar ist. In den Arbeiten von Härth et al. [180,223] wurde Joncryl® mit PMDA verglichen. Es wurde ebenfalls festgestellt, dass beide Modifikatoren bei niedrigen Konzentrationen die Schmelzefestigkeit steigern, dass aber Joncryl® dabei zu höheren Verzweigungsgraden führt.

Eine Zunahme der Schmelzefestigkeit wird hinsichtlich der Schäumbarkeit in der Literatur oft als vorteilhaft eingeschätzt, da beim Schäumen hinter der Düse die Polymerschmelze bei der Expansion der Schaumzellen stark verstreckt wird. Weiterhin werden unerwünschte Effekte wie Zellkoaleszenz und Zellrisse durch Dehnverfestigung deutlich reduziert [125,224,225].

2.5 Fazit

Wichtige Erkenntnisse aus der Sichtung der Literatur sind folgende:

- 1) Abgeleitet von den akademischen und patentierten Arbeiten lässt sich feststellen, dass ein großes wissenschaftliches und wirtschaftliches Interesse an Partikelschäumen mit erhöhter Temperaturbeständigkeit besteht. Für die Umsetzung bieten sich neben den HT-Thermoplasten auch technische Thermoplaste an.
- 2) Eine Herausforderung bei der Verschäumung von technischen Thermoplasten ist, dass diese oft eine sehr niedrige Schmelzefestigkeit und deutliche höhere T_g und T_m im Vergleich zu den etablierten Massenkunststoffen PS bzw. PP aufweisen. Chemische Modifikationen, die relativ einfach in die Schmelze eingebracht werden können, bieten Abhilfe zur Anpassung des rheologischen Verhaltens (z. B. Erhöhung der Schmelzefestigkeit). Für die Herstellung der Schaumperlen weist ein kontinuierliches Verfahren bestehend aus Schaumextrusion gekoppelt an eine UWG gegenüber dem diskontinuierlichen Autoklav-Verfahren deutliche Vorteile auf.
- 3) Für die chemische Modifizierung eignen sich verschiedene reaktive Substanzen, die mit den funktionellen (End-) Gruppen reagieren können und so Kettenlänge und Kettenstruktur hinsichtlich der Anforderungen für die Partikelschaumherstellung positiv beeinflussen können. Der epoxidbasierte Kettenverlängerer Joncryl® ADR ist sowohl in der Forschung als auch in der Industrie bereits etabliert.
- 4) Die Formteilkonsolidierung ist aufgrund der höheren Schmelztemperaturen (bzw. Glasübergangstemperaturen) für technische Thermoplasten nicht trivial und

unterscheidet sich in den Bedingungen von den Standard-Partikelschäumen EPS und EPP. So sind deutlich höhere Dampfdrücke nötig.

- 5) Zwar existieren bereits einige Arbeiten zu Partikelschäumen auf Basis technischer Thermoplasten, jedoch ist wenig über deren Eigenschaften bekannt. Insbesondere die Quantifizierung der thermischen Beständigkeit ist nicht ausreichend genau standardisiert.

3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Für Einsatzgebiete, in denen thermische Belastungen über 100 °C auftreten, wären Partikelschäume mit einer höheren Wärmeformbeständigkeit, als die aus den etablierten Massenkunststoffen hergestellten (EPS und EPP) wichtig. So könnten u. a. Prozesse erschlossen werden, die eine höhere thermische Belastungen beinhalten (z. B. Trocknungsschritte bei der Lackierung von Fahrzeugteilen) aber auch Endanwendungen, bei denen kurzzeitig oder dauerhaft höhere Temperaturen auftreten (z. B. sog. under-the-hood - Applikationen). Die thermische Beständigkeit der kommerziellen Systeme liegt materialbedingt bei ca. 80 °C (EPS) bzw. 100 °C (EPP).

Wie aus dem Stand der Technik hervorgeht, besteht großes Interesse daran, Partikelschäume mit einer höheren Wärmeformbeständigkeit zu entwickeln. Technische Thermoplaste weisen im kompakten Zustand eine höhere HDT auf als die Massenkunststoffe PS oder PP (siehe auch Tabelle 1). Gleichzeitig sind technische Thermoplaste jedoch deutlich günstiger als die Hochtemperaturthermoplaste (z. B. PEEK).

Im Gegensatz zu HT-Thermoplasten weisen technische Thermoplasten hinreichend gute Eigenschaften bei deutlich niedrigeren Preisen auf und besitzen damit ein hohes Potenzial, tatsächlich Bedeutung für entsprechende Anwendungen zu erlangen.

Die vorliegende Arbeit baut auf den Erkenntnissen von Köppl et al. [1] bezüglich der kontinuierlichen Herstellung von Schaumpartikeln auf Basis von PBT auf und behandelt Möglichkeiten, durch die Zugabe eines epoxidhaltigen Kettenverlängerers die Expansion der Partikel zu erhöhen, und eine bis dahin noch nicht beschriebene Konsolidierung der Schaumperlen zu einem Formteil zu gewährleisten. Ziel dieser Arbeit ist es, ein hinreichend breites Verständnis für die Prozessschritte bei der Verarbeitung vom Rohmaterial bis hin zum Formteil zu erarbeiten. Dies umfasst (i) die Erklärung der Wirkweise der eingesetzten chemischen Modifikation (Kettenverlängerer). Insbesondere ihr Einfluss auf Verarbeitbarkeit und Expansionsverhalten muss herausgearbeitet werden. Weiterhin ist (ii) das Etablieren eines soliden Formteilprozesses einschließlich Deutungen der zugrundeliegenden Mechanismen bei der Interdiffusion von großer Bedeutung. Abschließend erfolgt (iii) eine Beurteilung des möglichen Anwendungsfeldes anhand des Eigenschaftsprofils.

Damit verbunden sind die folgende technischen und wissenschaftlichen Ziele sowie aus der Literatur abgeleitete Ansätze zu deren Erreichung.

Als **erstes technisches Ziel** werden für die Schaumdichten niedrigere Werte als die bis dahin für E-PBT bekannten angestrebt. Dies bedeutet, dass Material und / oder Prozess so optimiert werden müssen, dass **Schaumperlen mit Dichten unter 230 kg/m^3 und Zellgrößen kleiner $200 \mu\text{m}$** erreicht werden. Der dafür gewählte Ansatz ist, dass durch die Zugabe eines multifunktionalen epoxidbasierten Kettenverlängerers die Schmelzefestigkeit wirksam erhöht wird; diese stellt einen Schlüsselparameter hinsichtlich der erreichbaren Dichtereduktion und der sich ergebenden Schaummorphologie dar.

Das **zweite technisches Ziel** ist es, die **Formteilkonsolidierung** aus den einzelnen Schaumperlen material- und / oder prozessseitig zu ermöglichen. Erfolgskriterien dafür sind (i) die konturnahe Abbildung der Geometrie des Formteils und (ii) die hinreichende Festigkeit der Partikelverbindung, gekennzeichnet durch einen im Versagensfall überwiegend auftretenden intrabead-Bruch. Bedingt durch die thermischen Eigenschaften (d. h. höherer T_m) sind für die Formteilkonsolidierung deutlich höhere Dampfdrücke (bzw. -temperaturen) als bei den etablierten Partikelschäumen nötig, um eine hinreichende Ketteninterdiffusion über die Partikelgrenzen hinweg überhaupt zu ermöglichen.

Drittes technisches Ziel ist, dass die Formteile aus E-PBT auch bei Raumtemperatur **vergleichbare mechanische Kennwerte (d. h. Spannung) unter Druckbelastung wie EPP** aufweisen. Voraussetzung dafür ist, dass mit höheren Dampfdrücken eine den etablierten Partikelschäumen gleichwertige Güte der Partikelverbindungen erreicht werden kann, wodurch ihnen gegenüber mit keinen Einbußen bei den mechanischen Eigenschaften unter Druckbelastung bei Raumtemperatur zu rechnen ist.

Das **vierte technische Ziel** ist die höhere **thermische Belastbarkeit** von Formteilen aus E-PBT anhand von geeigneten Methoden (DMA, Druckversuchen unter erhöhten Temperaturen, spezielle Kriechversuche) **nachzuweisen und zu quantifizieren**. Unter Temperatureinfluss soll die mechanische Performance mindestens 10 % besser sein als die von EPP. Diese Erwartung ist darin begründet, dass kompaktes PBT eine deutlich höhere HDT aufweist als PP oder PS, was sich auch im geschäumten Zustand zeigen wird.

Fünftes technisches Ziel ist es, anhand der erzielten Ergebnisse das **Potenzial für neue ingenieurtechnische Anwendungsfelder zu beurteilen**. Es wird davon ausgegangen, dass sich aufgrund einer erwarteten höheren Druckbelastbarkeit unter Einfluss höherer Temperaturen (bis zu $200 \text{ }^\circ\text{C}$ / kurzzeitig auch höher) in Pressverfahren formschlüssige

Sandwichstrukturen mit einem E-PBT-Kern und duromeren wie auch thermoplastischen Deckschichten herstellen lassen.

Erstes wissenschaftliches Ziel ist es, ein **grundlegendes Verständnis der Auswirkung** des eingesetzten **Kettenverlängerers** abhängig von dessen **Konzentration** auf die rheologischen Eigenschaften – insbesondere der Schmelzefestigkeit – zu erarbeiten. Außerdem wird der Zusammenhang der veränderten Schmelzefestigkeit auf die sich ergebende Expansionsfähigkeit und die sich einstellende Morphologie erklärt. Dies zielt unter anderem auf die **Evaluierung optimaler Verarbeitungsbedingungen** des PBT mit Kettenverlängerer (bezüglich Konzentration und Prozessparameter) ab. Der Ansatz, der dazu verfolgt wird, ist dass die Zugabe des reaktiven Kettenverlängerers zu einer Zunahme der Kettenlänge und zu Verzweigungen führt. Dies würde sich in einer erhöhten Schmelzefestigkeit äußern, was sich vorteilhaft auf die Expansionsfähigkeit im kontinuierlichen Partikelschaumprozess auswirkt.

Das **zweite wissenschaftliche Ziel** ist es, Unterschiede zu den bekannten **Mechanismen während der Formteilkonsolidierung**, verglichen mit den etablierten Partikelschäumen (EPS und EPP) aufzuzeigen und Ansätze für das Verständnis des veränderten Verhaltens teilkristalliner (und chemisch modifizierter) Polyester aufzustellen. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die für die Formteilkonsolidierung notwendige hinreichende Interdiffusion von Polymerketten durch den Prozess und / oder Materialmodifikation mit Kettenverlängerer ermöglicht wird.

Wie in Abbildung 33 dargestellt, ergeben sich aus den Zielen und Ansätzen verschiedene Arbeitspakete. Das erste Arbeitspaket behandelt im Wesentlichen die Herstellung der Schaumperlen, wobei die Materialzusammensetzung (Kettenverlängererkonzentration bzw. Talkzugabe) und Prozessparameter (Durchsatz und Wassertemperatur) systematisch variiert wurden; vorrangig mit dem Ziel eine möglichst geringe Dichte zu erzielen. In AP 2 erfolgte die Konsolidierung zu Formteilen mittels Heißdampf. Sowohl Schaumperlen als auch die Formteile wurden im AP 3 u. a. hinsichtlich ihrer Morphologie, ihres thermischen Verhaltens und ihrer Dichte untersucht. Anhand der Charakterisierungsergebnisse wurden

- (i) die Auswirkungen von Material- und Prozesseinflüssen auf die Herstellung der Schaumperlen evaluiert (AP 4),
- (ii) die Auswirkung des Kettenverlängerers abhängig von seiner Konzentration auf das rheologische Verhalten und die Expansionsfähigkeit beschrieben (AP 5) und

(iii) Hypothesen zur Konsolidierung von technischen Thermoplasten zum Formteil aufgestellt (AP 6).

Wobei mit (i) und (ii) das im ersten wissenschaftlichen Ziel adressierte grundlegende Prozessverständnis erarbeitet wurde, während (iii) das zweite wissenschaftliche Ziel – die Diffusionsvorgänge bei der Konsolidierung zu beschreiben – verfolgte.

Es wurde anhand der Charakterisierungsergebnisse der Schaumperlen und Formteile eine Standard-Rezeptur festgelegt und eine größere Anzahl an Formteilen hergestellt, die zur Potenzialbeurteilung des E-PBT gegenüber einer Referenz aus EPP genutzt wurden. Dazu wurden umfangreiche (thermo-) mechanische Charakterisierungen vorgenommen, das Brandverhalten untersucht und die prinzipielle Verarbeitbarkeit unter erhöhten Temperaturen und Druck am Beispiel der Herstellung von Sandwichbauteilen in Pressverfahren erprobt.

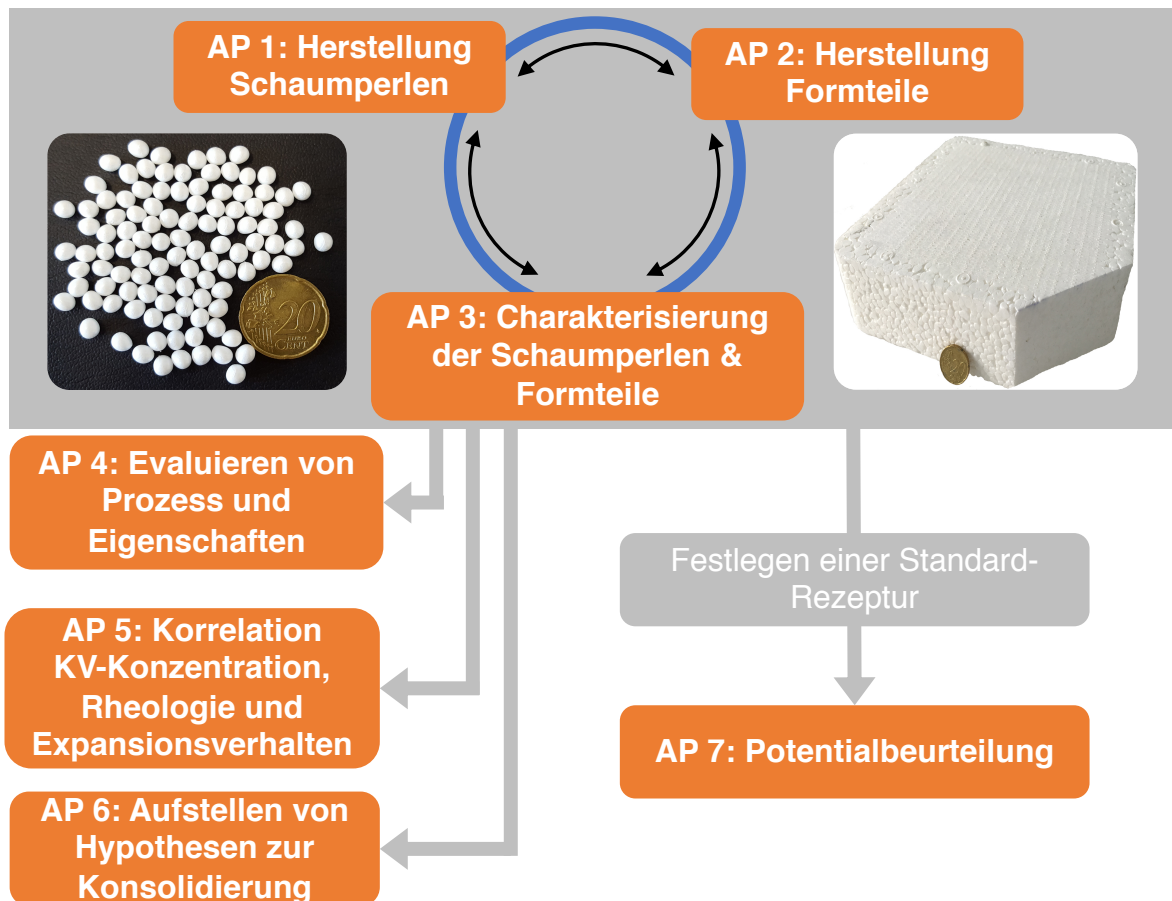


Abbildung 33 Grafische Darstellung der Vorgehensweise in dieser Arbeit.

4 Materialien

4.1 Polybutylenterephthalat (PBT)

In dieser Arbeit wird PBT mit dem Handelsnamen Pocan[®] B 1300 der Firma Lanxess AG (Köln, Deutschland) verwendet. Dem Datenblatt [150] ist zu entnehmen, dass dieser Grade ein MVR von 45 cm³/10 min (250 °C; 2,16 kg) besitzt und sich damit vor allem für Extrusion und Spritzgießen eignet. Dieser und weitere Kennwerte sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3 Übersicht der Eigenschaften des verwendeten PBT Typs laut Datenblatt. [150]

Eigenschaft	Wert
T _m [°C]	225
MVR [cm ³ /10 min (250 °C; 2,16 kg)]	45
Dichte [kg/m ³]	1.300
E-Modul [MPa]	2.700
Vicat-Erweichungstemperatur (50 N) [°C]	180

4.2 Modifikation

Kettenverlängerer

Das PBT wurde mit Hilfe des kommerziellen Kettenverlängerers Joncryl[®] ADR 4468 der Firma BASF SE (Ludwigshafen, Deutschland) [198] modifiziert. Dieser liegt als Flakes vor. Die wichtigsten Eigenschaften sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Während der Extrusion des PBTs wurden Konzentrationen von 0, 0,5, 1,0, 2,0 und 4,0 Gew. % eingearbeitet.

Tabelle 4 Übersicht der Eigenschaften des Kettenverlängerers laut Datenblatt. [198]

Eigenschaft	Wert
T _m [°C]	59
M _w [g/mol]	7.250
Dichte [kg/m ³]	1,08
Epoxy-Äquivalent [g/mol]	310
Funktionalität <i>E_{fw}</i> [-]	~24

Talk

Die Zugabe von Talk als Nukleierungsmittel wurde ebenfalls untersucht. Dafür kam Mistrocell M90 von Imerys S.A. (Paris, Frankreich) zum Einsatz. Abhängig von der Messmethode (Sedigraph bzw. Lasermessung) werden im Datenblatt [226] für $d_{50} = 3,3$ bzw. $6,0 \mu\text{m}$ und für $d_{95} = 16,0$ bzw. $18,6 \mu\text{m}$ angegeben. Talk wurde in Anteilen von 0, 0,15, 0,2, 0,5 bzw. 1 phr eingearbeitet.

4.3 Treibmittel

Die Schäumversuche wurde mit Kohlenstoffdioxid (CO_2) als physikalisches Treibmittel durchgeführt. Es kam flüssiges CO_2 4.5 der Firma Riessner Gase (Lichtenfels, Deutschland) mit einer Reinheit von 99,995 % zum Einsatz [227]. Es wurde mit einer Treibmittelkonzentration von 2 Gew. % gearbeitet.

4.4 Referenzmaterial

Als Referenzmaterial wurden das kommerzielle Material Neopolen® P 9280 von BASF SE (Ludwigshafen, Deutschland) verwendet. In Tabelle 5 sind wichtige Eigenschaften der Schaumperlen zusammengefasst. Es wurden Formteile mit vergleichbarer Dichte (190 bis 220 kg/m^3) auf der gleichen Anlage, auf der auch das E-PBT verarbeitet wurde, mit Standardeinstellungen (Herstellerempfehlungen) hergestellt.

Tabelle 5 Übersicht der Eigenschaften der als Referenzmaterial verwendeten PP-Schaumperlen Neopolen P 9280.

Eigenschaft	Wert
Schüttdichte [kg/m^3]	73 – 87
Dichte [kg/m^3]	110
Partikelgröße [μm]	≥ 1500
Partikelgröße [μm]	≤ 3000
Mittleres Partikelgewicht [mg]	1,0 – 1,4
Farbe	schwarz
Dimensionsstabilität unter Wärme (DIN ISO 2796, Größenänderung 4 Tage bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$) [%]	< 2

5 Experimentelle Methoden

5.1 Verarbeitung der Schaumperlen und Übersicht der Proben

Die Herstellung der Schaumperlen erfolgte mit Hilfe einer Tandem-Schaumextrusionsanlage der Firma Dr. Collin Lab & Pilot Solutions GmbH (Maitenbeth, Deutschland). Abbildung 34 zeigt den schematischen Aufbau der Anlage sowie die wichtigsten Parameter während der Verarbeitung.

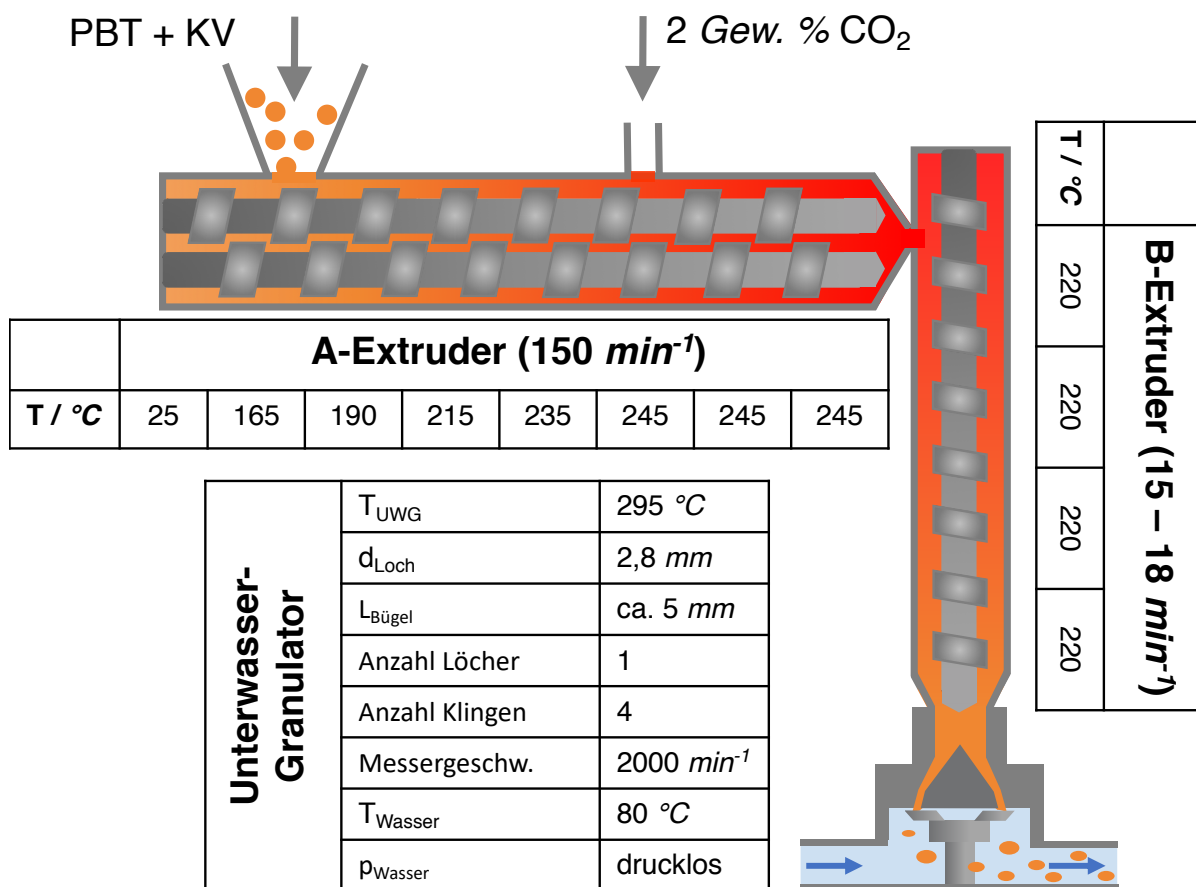


Abbildung 34 Schematische Darstellung der kontinuierlichen Herstellung der Partikelschäume mit beispielhaften Temperaturprofil. [228]

Die Anlage besteht aus einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder (D = 25 mm, L/D = 42D), in welchem das Polymer aufgeschmolzen und das Treibmittel sowie Additive zudosiert werden. Es entsteht eine einphasige Gas-Polymermischung, die in den zweiten Extruder überführt wird. Der zweite Extruder ist ein Einschneckenextruder (D = 45 mm, L/D = 30D), in dem die gasbeladene Polymerschmelze sukzessive bei niedrigeren Drehzahlen

abgekühlt wird, um die Schmelzefestigkeit zu erhöhen. Am Ende des Extruders ist eine Unterwassergranuliereinheit LPU von Gala Kunststoff- und Kautschukmaschinen GmbH (Xanten, Deutschland) angeschlossen. Die expandierende gasbeladene Schmelze wird von einem sich schnell drehenden Messer abgeschlagen und vom anliegenden Wasserstrom abtransportiert. Über ein Leitungssystem gelangen die Schaumperlen in einen Zyklon-Trockner und werden anschließend mit geringer Restfeuchte ausgeworfen.

Die Gasdosierung erfolgte mit einer Gasdosierstation der Firma Maximator GmbH (Nordhausen, Deutschland). Die Zugabe des Granulats und der Additive (Kettenverlängerer und Talk) erfolgte mit Hilfe von gravimetrischen Dosierern der Firma Coperion K-Tron GmbH (Stuttgart, Deutschland).

Es wurden Schaumperlen und Formteile mit unterschiedlichen Dichten hergestellt. Die Dichte der Schaumperlen hängt von den Prozessparametern ab. Dazu zählen insbesondere der Gehalt an Kettenverlängerer, aber auch Durchsatz und Messerdrehzahl. Die Formteildichte kann, wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, durch den Crackspalt verändert (erhöht) werden.

Einflüsse des Extrusionsprozesses auf das Erscheinungsbild und die Eigenschaften der Schaumperlen wurden in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6 Übersicht der systematischen Variationen im Herstellprozess der Schaumperlen.

Variation ...	Variationsbereich
der Konzentration des Kettenverlängerers	0, 0,5, 1, 2 und 4 Gew. %
des Durchsatzes	6, 8 und 10 kg/h
des Talkgehalts	0, 0,15, 0,2, 0,5 und 1 phr
der UWG Wassertemperatur	50, 60, 70, 80 und 90 °C

Auf Basis der Untersuchungen (siehe Kapitel 6) konnte hinsichtlich Dichtereduktion und Erscheinungsbild ein Optimum der Material- und Prozessparameter gefunden werden. Diese wurden, wie in Tabelle 7 zusammengefasst, als Standard-Rezeptur für die Herstellung größerer Mengen festgelegt, anhand derer die Charakterisierung bzw. Potenzialbeurteilung erfolgte.

Tabelle 7 Wesentliche Parameter der Standardrezeptur, welche für die weitere Formteilherstellung festgelegt wurde.

Polymer	KV Konzentration	CO ₂ Konzentration	Talk Konzentration	Durchsatz	T _{UWG,H₂O}
Pocan 1300	1 Gew. %	2 Gew. %	0 phr	7 – 8 kg/h	80 °C

5.2 Verarbeitung zum Formteil

Die Verarbeitung der Schaumperlen zum Formteil erfolgte mit einem Teubert TVZ 162/100PP (Blumberg, Deutschland). Die nötigen hohen Dampfdrücke von 13 bis 17 bar wurden mit einem speziellen Dampferzeuger HaeCo II von Unibell Co., Ltd. (Hwaseong, Südkorea) erzeugt.

Um Fehlstellen im Formteil zu minimieren wurde das Crack-Spalt-Verfahren angewandt. Dabei wird, wie in Abbildung 35 schematisch dargestellt, die nicht vollständig geschlossene Form drucklos mit den Perlen befüllt. Durch einen Schließhub, bei dem die Kavität vollständig geschlossen wird, werden die Schaumperlen teilweise zusammengedrückt, sodass Hohlräume zwischen den Perlen ausgefüllt werden. Danach erfolgt die Konsolidierung zum Formteil mittels Heißdampf und die Entformung.

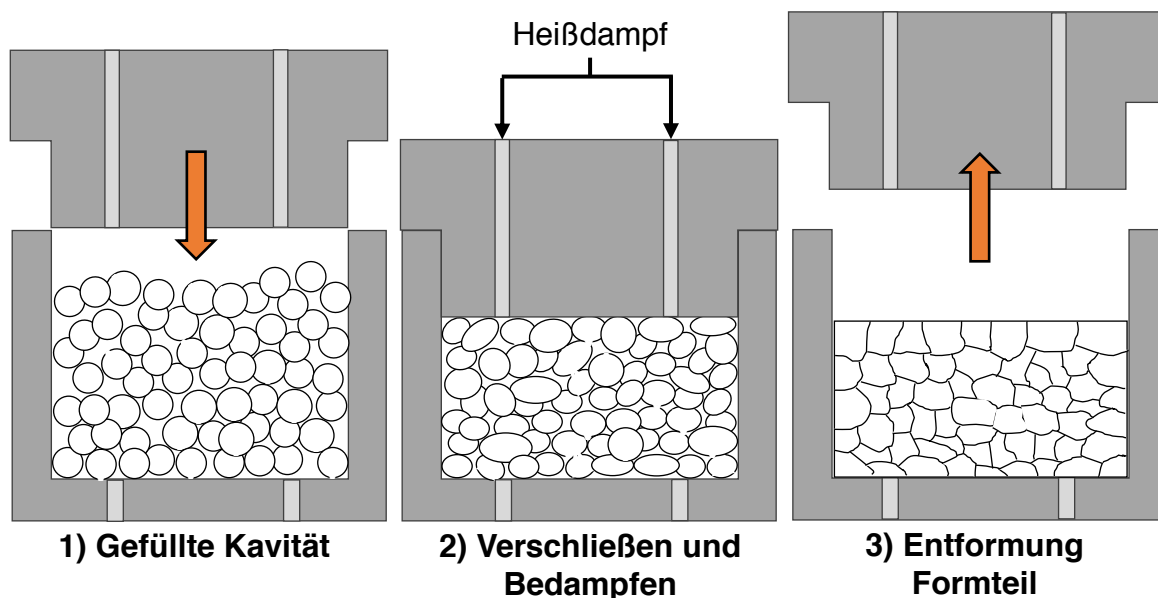


Abbildung 35 Prinzip des sog. Crack-Spalt-Verfahrens.

Die Alternative – die sogenannte Druckfüllmethode – wird häufig für EPP angewandt. Dabei werden die Schaumperlen mit Druckluft komprimiert und in die vollständig geschlossene Kavität eingefüllt. Durch den Druckausgleich schmiegen sich die vorher komprimierten Perlen

aneinander an und verschließen etwaige Hohlräume. Um Fehlstellen im Formteil (sogenannte Zwickel) zu minimieren, ist für E-PBT aufgrund der höheren Materialsteifigkeit bisher nur das Crack-Spaltverfahren erfolgreich anwendbar. Beide Verfahren werden auch in [8] vorgestellt. Für die Formteilherstellung wurden zwei Werkzeuge (Siegfried Hofmann GmbH, Lichtenfels, Deutschland) genutzt. Die ersten Versuche wurden mit einer Kavität aus gefrästem Stahl durchgeführt, mit der Formteile mit einer Fläche von 20,5 x 20,5 cm und einer variablen Dicke von 4,5 bzw. 6 cm hergestellt werden können. Abhängig vom Formteilvervolumen erfolgte die Bedampfung für bis zu 90 Sekunden durch geschlitzte Bleche. Das Werkzeug wurde im Laufe der Arbeit durch ein anderes Werkzeug aus lasergedrucktem Stahl (additiv-gefertigt) ersetzt, welches über runde Dampfdüsen verfügt. Das neue Werkzeug ist aufgrund seiner kompakteren Bauweise leichter in der Handhabung; führt ansonsten zu gleichen Ergebnissen. Mit diesem Werkzeug wurden Platten mit einer Grundfläche von 30 x 20 cm und einer Dicke von 2, 3 bzw. 5 cm realisiert, anhand derer die Formteileigenschaften bestimmt wurden.

5.3 Charakterisierungen

5.3.1 Thermische Charakterisierung

Die thermische Charakterisierung der in dieser Arbeit beschriebenen Materialien erfolgte mit einer DSC 1 (Mettler Toledo, Columbus / OH, USA). Zur Auswertung wurde die Software StarE eingesetzt. Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre nach folgendem Temperaturprofil mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min durchgeführt:

- Aufheizen von 25 °C auf 280 °C
- Isotherme bei 280 °C (5 min)
- Abkühlen von 280 °C auf 25 °C
- Isotherme bei 25 °C (5 min)
- Aufheizen von 25 °C auf 280 °C

Um den Einfluss der einzelnen Prozessschritte auf das thermische Verhalten zu beurteilen, wurde die Auswertung zumeist an der ersten Aufheizkurve durchgeführt. Die Bestimmung der Kristallinität X_C erfolgte nach der Formel (2):

$$X_C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (2)$$

Wobei ΔH_m die experimentell bestimmte Schmelzenthalpie der Probe ist. Die theoretische Enthalpie ΔH_m^0 zum Aufschmelzen einer (fiktiven) 100 % kristallinen PBT-Probe beträgt laut Literatur 140 J/g [229].

5.3.2 Rheologische Charakterisierung

Probenpräparation

Da die chemische Modifizierung während des kontinuierlichen Schäumprozesses stattfindet, erschien es sinnvoll, die rheologische Charakterisierung an den Schaumperlen vorzunehmen. Weil aber die expandierten Perlen als Probekörper für die rheologischen Experimente ungeeignet sind, wurden diese schonend wieder in einen kompakten Zustand überführt, um anschließend die üblichen schmelzegepressten Prüfkörper daraus zu erzeugen. Dazu wurden die Perlen zunächst auf einer Schnellmühle Pulverisette 14 (Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Deutschland) unter Einsatz von flüssigem Stickstoff mit einem Sieb der Maschenweite 500 μm kryogemahlen.

Für die scher- und dehnreologische Charakterisierung wurden anschließend aus dem Pulver mit einer Heißpresse (P/O/Weber, Remshalden, Deutschland) Probekörper mit den entsprechenden Geometrien erzeugt. Das Material wurde dazu in Metallformen und mit Kaptonfolie bei 260 °C und maximale Pressdruck von 75 kN zu Plättchen verpresst. Die Probengeometrien variieren abhängig von der späteren Charakterisierung:

- Scherrheologie: rund, Durchmesser 24 mm, Höhe 1,5 mm
- Dehnreologie: rechteckig, 10 x 14 x 0,6 mm

Für die Untersuchung im Kapillarrheometer musste das Pulver mit einer scherarmer Schnecken-geometrie und kurzer Verweilzeit auf einem Labor-Extruder Process 11 (Thermo Fischer Scientific Corp. , Waltham / MA, USA) in Granulatform überführt werden, da das kryogemahlene Pulver trotz mechanischer Verdichtung zu größeren Lufteinschlüssen in den Messkammern und somit zu instabilen Messbedingungen führte.

Es wird davon ausgegangen, dass durch das Kryomahlen keine signifikanten Änderungen der Eigenschaften des Materials eintreten. Die weiteren Schritte des Heißpressens und Extrudierens schließen dennoch eine thermische, im zweiten Falle auch eine scherbedingte Belastung des Materials ein. Es kann, wie in der Literatur [170] bereits beschrieben, auch infolge der wiederholten Überführung in den Schmelzezustand zu einer erneuten Aktivierung der Kettenverlängerer-Reaktion kommen. Dies muss allerdings in Kauf genommen werden, um

überhaupt an Aussagen bezüglich der während der Schaumextrusion stattfindenden Vorgänge zu kommen. Um etwaige Abweichungen des Materials durch die Probenpräparation möglichst gering zu halten, werden die Bedingungen hinsichtlich Temperatureinwirkung (Höhe und Dauer) sowie Scherung bewusst gering gehalten. Die Alternative zu diesem Vorgehen, wäre kompaktes Material zu erzeugen, indem der Prozess analog zu der Schaumperlenherstellung ohne Treibmittel gefahren würde (vgl. Abschnitt 5.1). Aufgrund der fehlenden plastifizierenden Wirkung durch das Treibmittel, würde dies aber zwangsläufig andere (d. h. höhere) Temperaturen und Scherung zur Folge haben. Es müsste von anderen Reaktionsbedingungen ausgegangen werden. Die Vergleichbarkeit mit den Schaumperlen wäre deshalb in diesem Falle fragwürdig.

Scherrheologie

Um das scherrheologische Verhalten der reinen und modifizierten Materialien zu bestimmen, wurden Messungen mit einem Platte-Platte Rheometer RDA III (TA Instruments, New Castle / DE, USA) durchgeführt. Die Probe wurde zunächst bei 250 °C aufgeschmolzen und dann der Spalt auf eine Höhe von 1,08 mm reduziert. Die austretende Schmelze wurde getrimmt und auf die für die Messung vorgesehene Spalthöhe von 1,00 mm zusammengefahren, sodass die Schmelze die Gesamtfläche der Platte ausfüllte. Es wurden folgende Messungen durchgeführt. Um die Dehnung bzw. Amplitude für jedes Material zu identifizieren, bei der sich die Schmelze linear viskoelastisch verhält, wurde ein *Amplituden-Sweep* durchgeführt. Dies ist Voraussetzung für eine spätere sinnvolle Interpretation der Daten. Es wurde dazu unter einer vorgegebenen Frequenz von 1 rad/s die (oszillierende) Auslenkung der unteren Platte kontinuierlich von 0,1 auf 100 % erhöht und gleichzeitig die Scherviskosität sowie Speicher- und Verlustmodul aus der aufgezeichneten Kraft bestimmt.

Der anschließende *Frequenz-Sweep* wurde mit einer aus dem Amplituden-Sweep ermittelten Amplitude im linear viskoelastischen Bereich durchgeführt. Die Dehnrates wurden von 500 bis 0,5 rad/s variiert. Scherviskosität, Speicher- und Verlustmodul wurden ermittelt. Mit diesen Messungen konnten Anhaltspunkte für das Vorhandensein von Verzweigungen oder gar Vernetzungen gefunden werden.

Des Weiteren wurden *Zeit-Sweeps* durchgeführt, wobei bei gegebener Temperatur und einer an das Material angepassten Amplitude die Viskosität über einen Zeitraum von 60 Minuten

ermittelt wurde. Damit war es möglich, Rückschlüsse auf die thermische Stabilität der Schmelze und die Reaktivität des Kettenverlängerers zu ziehen.

Dehnrheologie

Das dehnrheologische Verhalten wurde mit einem UXF-Tool (Universal Dehnhalterung) an einem MCR 702 Rheometer (Firma Anton Paar Group AG, Graz, Österreich) ermittelt. In Vorversuchen am reinen Material, das die höchste Fließfähigkeit besitzt, wurde eine geeignete Messtemperatur bestimmt, bei der das Material noch eine hinreichend hohe Viskosität besitzt, um sich verstrecken zu lassen, aber nicht durchhängt. Dafür wurde eine Temperatur von 230 °C ermittelt. Für die Messung wurde ein Proben-Plättchen leicht an die heißen Rollen des Rheometers gedrückt und mit kleinen Metallklammern fixiert. Durch Rotationsbewegung der Rollen kommt es in dem Material zwischen den Rollen zu einer Verstreckung, wobei die dafür benötigte Kraft aufgezeichnet wird, um so die Dehnaviskosität zu bestimmen. Es wurden Messungen mit verschiedenen Dehnraten (0,1, 0,5, 1,0, 5,0 und 10 s⁻¹) durchgeführt. Mit dieser Messmethode ist es möglich, Verzweigungsstrukturen und sogenannte Dehnverfestigung aufzuklären.

Rheotens

Um Aussagen über die Schmelzefestigkeit zu machen, wurden Messungen mit einem Kapillarrheometer Rheograph 6000 und einem Rheotens 71.97 (Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH, Buchen, Deutschland) durchgeführt. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 240 °C durchgeführt, da es hier an der Düse zu keinem Aufweiten bzw. Durchhängen des Schmelzestranges kommt. Der Schmelzestrang wird von einem beweglich gelagerten, sich beschleunigenden Rollenpaar unterhalb des Kapillarrheometers abgezogen, wobei die Kraft zur Verstreckung des Stranges bis zu dessen Reißen aufgezeichnet wird. Diese Methode gibt Aufschluss über die Verstreckung der Polymerschmelze, ähnlich wie sie auch bei der Schaumexpansion auftritt.

5.3.3 Morphologische Charakterisierung

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Morphologie der Schaumperlen und Formteile wurde anhand von REM-Aufnahmen bewertet. Dazu wurden die mittig geschnittenen oder gebrochenen Oberflächen der (annähernd)

kugelförmigen Perlen mit wenigen Nanometern Gold besputtert, um die Probe hinreichend leitfähig zu machen. Anschließend wurden REM-Aufnahmen an einem JEOL JSM-6510 (Akishima, Japan) mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV erstellt. Die Elektronen wurden mit einem SE-Detektor detektiert.

Mithilfe der Software ImageJ v1.48 wurden Zellauswertungen durchgeführt, wobei mindestens 50 Zellen pro Probe berücksichtigt wurden.

Mikro-Computertomographie (μ -CT)

Ausgewählte Proben wurden mit einem Mikro-Computertomograph Skyscan 1072-100kV (Bruker Corp., Billerica / MA, USA) mit einer linearen Auflösung von 6,23 μ m und einer 45-fachen Vergrößerung untersucht. Die Beschleunigungsspannung betrug 80 kV und der Röhrenstrom 124 μ A. Die Projektionsbilder wurden durch 180°-Drehung der Proben in Winkelschritten von 0,23° und einer Belichtungszeit von einer Sekunde erstellt. Es wurde die Rekonstruktionssoftware NRecon verwendet.

Dichte-Messung

Die Dichte wurde mit der Auftriebsmethode an einer Mettler Toledo AG245 Waage mit Dichte-Kit (Columbus / OH, USA) bestimmt. Für die Bestimmung der Dichte der Schaumperlen wurde 5 Perlen gleichzeitig gemessen. Die Formteildichten wurden an ausgeschnittenen Würfeln von 2 x 2 x 2 cm durchgeführt. Es erfolgten jeweils Dreifachbestimmungen.

5.3.4 Mechanische und thermo-mechanische Charakterisierung

Die mechanische Charakterisierung wurde an Formteilen aus Schaumperlen mit einer Kettenverlängererkonzentration von 1 Gew. % vorgenommen. Entsprechend der Anforderungen der einzelnen Methoden werden Prüfkörper aus den Platten herauspräpariert (Sägen oder Wasserstrahlschneiden). Von den einzelnen Prüfkörpern wurden die Dichten ermittelt, um jeweils die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Als Referenz dienten Formteile aus kommerziellen EPP-Material (Neopolen® von BASF SE) in einem ähnlichen Dichtebereich.

Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)

Das viskoelastische Verhalten von Kunststoffen in Abhängigkeit von der Temperatur (oder der Zeit) lässt sich mit Hilfe der Dynamisch Mechanischen Thermoanalyse (DMA) bewerten. Dazu

wird die zylinderförmige Probe (Höhe: 20 mm, Durchmesser: 25 mm) durch eine sinusförmig-wirkende oszillierende Kraft auf Zug, Druck, Biegung oder Scherung über einen festgelegten Temperaturbereich angeregt und die Antwort ε des Materials gemessen. Sowohl Amplitude, als auch die Phasenverschiebung δ der Deformation bezogen auf die angelegte Kraft, werden ermittelt. Phasenübergänge (Glasübergang und Schmelzpunkt) sind in den Messkurven erkennbar. Die Untersuchungen wurden auf einem Gabo Eplexor 500N (Netzsch GmbH & Co. KG, Selb, Deutschland) unter Druckbelastung durchgeführt. Für die statische Last wurde eine Spannung von 0,02 MPa und als dynamische Last eine Spannung von 0,01 MPa angelegt. Der komplexe Modul wurde ermittelt, während die Probe unter Druckbelastung bei 1 Hz mit einer Heizrate von 1 K/min von 25 auf 220 °C aufgeheizt wurde.

HDT-Messung in Anlehnung an HDT nach DIN EN ISO 75

In Anlehnung an die DIN EN ISO 75-2 wurde für E-PBT und EPP die HDT bestimmt. Die Probengeometrie und Prüfbedingungen basieren auf den Angaben von Asahi Kasei [114]. Die Versuche wurden mit beiden in der Norm angegebenen Temperaturrampen (50 und 120 K/h) an quaderförmigen Proben (90 x 13 x 10 mm) auf einer Ceast HDT-Vicat-Messmaschine (Instron GmbH, Darmstadt, Deutschland) mit einem Lagerabstand von 64 mm durchgeführt. Nach Verfahren B wurde mit einer Biegespannung von 0,45 MPa (entspricht einer Belastung von 621 g) gearbeitet. Die HDT ist bei der Temperatur erreicht, bei der die Durchbiegung 0,34 mm beträgt.

Zugversuche

Auf einer Universalprüfmaschine Z020 (Zwick Roell AG, Ulm, Deutschland) mit einer 20 kN Kraftmessdose wurden an Schulterstäben aus dem E-PBT Formteilen bei Raumtemperatur Zugversuche nach DIN 53430 [230] durchgeführt. Die Probengeometrie ist in Anhang 1 dargestellt. Zunächst wurde eine Vorkraft von 5 N aufgebracht. Die Messgeschwindigkeit betrug zu Beginn 1 mm/min, um den E-Modul bestimmen zu können und wurde auf 25 mm/min erhöht. Es wurden jeweils Serien mit 6 Proben gemessen.

Die Bruchflächen ausgewählter Proben wurden anschließend, wie in den Arbeiten von Rossacci et al. [47,48] mittels Rasterelektronenmikroskopie hinsichtlich des Verhältnisses von trans- und interbead-Brüchen untersucht, um eine Aussage über die Güte der Konsolidierung der Schaumperlen zu machen (vgl. Abbildung 9).

Druckversuche

Die Kompressionsversuche erfolgten in Anlehnung an die DIN 53421 [231] an quaderförmigen Proben (50 x 50 x 30 mm) auf einer Zwick Roell Z1475 mit einer 100 kN Kraftmessdose. Die Messkammer der Maschine ist beheizbar, und es wurden auch Messungen bei 110 und 150 °C durchgeführt. Die Probekörper wurden so präpariert und in die Messkammer eingelegt, dass die Außenhaut das Messergebnis nicht verfälschte. Weiterhin wurden die Proben, welche bei erhöhter Temperatur gemessen wurden, vor der Messung im Ofen bei der entsprechenden Temperatur für 10 Minuten vorgewärmt. Es wurden darüber hinaus auch noch Messungen an Proben gemacht, die vorab über einen Zeitraum von 7 Tagen bei den Temperaturen von 80, 110 bzw. 150 °C im Ofen ausgelagert wurden.

Bei den Versuchen wurde zunächst eine Vorkraft von 10 N aufgebracht und anschließend mit einer Prüfgeschwindigkeit von 3 mm/min bis zu einer Stauchung von 60 % gemessen. Es wurden jeweils Serien mit 5 Proben gemessen.

Kriechversuch mit Temperaturstufen zur Ermittlung der relativen Wärmeformbeständigkeit T_{HS}

Wie aus dem Stand der Technik hervorgeht, gibt es zwar eine Vielzahl an Methoden um Aussagen zur Wärmeformbeständigkeit zu treffen, allerdings weisen diese einige Nachteile auf. Dazu zählen im Wesentlichen (i) die Verwendung einer festgelegten konstanten Prüflast, wodurch das Ergebnis stark abhängig von Dichte und Struktur des Schaums ist, und (ii) die Nicht-Berücksichtigung der thermischen Trägheit von zellulären Systemen bei Verwendung von Temperaturrampen (Diskrepanz von Umgebungs- und Kerntemperatur), so können in zellulären Strukturen starke Temperaturgradienten, abhängig von der Temperatur, in der Testkammer beobachtet werden [232].

Unter Berücksichtigung dieser Punkte wurde ein in [233] beschriebener zweistufiger Ansatz entwickelt, der u. a. zur Quantifizierung der Wärmeformbeständigkeit von E-PBT verwendet wurde. Dabei wurde zunächst mit einem statischen Druckversuch (DIN EN ISO 844 bzw. ASTM D 1621 [234]) bei Raumtemperatur eine für den jeweiligen Schaum individuelle Prüflast innerhalb dessen linear-elastischen Bereichs abgeleitet. In einem zweiten Schritt wurde mit dieser Prüflast an einer neuen Probe ein stetiger Kriechtest mit Temperaturstufen durchgeführt. Dabei wurde die Temperatur stufenweise erhöht und die Prüflast jeweils für eine definierte Zeit (5 min) aufgebracht. Die zeitliche Dauer einer Temperaturstufe wurde so abgestimmt, dass sich ein thermisches Gleichgewicht zwischen Kammertemperatur und

Schaumkern einstellen konnte. In Abbildung 36 sind beide Schritte dieses Vorgehens dargestellt. Der statische Druckversuch wurde auf einer Universalprüfmaschine Z050 (Zwick Roell AG, Ulm, Deutschland) mit einer 50 kN Kraftmessdose durchgeführt. Der Kriechversuch mit Temperaturstufen wurde kraftgeregelt auf einer servo-hydraulischen Testmaschine (Instron GmbH, Darmstadt, Deutschland) mit einer beheizbaren Testkammer und einer 10 kN Kraftmessdose durchgeführt.

Die im statischen Druckversuch ermittelte Prüflast sollte, wie oben dargelegt, möglichst gering sein und entsprach einem Zehntel der Spannung bei 10 % Verformung $\sigma_{10\%}$ und wurde hier als $\sigma_{(10/10)\%}$ bezeichnet. Diese Prüflast $\sigma_{(10/10)\%}$ liegt somit innerhalb des linear-elastischen Bereichs (bei Raumtemperatur), sodass der Schaum durch diese (zunächst) nicht irreversibel beschädigt wurde.

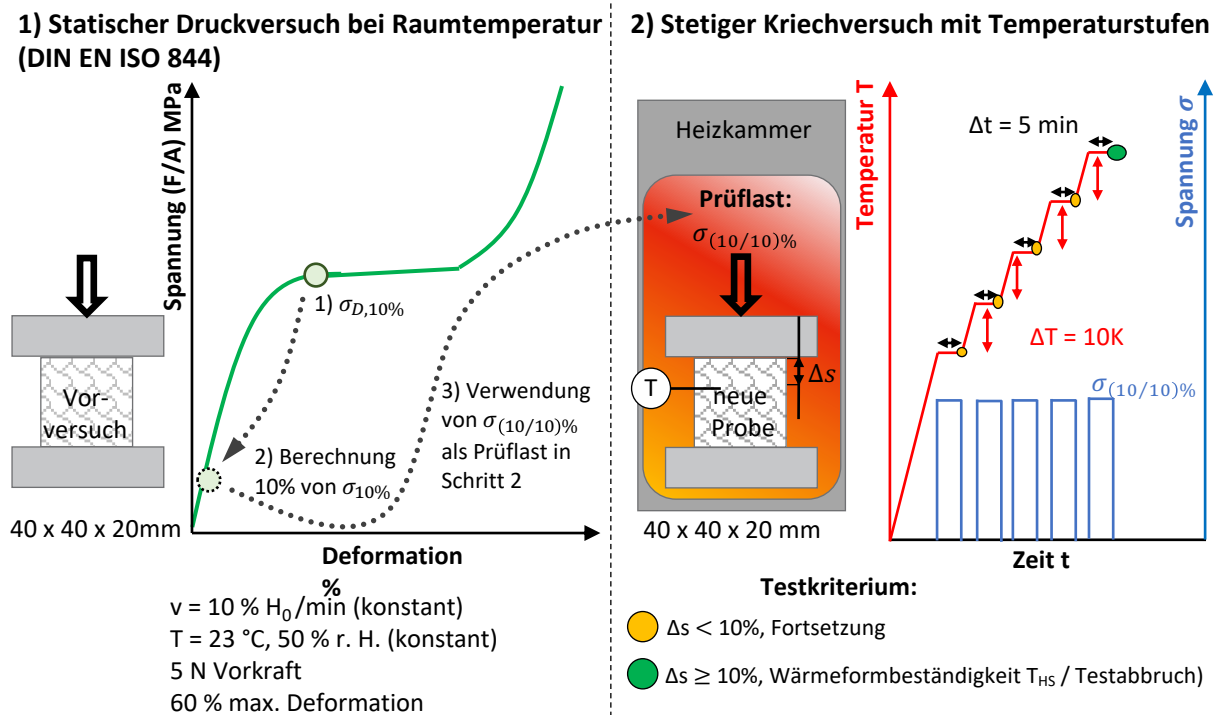


Abbildung 36 Schematische Darstellung des zweistufigen Versuchs zur Bestimmung der relativen Wärmeformbeständigkeit. [233]

Es wurden Probekörper mit den Abmessungen 40 x 40 x 20 mm verwendet. Die Temperatur wurde im Kriechversuch in 10 K Schritten erhöht. Als Abbruchkriterium wurde in Anlehnung an die DIN 53424 [156] eine relative Kompression von 10 % gewählt. Die korrespondierende Temperatur wurde relative Wärmeformbeständigkeit T_{HS} (engl. heat stability temperature) genannt. Der Ansatz wurde bereits an amorphen und teilkristallinen Schäumen

unterschiedlicher Dichte angewandt. Die so ermittelten Werte lagen für Polystyrol bei 98 °C (XPS, 30 kg/m³ bzw. EPS, 30 und 60 kg/m³) und für EPP (30, 60, 120 und 210 kg/m³) zwischen 99 – 107 °C. [233]

5.3.5 GPC Messungen

Zur Bestimmung der Molekularmasse wurden Gelpermeationschromatographie-Messungen (GPC) durchgeführt. Aufgrund des unterschiedlichen Löslichkeitsverhaltens von PBT und dem Referenzmaterial PP war es nicht möglich, beide Polymere mit demselben Eluent bzw. im selben Verfahren zu messen. Die Ergebnisse sind daher auch nicht direkt miteinander vergleichbar und können nur zur Einordnung von Veränderungen innerhalb eines Systems herangezogen werden.

HFIP-GPC

Für die GPC-Analyse der PBT Proben in dieser Arbeit wurden 3 PSS-PFG-Gel-Säulen der Firma Polymer Standard Solutions GmbH (Mainz, Deutschland) mit einer Partikelgröße von 7 µm und einem Porositätsbereich von 100 bis 300 Å sowie ein Brechungsindex-Detektor (RI) von der Gynkotek GmbH (Germering, Deutschland) verwendet. Hexafluorisopropanol (HFIP) mit Kaliumtrifluoracetat (4,8 g in 600 mL HFIP) wurde als Lösemittel und Eluent für die Versuche verwendet. Als interner Standard kam Toluol zum Einsatz. Die Kalibrierung erfolgte mit einem engverteilten Polymethylmethacrylat (PMMA) Homopolymer aus einem PSS Kalibrierkit; alle Messungen sind folglich relativ zu diesem Standard. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurde jeweils ein Probevolumen von 20 µL gelöster Polymerprobe durch einen PTFE-Filter (0,22 µm) injiziert. Die Flussrate betrug 0,5 mL/min. Das verwendete HFIP und Toluol sind spezielle HPLC-Grades mit sehr hoher Reinheit.

HT-GPC

Die GPC Analyse der PP-Referenzproben wurden mit einer PL-GPC 220 Hochtemperatur Chromatographieeinheit mit Differenzdruck- (DP) und Brechungsindex-Detektoren durchgeführt. Es kamen eine Vorsäule und 3 Säulen vom Typ Olexis der Firma Agilent Technologies Corp. (Santa Clara / CA, USA) zum Einsatz. 1,2,4-Trichlorbenzol diente als Lösemittel (0,1 Gew. %) und Eluent. Die Proben wurden bei 150 °C in einem Ofen gelöst und durch eine Glasfritte zur Entfernung möglicher unlöslicher Feststoffe filtriert. Die Messungen

wurden bei 150 °C durchgeführt. Die ermittelten Molmassen sind relativ zu einem Polyethylen-Standard ($M_w = 170 - 700.000 \text{ g/mol}$).

5.3.6 Brandverhalten

Aussagen zum Brandverhalten liefern Cone-Kalorimetrie Messungen. Hierbei wird eine Probe unter einem definiert beheizbaren Kegel (engl. Cone) so stark erhitzt, dass sich brennbare Gase bilden, die mit einem Zündfunken entzündet werden. Die Verbrennungsgase werden nach oben abgeführt und hinsichtlich Zusammensetzung analysiert (u. a. Rauchdichte). Die Probe brennt vollständig ab oder erlischt von selbst. Die Masse der Probe wird während der Verbrennung aufgezeichnet, ebenso wie die freigesetzte Wärme und die Wärmefreisetzungsrate. Weitere charakteristische Größen sind die Zeit bis zur Entzündung und die Brenndauer.

Die Versuche wurden in Anlehnung an die ISO 5660-1-2002 [235] an aus den Formteilen herausgeschnitten Platten mit den Abmaßen 100 x 100 x 30 mm durchgeführt. Der Abstand zum Cone-Heater betrug 25 mm und die Heizleistung 35 kW/m². Es wurden jeweils Serien mit 3 Proben vermessen. Dazu wurden Probekörper in einem Cone-Kalorimeter iCone der Firma Fire Testing Technologies (East Grinstead, Vereinigtes Königreich) mit servomex Gasanalysatoren (Xentra, Crowborough, Vereinigtes Königreich) untersucht. Eine Übersichtsarbeit der Gruppe Schartel befasst sich mit den Grundlagen zur Interpretation von Daten der Cone-Kalorimetrie [236].

5.3.7 Erweiterte Untersuchungen mit Infrarot- und Röntgen-Analyse

FTIR

Es wurden Adsorptionsspektren mit einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR) Nicolet Nexus 470 (Thermo Fisher Scientific Corp., Waltham / MA , USA) mit einem ZnSe-Kristall in Totalreflektion aufgenommen, um charakteristische Banden von funktionellen Gruppen zu identifizieren.

WAXS

Es wurden Untersuchungen an einem Weitwinkel-Röntgendiffraktometer (WAXS) ID 3000 der Firma Seifert (Ahrensdorf, Deutschland) durchgeführt, um die Schaumperlen hinsichtlich ihrer Kristallstruktur zu charakterisieren. Dazu wurden mehrere Perlen auf einem Stahldraht

aufgefädelt. Das Signal des Stahls liegt außerhalb des Scanbereichs. Die Messungen wurden mit 30 kV, 40 mA einer Schrittweite von $0,05^\circ$ (30 s) ausgeführt.

6 Ergebnisse und Diskussion

Die in diesem Abschnitt gezeigten Ergebnisse umfassen die Identifizierung einer optimalen Materialzusammensetzung und Prozessoptimierung sowie die Charakterisierung der Schaumperlen und Formteile. Mit einem neuentwickelten Ansatz konnte die Wärmeformbeständigkeit quantifiziert werden. Anhand von Eigenschaften und Prinzipversuchen konnten das Potenzial der PBT-Partikelschäume gezeigt werden.

6.1 Optimierung der Materialzusammensetzung anhand des Erscheinungsbildes der Schaumperlen

Es wurden Schaumperlen mittels Schaumextrusion und gekoppelter Unterwassergranulierung aus PBT mit und ohne Kettenverlängerer hergestellt. Das reine PBT sowie auch das modifizierte PBT lassen sich – abhängig vom Kettenverlängerergehalt – in einem stabilen Prozess verarbeiten.

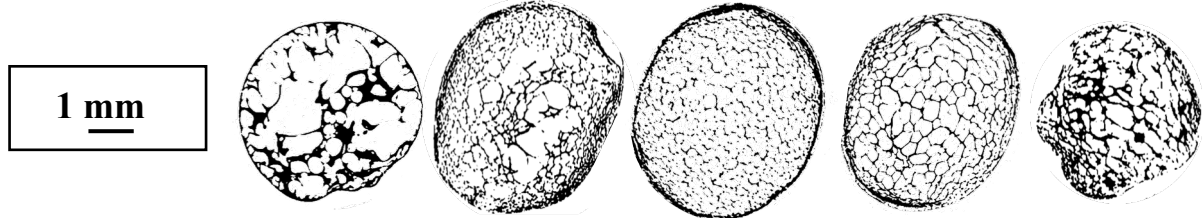
Nachstehend werden die Änderungen im Erscheinungsbild beschrieben, die infolge von Variationen (i) der Ausgangsstoffe (Kettenverlängererkonzentration, Talk) und (ii) des Prozesses (Durchsatz, Wassertemperatur) auftreten. Die Darstellung der Abbildungen orientiert sich für eine bessere Vergleichbarkeit an den μ -CT Aufnahmen der Referenzarbeit von Köppl et al. [1]. Für den besseren Lesefluss werden zunächst diese Auswirkungen der Material- und Prozessvariationen auf das Erscheinungsbild der Schaumperlen gezeigt. Von ausgewählten Kompositionen werden in den darauf folgenden Abschnitten weitere rheologische sowie thermische Charakterisierungen diskutiert. Anhand der Eigenschaften der Schaumperlen und ersten Konsolidiersversuchen konnte eine Standardrezeptur (siehe Tabelle 7) bestimmt werden, die in größeren Mengen hergestellt und zu Formteilen konsolidiert wurde, anhand derer die (thermo-) mechanische Charakterisierung und Potenzialbeurteilung erfolgte.

Änderung der Kettenverlängerer-Konzentration

Zunächst wurde die zugegebene Menge des Kettenverlängerers zwischen 0 und 4 Gew. % bei sonst konstanten Parametern (Temperaturprofil, 2 Gew. % CO₂, UWG-Einstellungen) variiert. Wie aus Abbildung 37 hervorgeht, können so Schaumperlen mit einer Dichtereduktion kleiner 180 kg/m³ erreicht werden. Die Rundheit der Schaumpartikel und die Schaummorphologie unterscheiden sich stark in Abhängigkeit von der Kettenverlängererkonzentration. Das reine

PBT weist eine sehr grobe Zellstruktur auf, während die Zugabe des Kettenverlängerers bis zu einer Konzentration von 2 Gew. % zu einer deutlich feinzelligeren und homogeneren Schaumstruktur führt.

PBT + 0 - 4 Gew. % KV, 2 Gew. % CO₂



\dot{m} [kg/h]	7	7	7	7	7
KV-Konz. [Gew. %]	0	0,5	1	2	4
T _{Masse} [°C]	220	221	222	221	222
p _{Masse} [bar]	147	188	210	225	132
n _{B-Extruder} [min ⁻¹]	12	14	17	20	16
T _{UWG} [°C]	80	80	80	80	80
n _{UWG} [min ⁻¹]	2000	2000	2000	2000	2000
Dichte [kg/m ³]	224	185	179	196	332
\bar{m} [g]	0,0122	0,0128	0,0131	0,0121	0,0126
\bar{d} [mm]	4,7	5,1	5,2	4,9	4,2
mittlere Zellgröße [µm]	k. A.	178	155	220	332
Kristallinität [%]	33,9	28,4	26,2	27,3	32,4

Abbildung 37 Variation der Kettenverlängererkonzentration bei einem Durchsatz von 7 kg/h.

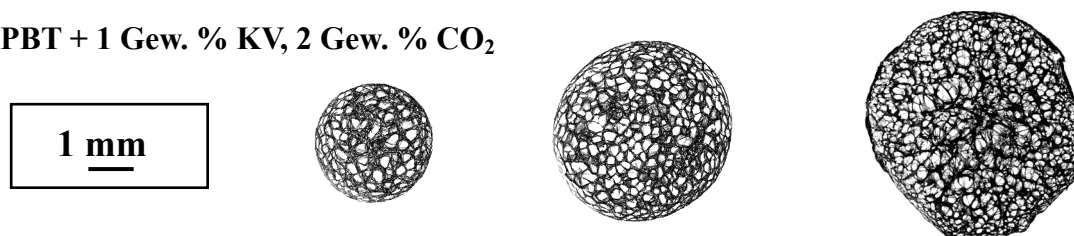
Bei einer sehr hohen Konzentration des Kettenverlängerers entstehen Schaumperlen mit recht hohen Dichten, unebener Oberfläche und einem inhomogenem Zellbild. Dies ist durch die Änderung der rheologischen Eigenschaften infolge der Reaktion des Kettenverlängerers begründet und wird ausführlicher in den Abschnitten 6.2.1 und 6.2.2 diskutiert. Anhand von Werten aus den Prozessprotokollen lassen sich erste Erkenntnisse gewinnen. Bei annähernd konstanter Massetemperatur von 220 bis 222 °C steigt der Massedruck mit steigendem Kettenverlängerergehalt von zunächst 147 bar (0 Gew. % KV) auf 225 bar (2 Gew. % KV), was auf die Reaktivität des eingesetzten Kettenverlängerers schließen lässt. Mit dem steigenden Druck geht auch eine zunehmende Dichteabnahme der Schaumperlen einher. Die niedrigste Dichte von 185 kg/m³ wurde mit 1 Gew. % KV erreicht. Um den Prozess stabil zu halten, musste die Drehzahl des B-Extruders angepasst werden. Das bedeutet, dass mit steigendem Druck auch die Drehzahl erhöht wurde. Die höchste Konzentration von 4 Gew. % führt zu

einem reduzierten Massedruck und einer Dichte, die mit 332 kg/m^3 sogar über der des reinen Referenzmaterials liegt. Ebenfalls wurden bei der hohen Konzentration vermehrt Prozessschwankungen beobachtet.

Änderung des Durchsatzes

Durch Erhöhung der Fördermenge des Dosierers wurde die zugeführte Menge an Material erhöht. Durch die so vorgenommene Änderung des Durchsatzes \dot{m} kann, wie aus Abbildung 38 hervorgeht, die Partikelgröße maßgeblich beeinflusst werden. Da in der selben Zeit mit steigendem Durchsatz eine größere Menge Polymerschmelze durch die Löcher der UWG gepresst wird, steigt das Gewicht der einzelnen Schaumperlen.

PBT + 1 Gew. % KV, 2 Gew. % CO₂



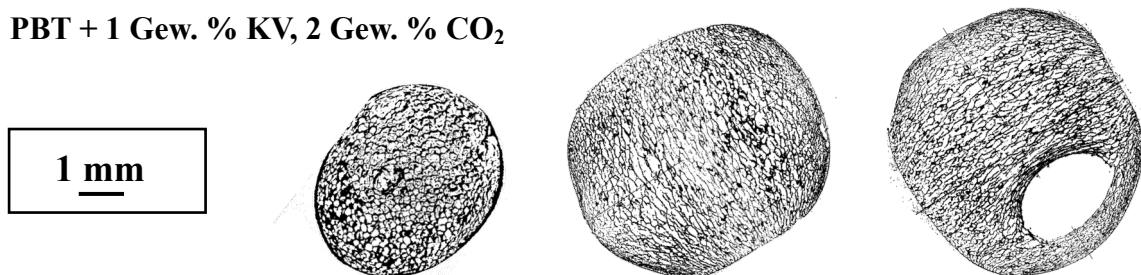
\dot{m} [kg/h]	6	8	10
T_{Masse} [°C]	218	218	218
p_{Masse} [bar]	207	205	170
$n_{\text{B-Extruder}}$ [min ⁻¹]	18	19	27
T_{UWG} [°C]	60	60	60
n_{UWG} [min ⁻¹]	2000	2000	2000
Dichte [kg/m ³]	460	185	210
\bar{m} [g]	0,0124	0,0137	0,0279
\bar{d} [mm]	3,3	4,5	5,4
mittlere Zellgröße [µm]	214	212	k. A.
Kristallinität [%]	26,1	28,6	29,1

Abbildung 38 Variation des Durchsatzes \dot{m} bei $T_{\text{UWG,H}_2\text{O}} = 60 \text{ °C}$.

Die Expansion fällt bei dem geringsten Durchsatz von 6 kg/h mit einer gemessenen Dichte von 460 kg/m^3 trotz gleichen Massedrucks (207 bar) deutlich geringer aus als für den Durchsatz von 8 kg/h (185 kg/m^3). Ursächlich hierfür dürfte der Umstand sein, dass das austretende Schmelzevolumen für den niedrigeren Durchsatz auch geringer ist; d. h. auch, dass die Abkühlung durch das Wasser der UWG zum früheren Stabilisieren der Schaumstruktur und damit zur vorzeitigen Beendigung der Expansion führt. Eine weitere Dichteabnahme mit

steigendem Durchsatz auf 10 kg/h konnte nicht beobachtet werden. Zwar steigt der Durchmesser der entstehenden Schaumperlen aufgrund des höheren Materialstroms durch die UWG-Löcher, jedoch liegt die Dichte mit 210 kg/m^3 sogar leicht höher als für den Durchsatz von 8 kg/h. Ursächlich dafür ist, dass die Drehzahl des B-Extruders erhöht werden musste, um den Prozess stabil zu halten, was zu einem niedrigeren Massedruck (170 bar) führt. Da der Druckabfall (also die Druckdifferenz und die Druckabfallrate) das Expansionsverhalten bestimmen [237], fällt die Expansion mit dem niedrigeren Massedruck auch etwas moderater aus und führt zu der Dichte von ca. 210 kg/m^3 . Außerdem sind diese Schaumperlen weniger rund und haben eine weniger glatte Oberfläche (siehe auch Anhang 2), was durch Schrumpfung bedingt ist; so kann die relativ niedrige Wassertemperatur ($60 \text{ }^\circ\text{C}$) dazu führen, dass oberflächennahe Bereiche bereits stabilisiert werden, während im Inneren der Schaumperle noch Zellwachstum stattfindet. Dementsprechend sind im äußeren Bereich kleinere Zellen zu erkennen, während im Inneren etwas größere Zellen bzw. Zellkoaleszenz sichtbar sind (siehe auch Anhang 3).

PBT + 1 Gew. % KV, 2 Gew. % CO_2



\dot{m} [kg/h]	8	10
T_{Masse} [$^\circ\text{C}$]	225	223
p_{Masse} [bar]	149	187
$n_{\text{B-Extruder}}$ [min^{-1}]	15	18
T_{UWG} [$^\circ\text{C}$]	80	80
n_{UWG} [min^{-1}]	1800	1800
Dichte [kg/m^3]	180	85
\bar{m} [g]	0,0130	0,0271
\bar{d} [mm]	4,9	5,8
mittlere Zellgröße [μm]	144	179
Kristallinität [%]	26,6	28,2

Abbildung 39 Variation des Durchsatzes \dot{m} bei $T_{\text{UWG,H}_2\text{O}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei 10 kg/h weisen einige Perlen, wie ganz rechts zu erkennen, größere Vakuolen auf.

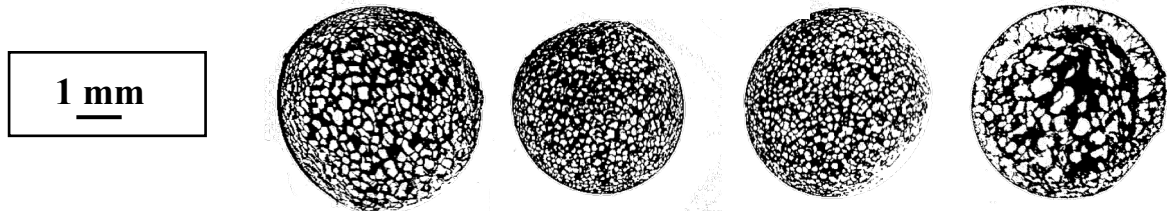
Weiterhin steigt mit zunehmenden Durchsatz auch die mittlere Kristallinität der gesamten Schaumperlen von 26 % (6 kg/h) auf 29 % (10 kg/h), da ein größeres Schmelzevolumen tendenziell länger zum Abkühlen braucht und somit mehr Zeit für die Kristallisation bleibt. Bei einer erhöhten Wassertemperatur der UWG von 80 °C wurde der Durchsatz von 8 auf 10 kg/h erhöht. Die relevanten Eckpunkte dazu sind in Abbildung 39 zusammengefasst. Aufgrund der höheren Wassertemperatur kommt es prinzipiell auch zu einer größeren Expansion bei gleichzeitiger Ausbildung einer sehr feinen und regelmäßigen Zellmorphologie. Der Prozess läuft auch etwas stabiler als mit der niedrigeren Wassertemperatur, sodass für den höheren Durchsatz auch eine niedrigere Dichte erzielt werden konnte. Hier kommen – anders als bei der niedrigeren Wassertemperatur von 60 °C – die unterschiedlichen Schmelzedrücke zum Tragen. Da der Druck von 149 bar (8 kg/h) auf 187 bar (10 kg/h) erhöht werden konnte, fällt die Expansion beim höheren Durchsatz auch stärker aus. So beträgt die Dichte 85 kg/m³. Allerdings zeigten vereinzelte Schaumperlen größere Vakuolen im Inneren (siehe Abbildung 39, rechts), weswegen der Durchsatz von 8 kg/h für weitere Versuche beibehalten wurde.

Zugabe von Talk

Die Auswirkung der Zugabe von Talk auf das Erscheinungsbild der Schaumperlen zeigt die Abbildung 40. Die Zugabe von Talk beim Schäumen von Polymeren ist üblich und dient zur Schaffung von Nukleierungspunkten an denen das Zellwachstum einsetzen kann (sog. heterogene Nukleierung) zur Erreichung einer feineren und homogeneren Schaumstruktur. Dies ist unter anderem umfassend von Okolieocha et al. [9] beschrieben worden.

Die Zellgrößen und die Zellgrößenverteilung werden im Vergleich zu der Probe ohne Talk nur geringfügig – und auch nur bei den niedrigen Konzentrationen von 0,15 bis 0,5 phr – verbessert. Dabei führte eine Talkmenge von 0,2 phr letztlich zu einer niedrigeren Zellgröße von 135 µm im Vergleich zum unbehandelten Material (ca. 155 µm). Die Konzentration von 1 phr hat deutliche negative Auswirkungen auf die Ausbildung einer homogenen Morphologie. Wobei die Talk-Partikel zum einen das Fließverhalten der Schmelze beeinträchtigen und zum anderen aufgrund ihrer größeren Anzahl als Fehlstellen in den sich verstreckenden Zellwänden während des Zellwachstums wirken. Dies führt zum Einreißen von Zellwänden und zur Bildung größerer koaleszierter Zellen, die deutlich zu erkennen sind.

PBT + 1 Gew. % KV, x Gew. % Talk, 2 Gew. % CO₂



\dot{m} [kg/h]	8	8	8	8
Talk [phr]	0,15	0,2	0,5	1
T _{Masse} [°C]	218	219	218	220
p _{Masse} [bar]	191	197	224	193
n _{B-Extruder} [min ⁻¹]	22	21	21	21
T _{UWG} [°C]	70	70	70	70
n _{UWG} [min ⁻¹]	2000	2000	2000	2000
Dichte [kg/m ³]	266	373	251	290
\bar{m} [g]	0,0163	0,0161	0,0171	0,0169
\bar{d} [mm]	4,8	4,5	4,6	4,7
mittlere Zellgröße [µm]	196	135	136	264
Kristallinität [%]	27,3	29,0	30,3	32,1

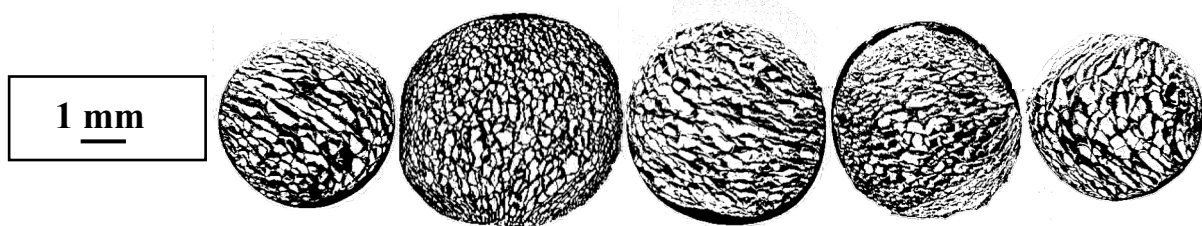
Abbildung 40 Variation des Talkgehaltes (bei 8 kg/h).

Änderung der Wassertemperatur (UWG)

Die Morphologie der Schaumperlen nach Variation der Wassertemperatur ist in Abbildung 41 dargestellt. Es muss erwähnt werden, dass die minimale und die maximale Wassertemperatur von 50 bzw. 90 °C zu instabilen Prozessen führen. Für die Wassertemperatur von 50 °C waren die Prozessschwankungen zu groß, um ein aussagekräftiges Protokoll zu erstellen.

Bei konstantem Durchsatz, liegt auch das Gewicht der einzelnen Perlen ohne größere Abweichungen um ca. 0,0120 g und der Durchmesser um 4,5 mm. Unterschiede gibt es jedoch bei der Dichte. Eine steigende Wassertemperatur führt tendenziell zu einer höheren Expansion, da die Stabilisierung durch das Abkühlen der Schmelze verzögert wird; d. h. es kann davon ausgegangen werden, dass der Schäumprozess geringfügig länger dauert. Dies führt zu einer niedrigsten Dichte von 183 kg/m³ für eine Wassertemperatur von 80 °C. Vermutlich führen mögliche Turbulenzen im Wasserstrom bei der höchsten Temperatur von 90 °C zu den instabilen Prozessverhältnissen, weswegen hier wiederum ein Dichteanstieg (auf 266 kg/m³) notiert wurde.

PBT + 1 Gew. % KV, 2 Gew. % CO₂



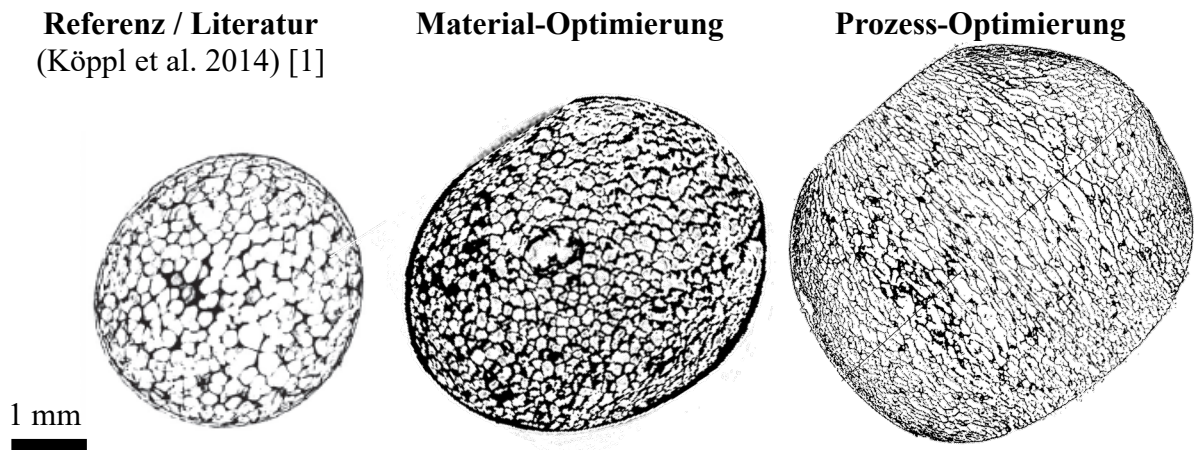
\dot{m} [kg/h]	8	8	8	8	8
T_{Masse} [°C]	k. A.	226	226	225	226
p_{Masse} [bar]	k. A.	186	177	149	155
$n_{\text{B-Extruder}}$ [min ⁻¹]	k. A.	16	19	15	18
T_{UWG} [°C]	50	60	70	80	90
n_{UWG} [min ⁻¹]	2100	2100	2100	2100	2100
Dichte [kg/m ³]	263	195	203	180	266
\bar{m} [g]	0,0139	0,0126	0,0117	0,0120	0,0121
\bar{d} [mm]	4,5	4,9	4,7	4,9	4,4
mittlere Zellgröße [µm]	352	244	264	182	363
Kristallinität [%]	29,7	27,9	25,6	26,0	27,5

Abbildung 41 Variation der Wassertemperatur der UWG $T_{\text{UWG,H}_2\text{O}}$ (bei 8 kg/h).

Einordnung zum Stand der Technik

Die Versuche von Köppl et al. [1] auf derselben Anlage aus dem Jahr 2014 führten bei einem Durchsatz von 8,5 kg/h zu Schaumperlen mit Dichten zwischen 230 und 280 kg/m³. Durch Materialvariation in Form eines anderen PBT-Grades und der Zugabe eines in der Schmelze reaktiven Kettenverlängerers sowie durch Prozessoptimierung (u. a. Durchsatz) konnten deutlich niedrigere Dichten von 180 bzw. 85 kg/m³ erzielt werden.

Mit Hilfe von μ -CT Aufnahmen ist eine Einordnung der eigenen Ergebnisse zu denen aus dem Stand der Technik, wie in Abbildung 42 dargestellt, möglich. Deutlich ist eine erhöhte Expansion (d. h. niedrigere Dichte und größere Durchmesser der Schaumperlen) und ein feineres Zellbild durch die oben beschriebenen Material- und Prozessoptimierung erkennbar.



Polymer	Ultradur [®] B 6550 (BASF SE)	Pocan [®] B 1300 (Lanxess AG)	Pocan [®] B 1300 (Lanxess AG)
KV-Konzentration [Gew. %]	0	1	1
\dot{m} [kg/h]	8,5	8	10
Dichte [kg/m ³]	280	180	85

Abbildung 42 μ -CT Aufnahmen zur Einordnung der Ergebnisse der Schaumperlenherstellung zu den Literaturangaben.

Zwischenzusammenfassung

Die Form und Zelligkeit der Schaumperlen wird durch die Variation des eingesetzten Materials und den gewählten Prozessparametern bestimmt. Folgende Zusammenhänge konnten identifiziert werden und werden in den folgenden Abschnitten anhand zusätzlicher Ergebnisse weiter diskutiert:

- Als Ursache für das unterschiedliche Expansionsverhalten und die verschiedenen Morphologien werden Variationen der Schmelzeviskosität angenommen. Die Schmelzeviskosität wiederum hängt stark von den vorherrschenden Druckverhältnissen im Prozess und dem Kristallisationsverhalten ab.

- Der Einsatz des Kettenverlängerers Joncryl® ADR 4468 führt zu einer niedrigeren Dichte und einer wesentlich feineren / homogeneren Schaummorphologie verglichen mit dem unmodifizierten Material.
- Bei der verwendeten Anlage führte ein Materialdurchsatz von 7 - 8 kg/h zu optimalen Ergebnissen hinsichtlich Expansion und Schaummorphologie.
- Es konnte keine signifikante Verbesserung der Schaummorphologie durch die Zugabe von Talk als Nukleierungsmittel festgestellt werden.
- Die Wassertemperatur der UWG beeinflusst die Stabilität des Prozesses. Im Falle der Herstellung von PBT-Schaumperlen treten im Bereich 60 - 80 °C die geringsten Druck-Fluktuationen auf.
- Es konnten (durch den Einsatz des Kettenverlängerers) niedrigere Dichten als die bisher von Köppl et al. [1] erzielt werden. Die niedrigste Dichte der Schaumperlen wurde unter Einsatz von 1 Gew. % Kettenverlängerer bei einem Durchsatz von 10 kg/h erzielt und betrug 85 kg/m³.

6.2 Einfluss des Kettenverlängerers auf die Eigenschaften der Schaumperlen

Die in diesem Abschnitt beschriebene Aufklärung der rheologischen, thermischen und morphologischen Eigenschaften erfolgte wie in Abschnitt 5.3.2 beschrieben, an Proben, die aus Schaumperlen mit verändertem Kettenverlängerergehalt präpariert wurden (vgl. Abbildung 37).

6.2.1 Rheologisches Verhalten

Scherrheologie

In Abbildung 43 ist das scherrheologische Verhalten des unmodifizierten und der mit unterschiedlichen Kettenverlängererkonzentrationen modifizierten PBT der Schaumperlen dargestellt. Dazu wurde die komplexe Viskosität über die Frequenz aufgetragen. Das Material der reinen PBT-Perlen weist eine sehr geringe Scherviskosität und ein nahezu lineares Verhalten im Bereich niedriger Scherraten auf. Generell weisen dagegen alle modifizierten Proben eine erhöhte Viskosität auf. Deutlich erkennbar ist, dass alle modifizierten Proben kein Plateau im Bereich niedriger Scherraten aufweisen. Dies deutet nach Najafi et al. [222] auf verlängerte und verzweigte Kettenstrukturen infolge der Kettenverlängererreaktion hin.

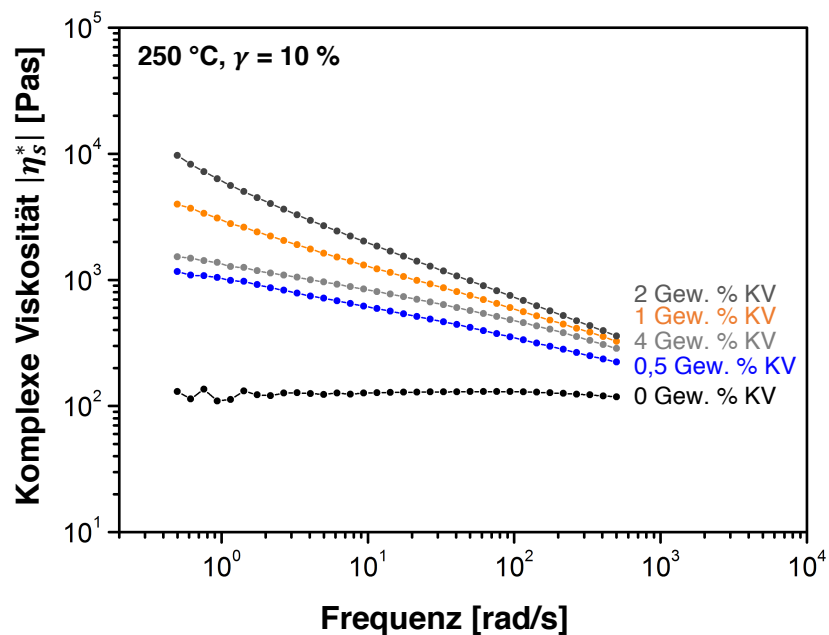


Abbildung 43 Komplexe Viskosität in Abhängigkeit von der Frequenz für PBT modifiziert mit unterschiedlichen Kettenverlängererkonzentrationen. [228]

Bis zu einer Konzentration von 2 Gew. % nimmt die Viskosität zu, während die Kurve der mit 4 Gew. % KV-modifizierten PBT-Probe unterhalb der mit 1 Gew. % verläuft. Ursächlich dafür ist, dass es im Extruder durch die Aufbaureaktion zunächst zu einem deutlichen Anstieg der Schmelzeviskosität kommt, was sich auch in höheren Drehmomenten niederschlägt. Dies wurde von Yang et al. [238] für PET, das mit dem gleichen Kettenverlängerer modifiziert wurde, bereits beschrieben. Folglich kommt es im Prozess zu einer höheren Scherung. Im Falle einer zu hohen Kettenverlängererkonzentration (4 Gew. %) überwiegen Abbauvorgänge, die das Auftreten von kürzeren Ketten erklären [239]. Ähnliches wurde auch von Cailloux et al. [189] für PLA, das ebenfalls mit Joncyl[®] ADR modifiziert wurde, festgestellt. So konnte zunächst eine Zunahme des Drehmoments beobachtet werden, was der einsetzenden Reaktion des Kettenverlängerers und dem damit verbundenen Molmassenaufbau zugeschrieben wurde. Die darauf einsetzende Abnahme des Drehmoments wird dem scherbedingten Abbau zugeschrieben, wobei sich die Scherung aufgrund des sich zuvor ausgebildeten Netzwerkes erhöhte.

Reaktive Aufbaureaktion (sichtbar in der Zunahme der Scherviskosität) und ein scherbedingter Abbau (verbunden mit kürzeren Ketten und einer niedrigeren Viskosität) laufen zeitgleich ab; wobei im Falle von 4 Gew. % Kettenverlängerer der Abbau überwiegt.

Abbildung 44 zeigt die komplexe Viskosität über die Zeit für unmodifiziertes und modifiziertes PBT der Schaumperlen. Das reine PBT zeigt wieder die niedrigste Ausgangsviskosität, die über die Messdauer geringfügig abnimmt. Bei den modifizierten Proben setzt nach einigen Minuten eine signifikante Zunahme der Viskosität ein, was darauf schließen lässt, dass es zu einem weiteren Kettenaufbau kommt. Das bedeutet, dass der Kettenverlängerer trotz einer Verweilzeit von mehreren Minuten in der Schaumextrusionsanlage nicht vollständig abreagiert hat.

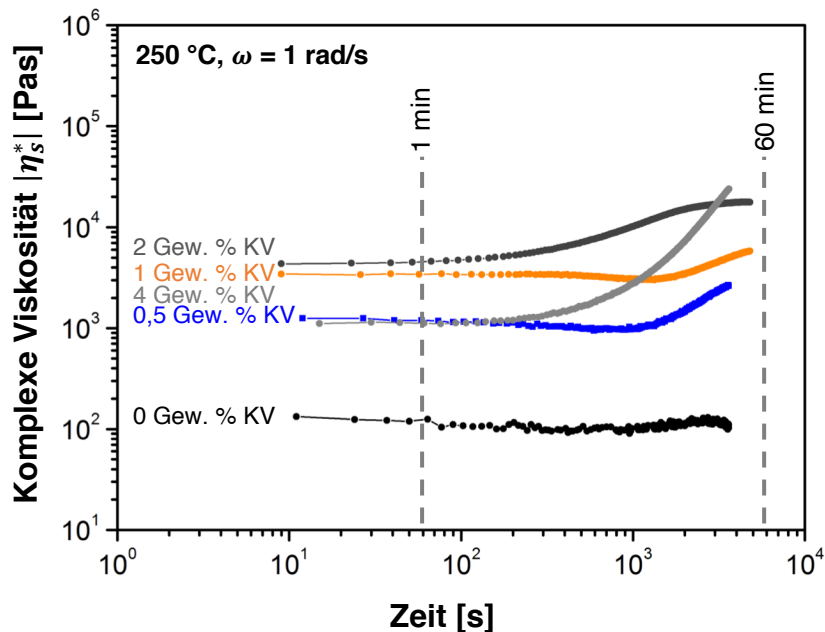


Abbildung 44 Komplexe Viskosität über die Zeit für PBT modifiziert mit unterschiedlichen Konzentrationen an Kettenverlängerer. [228]

Dehnrheologie

In Abbildung 45 sind die Kurven der dehnrheologischen Messungen für unmodifiziertes und modifiziertes E-PBT-Material bei unterschiedlichen Dehnraten aufgetragen.

Die für das Schäumen relevanten Dehnraten liegen laut Spitael et al. [240] zwischen 1 bis 5 s⁻¹ und werden in den Experimenten berücksichtigt. Die Messungen bei 0 Gew. % und 4 Gew. % erwiesen sich als schwierig, da sich auch hier die bereits aus den Scherexperimenten bekannte niedrigere Viskosität bemerkbar macht, sodass teilweise die höheren Dehnraten nicht gemessen werden konnten.

Für die Konzentrationen 0,5, 1 und 2 Gew. % ist bei allen Dehnraten ein Anstieg der Dehnaviskositäten mit fortschreitender Verstreckung der Schmelze deutlich zu erkennen. Dies ist auf die zunehmende Verschlaufung der (verzweigten) Polymerketten unter steigender Zug-

belastung zurückzuführen und ist tendenziell von Vorteil beim Schäumen, da so dem Einreißen der Zellwände während des Wachstums entgegengewirkt wird. Dieser Effekt kann bei dem unmodifizierten PBT aufgrund dessen linearer Kettenarchitektur nicht beobachtet werden.

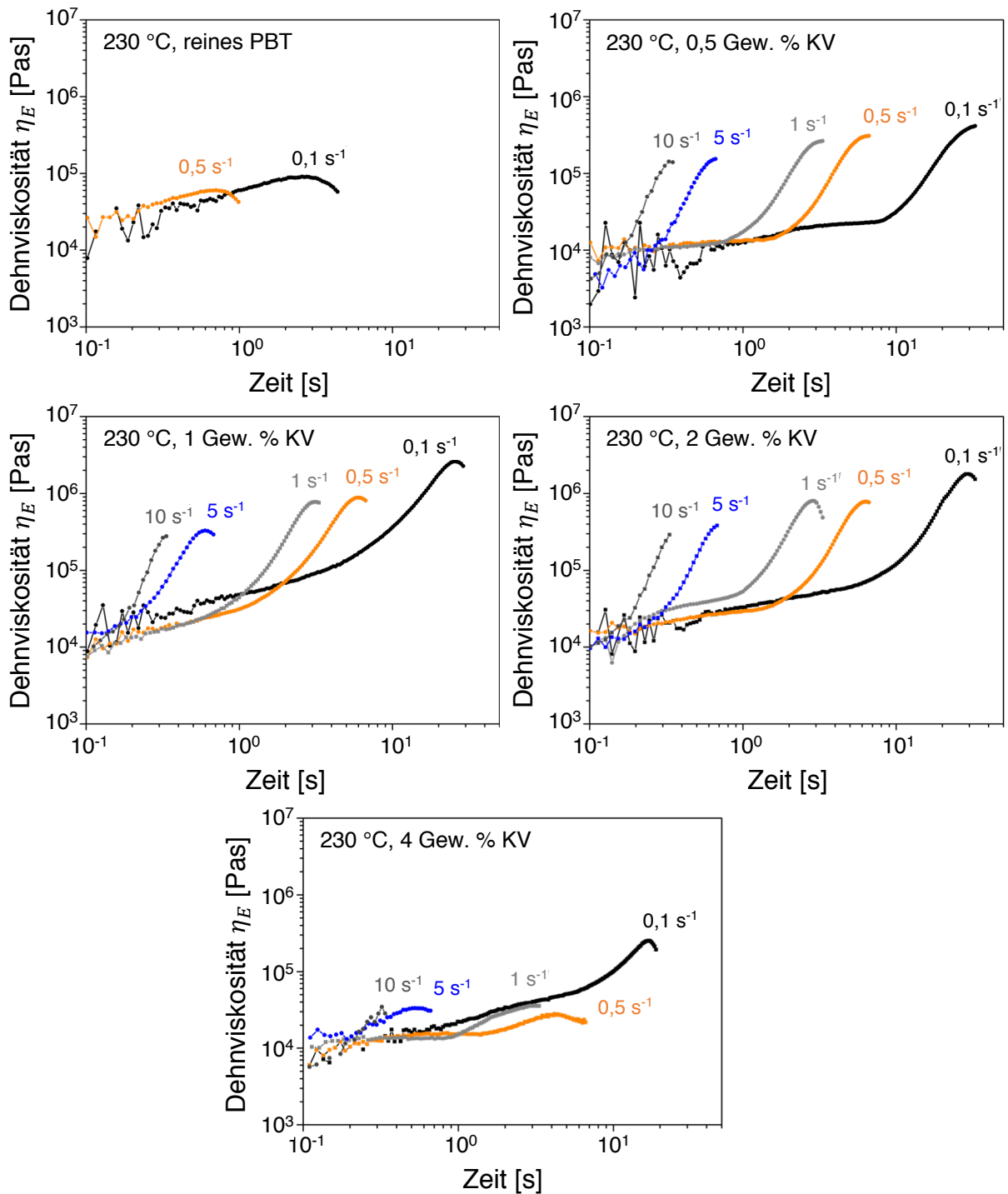


Abbildung 45 Dehnviskositäten bei Dehnraten von 0,1 bis 10 s⁻¹ für PBT modifiziert mit unterschiedlichen Konzentrationen des Kettenverlängerers bei 230 °C. [228]

Ebenfalls zeigt die Probe mit 4 Gew. % Kettenverlängerer ein eher erratisches Verhalten bei den Kurvenverläufen und keine ausgeprägte Dehnverfestigung, was sich auf den aus den scherrheologischen Experimenten sichtbar gewordenen überwiegenden Abbau zurückführen lässt. Es kann infolge des Abbaus davon ausgegangen werden, dass zwar Verzweigungen an den Ketten vorliegen, dass es sich aber im Vergleich zu den anderen modifizierten Proben um durch Scherung entstandene kürzere Fragmente handelt.

Schmelzefestigkeit

Ergebnisse der Rheotens-Untersuchungen sind in Abbildung 46 dargestellt. Es zeigt sich, dass das reine PBT eine nahezu unmessbar niedrige Schmelzefestigkeit besitzt. Die modifizierten Proben verhalten sich ähnlich, wie aus den scherrheologischen Experimenten bereits bekannt. So steigt die Schmelzefestigkeit bis zur Konzentration von 2 Gew. % Kettenverlängerer an, während die Probe mit 4 Gew. % Kettenverlängerer wiederum unterhalb der Probe mit 0,5 Gew. % liegt, was auf die scherbedingte Zerstörung von Netzwerkstrukturen zurückgeführt wird [189].

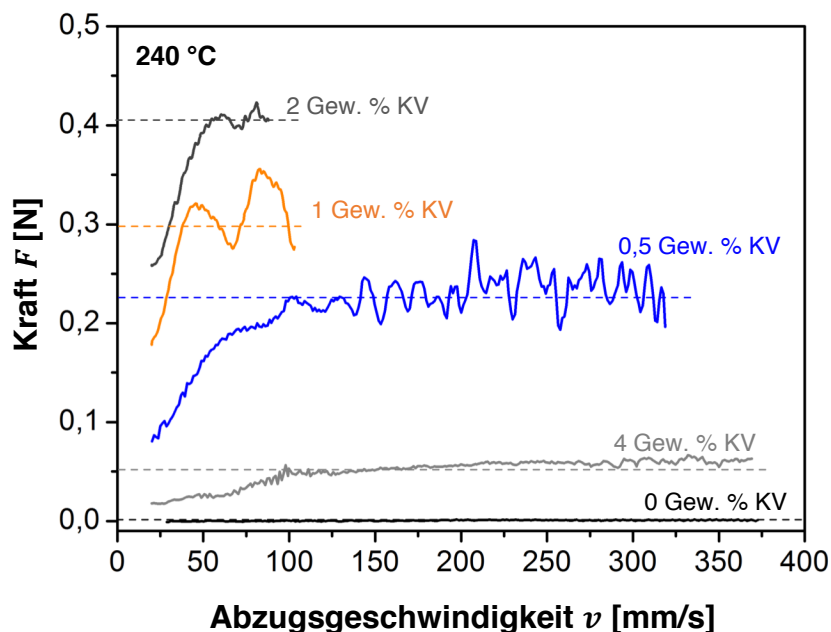


Abbildung 46 Rheotenskurven für PBT modifiziert mit unterschiedlichen Konzentrationen des Kettenverlängerers bei 240 °C. [228]

Ursächlich für die Zunahme der Schmelzefestigkeit bis zu einer Kettenverlängererkonzentration von 2 Gew. % ist die Zunahme der Molekularmasse infolge der Kettenverlängererreaktion im Schmelzzustand während des Prozesses. Es ist bereits bekannt,

dass eine höhere Molekularmasse bei Polymeren zu einer höheren Schmelzfestigkeit führt, was auch der Expansionsfähigkeit zuträglich ist (d. h. zu niedrigeren Dichten führt) [174]. Eine Verbesserung der Schaummorphologie in Form von monomodal verteilten, feinen Zellen in Zusammenhang mit einer durch chemische Modifikation verursachte Erhöhung der Schmelzfestigkeit konnte auch für PLA-Extrusionsschäume gezeigt werden [125].

6.2.2 Dichte und Morphologie

Die Abbildung 47 zeigt eine Gegenüberstellung von Schaumperlen aus PBT mit unterschiedlichem Gehalt an Kettenverlängerer. Die Morphologie lässt sich anhand der Erkenntnisse aus den vorangegangenen rheologischen Experimenten gut erklären. Dass sich das reine PBT nur mit einer sehr groben Struktur unter vergleichsweise geringer Expansion verschäumen lässt, ist auf die niedrige Schmelzviskosität und die geringe Schmelzfestigkeit zurückzuführen. Die Schmelzdehnbarkeit ist allerdings recht hoch, wie aus den Rheotensversuchen hervorgeht.

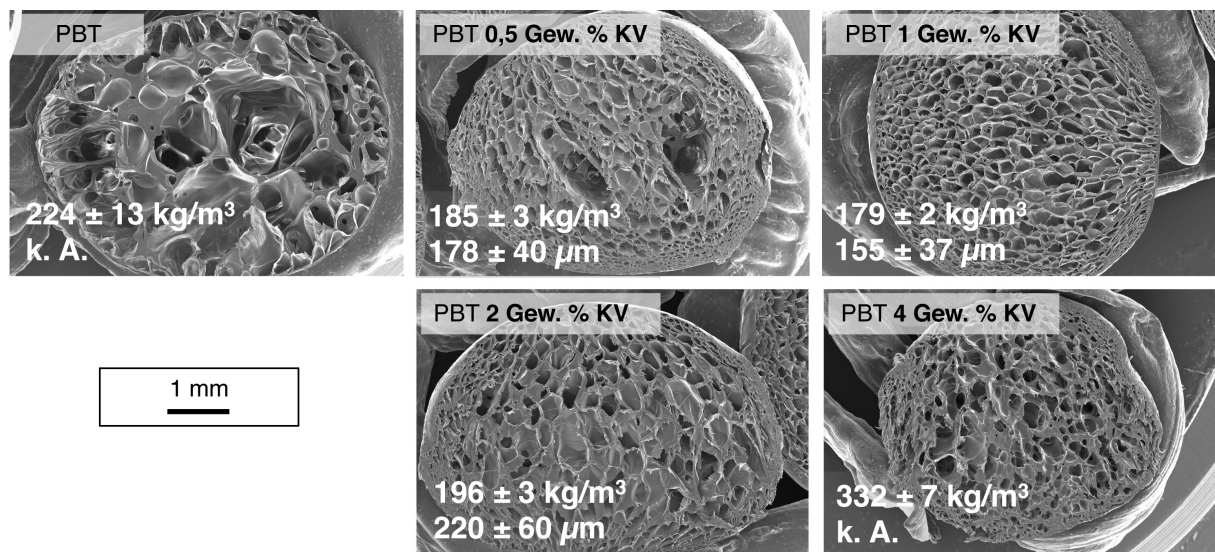


Abbildung 47 Übersicht der Schaummorphologie für PBT modifiziert mit unterschiedlichen Konzentrationen an Kettenverlängerer (ohne Talk). [228]

Das unmodifizierte PBT zeigt eine lineare Kettenarchitektur und keine Dehnverfestigung, weswegen es während des Zellwachstums zum Einreißen der Zellwände und zur Ausbildung von großen koaleszierenden Zellen kommt. Dieser Effekt ist mit 0,5 Gew. % KV schon deutlich geringer ausgeprägt. Es sind nur im Inneren der Schaumperle einzelne Bereiche erkennbar in denen es zur Koaleszenz gekommen ist, während in den äußeren Bereichen sehr kleine Zellen stabilisiert wurden. Die niedrigste Dichte und die kleinsten und am gleichförmig verteiltesten

Zellen wurde mit einem 1 Gew. % Kettenverlängerer erzielt. Zwar ist die Schmelzfestigkeit mit 2 Gew. % etwas höher, eine weitere Verbesserung der Expansion oder Morphologie konnte allerdings nicht mehr erzielt werden. Die bereits erwähnten Auswirkungen des scherinduzierten Abbaus bei zu hohen Kettenverlängererkonzentrationen führen bei den Schaumperlen zu deutlich höheren Dichten und zu größeren Zellen.

Wie aus Abbildung 48 hervorgeht, liegt die optimale Konzentration für den Kettenverlängerer bezüglich einer möglichst niedrigen Dichte der Schaumperlen bei etwa 1 Gew. %. Das entspricht einer Expansionsrate (sog. VER, engl. für Volume Expansion Rate) von ca. 7,3.

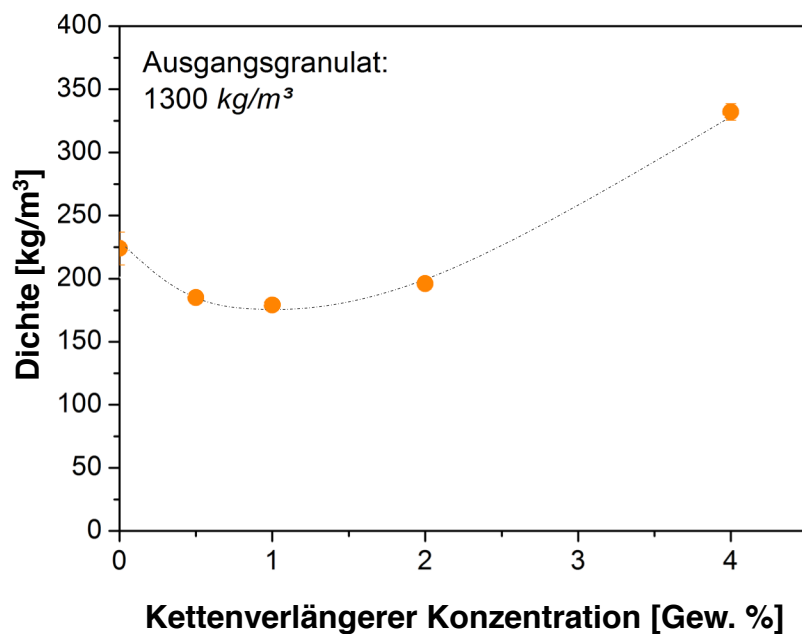


Abbildung 48 Übersicht zu der Dichte der Schaumperlen in Abhängigkeit der Kettenverlängererkonzentration.

6.2.3 Thermisches Verhalten

Die Thermogramme der einzelnen Schaumperlen sind in Abbildung 49 dargestellt. Ebenfalls ist das Prozessfenster für die Formteilkonsolidierung eingezeichnet (siehe Abschnitt 2.1.2). Hier wird die erste Heizkurve gezeigt, da das thermische Verhalten, welches sich aus der thermischen Vorgeschichte (also dem Extrusionsprozess) ergibt, für die spätere Formteilkonsolidierung und der damit verbundenen Aufstellung von Hypothesen von großer Bedeutung ist.

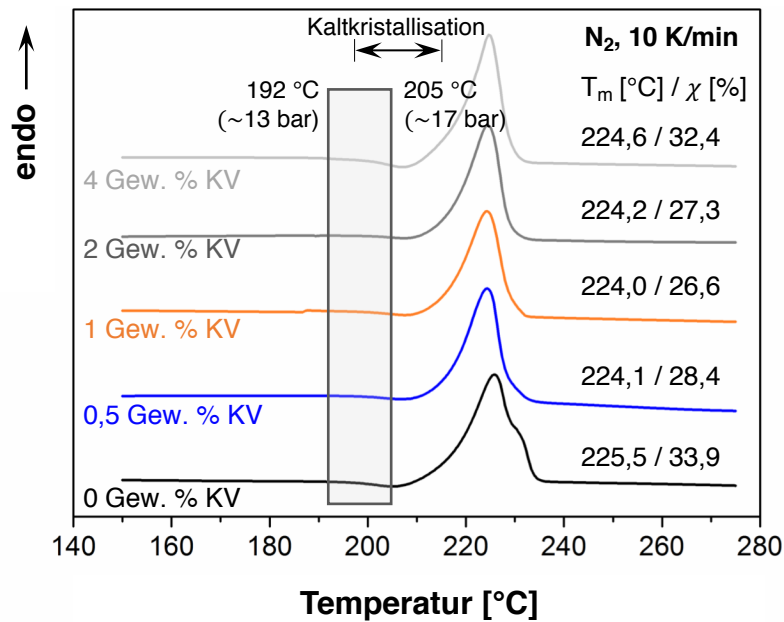


Abbildung 49 DSC-Kurven (1. Heizen) der nicht konsolidierten Schaumperlen mit unterschiedlichen Kettenverlängereranteil. [228]

Grundsätzlich ist zu erkennen, dass die Schaumperlen unabhängig von der Konzentration des zugegebenen Kettenverlängerers (0 - 4 Gew. %) allesamt (i) teilkristallin sind und (ii) nur einen einfachen Schmelzpeak bei 224 - 225 °C zeigen. Nur die DSC-Kurve der Schaumperlen des reinen PBT weist eine leichte Schulter bei höheren Temperaturen auf. Für alle Proben ist ein leichter Kalkristallisationseffekt anhand eines geringen exothermen Bereichs vor dem eigentlichen Schmelzpeak zu sehen. Die Kristallinität liegt zwischen 26 und 34 %. Es ist zu sehen, dass die Schaumperlen mit 0,5 - 2 Gew. % eher niedrigere Kristallinitäten zeigen (26 - 28 %), was auf eine niedrigere Kettenbeweglichkeit infolge der Kettenverlängererreaktion zurückgeführt werden könnte. Anhand der Struktur des Kettenverlängerers (vgl. Abbildung 30) wird ersichtlich, dass dieser relativ sperrige Benzolringe [241] enthält und mehrere Epoxidgruppen aufweist, die die hohe Effizienz bei der Erzeugung verzweigter Strukturen erklären [204,242], über die bereits in der Literatur [222] berichtet wurde und die auch anhand der Scherkurven (vgl. Abbildung 43) angezeigt werden.

Sowohl sterische Hindernisse als auch verzweigte Strukturen können in gewissem Maße zu einer verminderten Kettenbeweglichkeit führen [243,244]. Darüber hinaus sind mit zunehmendem Verzweigungsgrad aufgrund der Störung der Kettensymmetrie geringere Kristallinitätsgrade zu erwarten [245]. Die Abnahme der erreichbaren Kristallinität nach der Zugabe eines Kettenverlängerers wurde auch für Schäume aus dem Polyester PLA von

Mihai et al. [210] beobachtet. Es wird berichtet, dass die Nukleierung, trotz der durch den Kettenverlängerer gebildeten verzweigten Strukturen, beschleunigt werden könnte. Die Gesamtkristallinität wird jedoch infolge der reduzierten Kettenlinearität und der Erzeugung sterischer Hindernisse verringert.

Die Probe mit 4 Gew. % Kettenverlängerer stellt eine Ausnahme dar, da hier aufgrund des vermuteten Überwiegens von Abbauvorgängen – darauf deuten die scherrheologischen Untersuchungen hin – sehr wahrscheinlich verzweigte aber kürzere Kettenfragmente vorliegen, die im Vergleich zu den anderen modifizierten Proben eine höhere Kettenmobilität aufweisen und somit leichter kristallisieren können. Camacho et al. [246] adressierte ebenfalls das Auftreten kürzerer Polymerketten, welche infolge von Kettenspaltung (nach mehrfachwiederholten Extrusionsschritten) gebildet wurden, als Ursache für eine Erhöhung der Kristallinität, da sich kürzere Ketten verglichen zu längeren sehr viel leichter umlagern können. Generell können niedrigere Molekularmassen bzw. kürzere Ketten zu einer höheren Kristallinität führen, was auch im Falle der Proben mit 4 Gew. % Kettenverlängerer plausibel erscheint.

Zwischenzusammenfassung

Die Ergebnisse der verschiedenen rheologischen Untersuchungen sind konsistent und lassen folgende Schlüsse zu:

- Es muss zu einem Kettenaufbau gekommen sein, in dessen Folge verzweigte Strukturen vorliegen.
- Die Schmelzefestigkeit kann durch den Einsatz des Kettenverlängerers deutlich gesteigert werden.
- Der Einsatz des Kettenverlängerers (0,5 - 2 Gew. %) führt zu einer Dehnverfestigung.
- Aufbau- (aufgrund der chemischen Reaktion des KV) und Abbaureaktionen (scherbedingt) konkurrieren miteinander. Bei zu hohen Kettenverlängererkonzentrationen überwiegt der Abbau der mittleren Molekülketten.

Es gibt ein Optimum bezüglich der Kettenverlängererkonzentration. Die in dieser Arbeit verwendete Konzentration von 1 Gew. % wird als optimal hinsichtlich einer möglichst hohen

Dichtereduktion und der Ausbildung einer homogenen / feinzelligen Schaumstruktur angesehen. Bei einer Konzentration von 4 Gew. % kommt es zu einem verstärkten Abbau. Es konnte für die Schaumperlen kein Doppelschmelzpeak nachgewiesen werden.

6.3 Formteilkonsolidierung

Bereits 2014 wurde die Herstellung von Schaumperlen aus PBT von Köppl et al. [1] beschrieben, jedoch nicht die Konsolidierung der Perlen zum Formteil. Die Konsolidierung der Formteile fand in der vorliegenden Arbeit mittels unkonventionell hohen Dampfdrücken in einem zweistufigen Prozess mit Maximaldampfdrücken von 13 bis 17 bar (Sattdampf) statt. Dies entspricht gemäß der Dampfdruckkurve in Abbildung 27 Dampftemperaturen von ca. 192 bis 205 °C. Es hat sich gezeigt, dass eine zweistufige Bedampfung, bei der zunächst mit einem niedrigem Dampfdruck die Form vorgeheizt wird, um dann anschließend mit dem Maximaldruck die Interdiffusion zu ermöglichen, zu den besten Ergebnissen hinsichtlich vollständiger bzw. durchdringender Konsolidierung und einer guten Oberflächengüte führt. Der Maximaldruck hängt von der Formteilgeometrie (Bauteildicke) und Bedampfungszeit ab. In Abbildung 49 sind die zum maximalen Dampfdruck korrespondierenden Temperaturen eingezeichnet, um den Verarbeitungsbereich zu markieren. Dieser liegt deutlich unterhalb der Schmelzpunkte. In Vorversuchen wurden empirisch die Konsolidierbereiche für die Schaumperlen mit verschiedenen Variationen der Kettenverlängererkonzentration ermittelt [2]. Dabei wurden Dampfdruck (bzw. -temperatur), Bedampfungszeit und Füllgrade der Kavität variiert. Interessanterweise lassen sich nur die Proben zu einem maßhaltigen, endkonturnahen Formteil ohne signifikante Defekte an Oberfläche und im Kern konsolidieren, die mit dem Kettenverlängerer modifiziert wurden. Das Verarbeitungsfenster für die Schaumperlen aus reinem PBT ist sehr schmal; entweder kam es nach der Bedampfung dazu, dass (i) die Perlen einzeln in der Kavität vorlagen oder (ii) dass nach der Bedampfung zwar konsolidierte Perlen vorlagen, aber dass die Schaumstruktur zerstört und die Maßhaltigkeit nicht gegeben war. Das bedeutet, dass die zugeführte Energie beim Bedampfen entweder zu niedrig war, sodass keine oder nicht hinreichend Interdiffusion der Polymerketten über die Partikelgrenzflächen hinweg stattfinden konnte, oder dass die zugeführte Energie so hoch war, dass die Schaumperlen nicht nur oberflächlich aufschmelzen und die Schaumstruktur dadurch zusammenbricht. Wie aus Abbildung 50 hervorgeht, ist die erreichte Formteilmäßigkeit als ungenügend zu bewerten. Die

Oberfläche und das Bauteilinnere sind von Defekten (sog. Zwickeln) geprägt. Die Perlen lösen sich bereits bei geringster Beanspruchung.

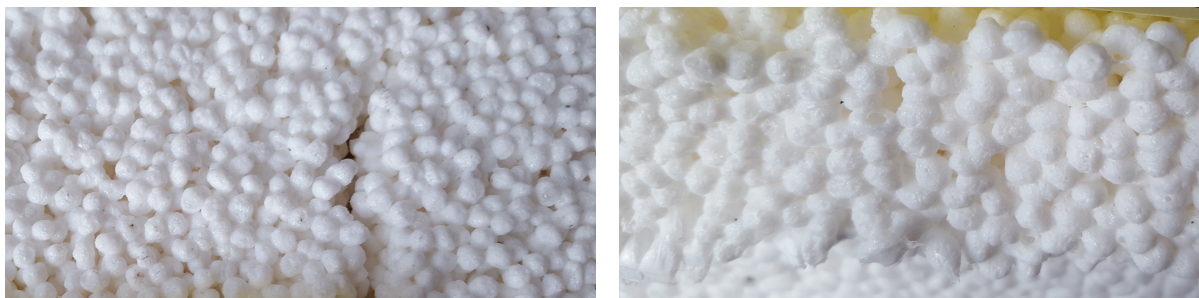


Abbildung 50 Formteil aus unmodifizierten PBT-Schaumperlen (45 s bei 10 bar und 30 s bei 13 bar).

Die in Abbildung 50 gezeigte Oberfläche eines Formteils wurde in einer ersten Stufe für 45 s bei 10 bar und in einer zweiten Stufe bei für 10s 13 bar bedampft. Beispielhaft für die Formteilkonsolidierung sind in Tabelle 8 mögliche Prozessparameter zusammengefasst. Für die Schaumperlen aus modifiziertem PBT konnten mit ähnlichen Bedingungen deutlich bessere Formteile erzeugt werden. Deren Morphologie wird im nachfolgenden Absatz genauer beschrieben.

Tabelle 8 Parameter zur Konsolidierung der Schaumperlen zum Formteil in einem zweistufigen Prozess mittels Heißdampf, beispielhaft für eine 4,5 cm dicke Platte als Funktion der Kettenverlängererkonzentration.

KV-Konzentration [Gew. %]	Autoklav-Bedampfung I		Autoklav-Bedampfung II	
	Dauer [s]	Druck [bar]	Dauer [s]	Druck [bar]
0	45	10	30	13
0,5	45	10	30	13
1,0	60	7	30	13
2,0	60	7	20	13
4,0	45	10	30	13

Formteilmorphologie

REM-Aufnahmen von Kryo-Bruchflächen von konsolidierten Bauteilen aus E-PBT-Schaumperlen mit unterschiedlichen Kettenverlängererkonzentration sind in Abbildung 51 dargestellt.

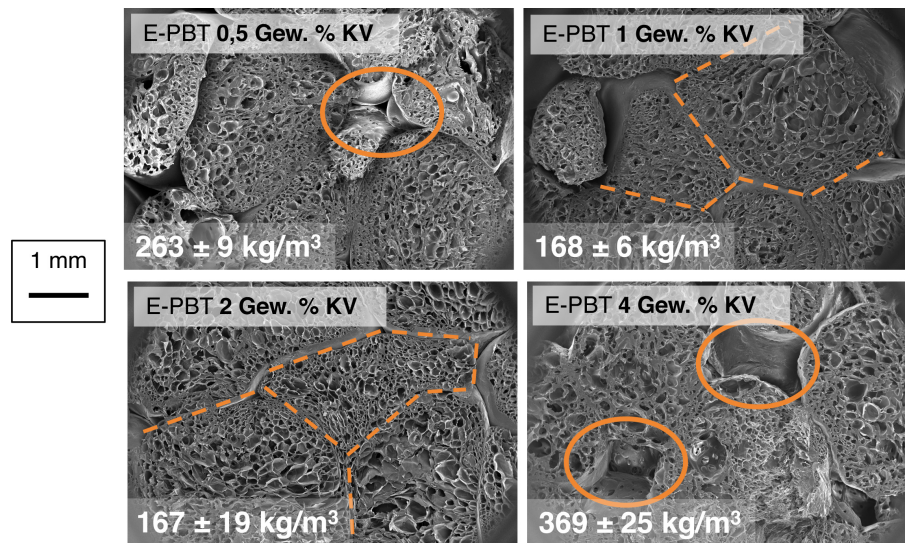
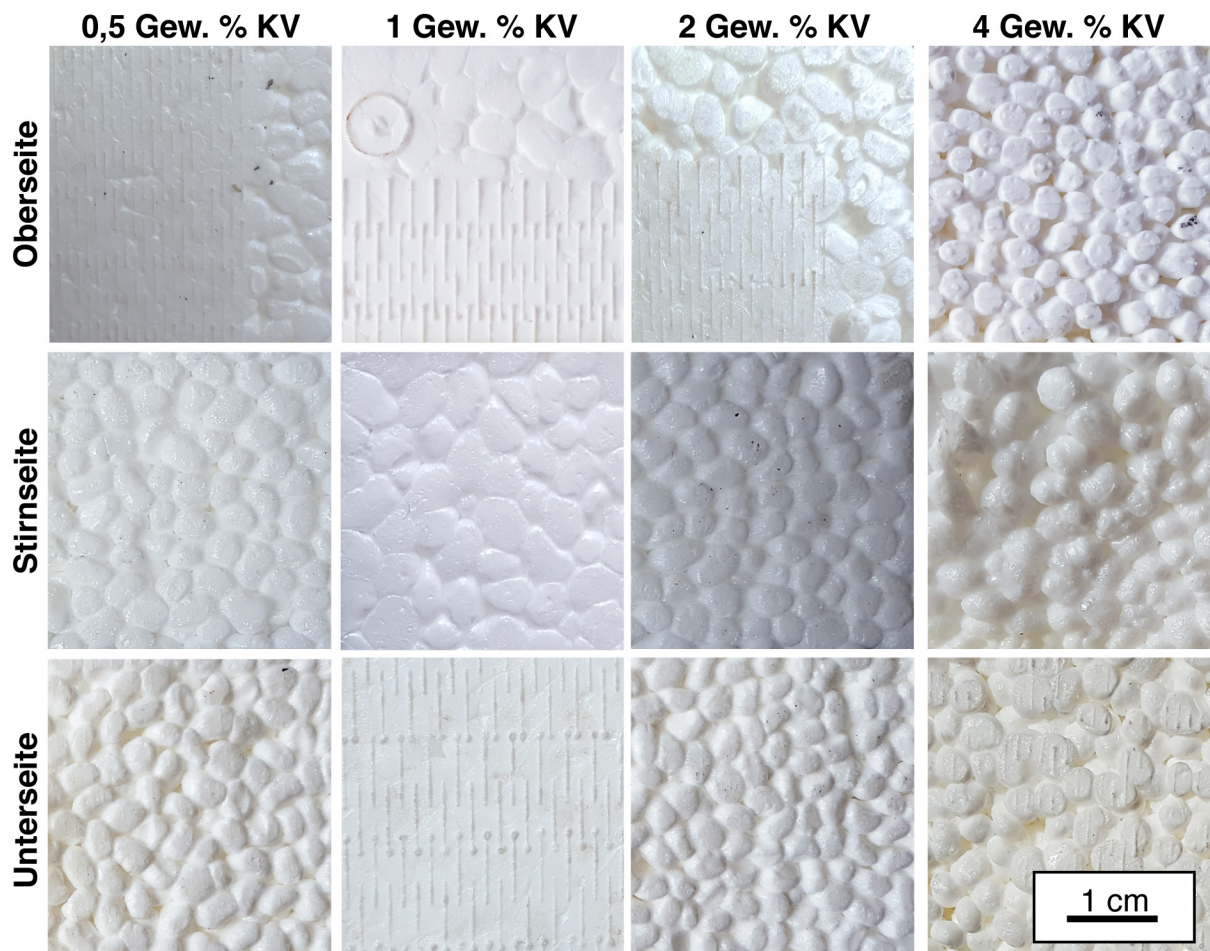


Abbildung 51 REM-Aufnahmen der konsolidierten Schaumperlen mit unterschiedlichen Kettenverlängererkonzentrationen. [228]

In den REM-Aufnahmen der zum Bauteil konsolidierten Schaumperlen sind die ursprünglichen Grenzflächen noch gut zu erkennen. Insbesondere bei den Bauteilen aus den Schaumperlen mit niedriger und hoher Kettenverlängererkonzentration (d. h. 0,5 und 4 Gew. %) sind sog. Zwickel, also ungewünschte Fehlstellen zwischen den Perlen, zu erkennen. Grund dafür könnten die höheren Dichten der Schaumperlen sein, wodurch sich die Perlen im Crack-Spalt-Verfahren schwerer komprimieren lassen und so Hohlräume nicht verschlossen werden. Die Formteile dieser beiden Konzentrationen weisen ebenfalls höhere Bauteildichten von 263 kg/m^3 (0,5 Gew. % KV) und 369 kg/m^3 (4 Gew. % KV) auf. Die Formteile aus den Schaumperlen mit 1 und 2 Gew. % Kettenverlängerer hingegen weisen niedrige Dichten von ca. 170 kg/m^3 auf. Die Schaumperlen liegen eng aneinander und Zwickel sind deutlich weniger stark ausgeprägt. Die Schaumstruktur ist auch nach dem Bedampfen intakt.

In Abbildung 52 sind die zugehörigen Formteiloberflächen gezeigt. Deutlich ist mit zunehmender Kettenverlängerer-Konzentration die Abnahme der Oberflächengüte zu erkennen. Bei der Bedampfung schmiegen sich die Schaumperlen mit 1 Gew. % Kettenverlängerer sowohl aneinander als auch an die Kontur der Kavität an. Deutlich zu erkennen sind die feinen linienförmigen Abdrücke der Dampfdüsen. Die einzelnen Schaumperlen sind noch erkennbar aber bilden eine vergleichsweise glatte Oberfläche. Bei dem Formteil aus Schaumperlen mit 2 Gew. % Kettenverlängerer sind die Abdrücke der Dampfdüsen nur noch auf der Oberseite erkennbar. Die Perlen haben sich auch weniger stark an die Kontur der Kavität angeschmiegt. Folglich ist die Oberfläche weniger glatt. Diese

Effekte sind noch wesentlich stärker für das Formteil mit 4 Gew. % Kettenverlängerer ausgeprägt. Die einzelnen Perlen sind deutlich sichtbar und die Oberfläche ist sehr uneben. Ähnlich wie bei den Zwickeln innerhalb des Bauteils kann die niedrigere Kompressibilität der Perlen aufgrund ihrer höheren Dichte als Ursache angenommen werden.



Oberflächengüte

Abbildung 52 Foto-Aufnahmen von Formteilen mit unterschiedlicher Kettenverlängererkonzentration, die mit gleichen Parametern hergestellt wurden. v. l. n. r.: 0,5, 1, 2 und 4 Gew. %, v. o. n. u.: Oberseite, Stirnseite und Unterseite.

Thermische Eigenschaften der Formteile

In Abbildung 53 sind die Thermogramme der konsolidierten Formteile gezeigt. Wie schon bei den unkonsolidierten Schaumperlen (vgl. Abbildung 49) ist jeweils nur ein einzelner endothermer Schmelzpeak bei etwa 225 °C zu erkennen. Die Kristallinität der Formteile ist

deutlich höher als die der einzelnen Schaumperlen. Dies deutet daraufhin, dass es durch die Energiezufuhr in Form von Heißdampf zur Nachkristallisation kommt. Denkbar ist, dass die Kristallinität auch durch kurzkettige Fragmente, die sich durch Abbauvorgänge (z. B. Hydrolyse) während des Prozesses gebildet haben, erhöht wird, da diese eine höhere Mobilität aufweisen und sich somit leichter bei Energiezufuhr (in Form von Dampf) in geordneteren Strukturen formieren können.

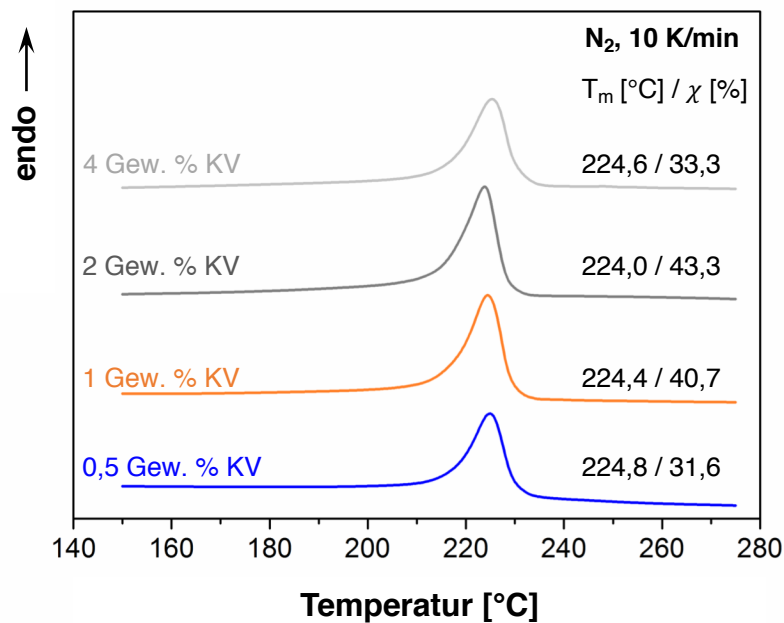


Abbildung 53 DSC-Thermogramme (1. Heizen) der Formteile bei unterschiedlichen Kettenverlängereranteil.

Hypothesen zur Konsolidierung

Die in Abschnitt 2.1.2 vorgestellten bekannten Mechanismen, die während der Formteilkonsolidierung stattfinden, scheinen im Falle des E-PBT nicht (vollständig) anwendbar, denn die Schaumperlen weisen einfache Schmelzpeaks auf. Dass während der Bedampfung dennoch eine Interdiffusion von Polymerketten über die Partikelgrenzflächen stattfindet, die zur oberflächlichen Verbindung der Perlen führt, zeigt die erfolgreiche Herstellung von Formteilen. Im Folgenden sollen zwei Hypothesen diskutiert werden, welche zu erklären versuchen, warum die Formteilkonsolidierung dennoch möglich ist.

Hypothese I – Restreaktivität an der Oberfläche der chemisch modifizierten Schaumperlen

Auffällig ist, dass es nur für die chemisch modifizierten Schaumperlen ein hinreichend breites Prozessfenster zur Formteilkonsolidierung gibt. Möglich wäre also, dass nicht reagierter Kettenverlängerer an der Oberfläche der Schaumperlen durch die vom Dampf eingetragene Energie aktiviert wird und weitere Reaktionen auslöst. Dies würde bedeuten, dass es vor allem zu chemischen Wechselwirkungen – also kovalente Bindungen – unter den Polymerketten zweier benachbarter Schaumperlen kommen würde. Wie aus den Zeit-Sweep-Messungen (vgl. Abbildung 44) hervorgeht, weisen alle chemisch modifizierten Schaumperlen eine Restreaktivität durch vermutlich nicht vollständig reagierten Kettenverlängerer und / oder anderer chemisch aktiver Spezies infolge der Modifikation auf. Es wurde bereits beobachtet, dass der Kettenverlängerer unter Umständen nicht vollständig abreagiert und nach wie vor durch thermische Energie aktiviert werden kann [208].

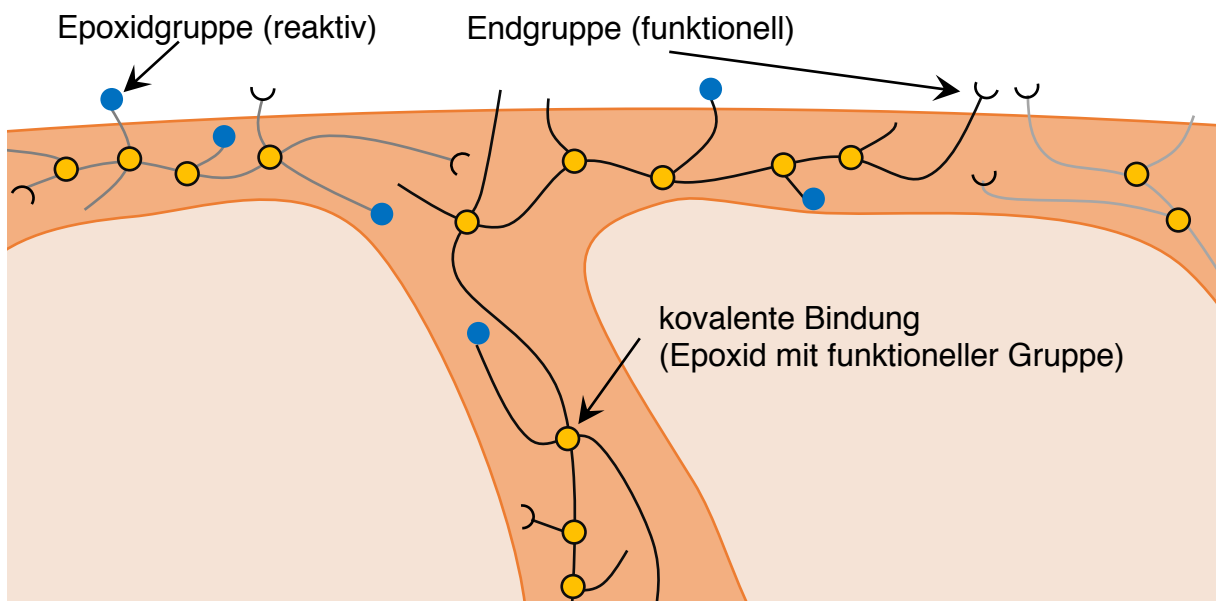


Abbildung 54 Schematische Darstellung der Schaumperlenoberfläche mit reaktiven Epoxidgruppen des Kettenverlängerers (blaue Punkte), funktionellen Gruppen (schwarze Halbkreise) und chemischen Bindungen, die zur Verknüpfung führen (kovalente Bindungen).

Abbildung 54 zeigt schematisch die Oberfläche einer Schaumperle mit unreaktierten Epoxidgruppen des Kettenverlängerers und funktionellen Gruppen des Polymers. Da Aufbau- und Abbaureaktionen (z. B. durch Hydrolyse und / oder scherinduziert) parallel stattfinden, ist auch vom Vorhandensein kurzketziger Fragmente auszugehen. Diese weisen eine hohe Mobilität auf, was Diffusionsvorgängen über die Partikelgrenzen hinweg zuträglich ist.

Die IR-Spektren der reinen Materialien (PBT und Kettenverlängerer) sowie der Schaumperlen sind in Anhang 4 dargestellt. Der Kettenverlängerer zeigt demnach charakteristische Banden bei 908 und 845 cm^{-1} , die den Absorptionsbanden von Epoxiden zugeordnet werden können [247]. Diese Banden können allerdings aufgrund der vermutlich sehr niedrigen (Rest-)Konzentration und der Auflösungsgrenze des Gerätes nicht für die Schaumperlen nachgewiesen werden. Es bleibt insbesondere zu bedenken, dass die Menge an verbleibenden reaktiven Gruppen an der Oberfläche der Schaumperlen infolge der ohnehin geringen Kettenverlängererkonzentration (0,5 - 4 Gew. %) und des vorangegangenen Prozesses vermutlich nicht sonderlich hoch sein kann.

Zusammenfassend wird diese Hypothesen also lediglich durch die Zeit-Sweep-Messungen gestützt, während die FT-IR-Untersuchung – aufgrund der relativ niedrigen Konzentrationen des Kettenverlängerers – als wenig aussagekräftig eingestuft wird. Ohnehin ist die Bedampfungszeit – also der Eintrag der die Reaktion auslösenden Energie – ebenfalls mit wenigen Sekunden relativ kurz. Diese Hypothese wird daher als alleinige Erklärung für die Möglichkeit der Konsolidierbarkeit als wenig plausibel beurteilt. Möglichkeiten zur genaueren Bewertung der Hypothese könnten sensitivere chemische Untersuchungen wie etwa NMR-Messungen liefern.

Hypothese II – Erzeugung einer amorphen Schicht unmittelbar an der Partikeloberfläche

Während der Herstellung der Schaumperlen wird die gasbeladene Polymerschmelze in der UWG in einen Wasserstrom geleitet, wo die Expansion und die Formgebung der Perlen stattfindet. Durch den Kontakt der Schmelze mit dem Wasser kommt es zu einer sehr schnellen Abkühlung der Schmelze, womit letztlich auch die entstehende Schaumstruktur stabilisiert wird. Die Wärmeableitung ist durch das Wasser im Vergleich zu Luft sehr gut möglich. Es ist nun denkbar, dass durch das plötzliche Abschrecken an der unmittelbaren Oberfläche der Schaumperlen die Ausbildung kristalliner Strukturen verhindert wird. Sarasua et al. [248] zeigten für PLA – ebenfalls ein Polyester – dass durch plötzliches Abschrecken mit Wasser eine amorphe Struktur erzeugt werden kann. D. h., es kann antizipiert werden, dass infolge des Abschreckens mit Wasser, das eine deutlich niedrigere Temperatur als die Schmelze aufweist (sog. Quenchen), eine im Vergleich zum Partikeldurchmesser sehr dünne Schicht mit einem höheren amorphen Anteil gebildet wird. Die Außenhaut ist wie aus Anhang 5 zu erkennen nur wenige Mikrometer dünn. Für eine derartige (überwiegend) amorphe Schicht wäre bei der

Bedampfung mit einer hinreichend hohen Temperatur oberhalb von T_g eine für die Interdiffusionsvorgänge nötige Kettenmobilität plausibel.

Bereits in der unmittelbar unterhalb der Außenhaut der Perle liegenden Zellschicht könnte eine deutlich höhere Kristallinität (wie sie in den DSC-Messungen gezeigt wurden) auftreten, da die entstandene zelluläre Struktur isolierend wirkt und so der Effekt des Abschreckens nicht in das Innere vordringt. Im Inneren der Schaumperle wird es außerdem infolge der während der Expansion auftretenden Verstreckung der Zellwände zu einer deutlich ausgeprägten dehninduzierten Kristallisation kommen [249–251]. Abbildung 55 stellt die Verteilung von amorphen und kristallinen Bereichen schematisch dar.

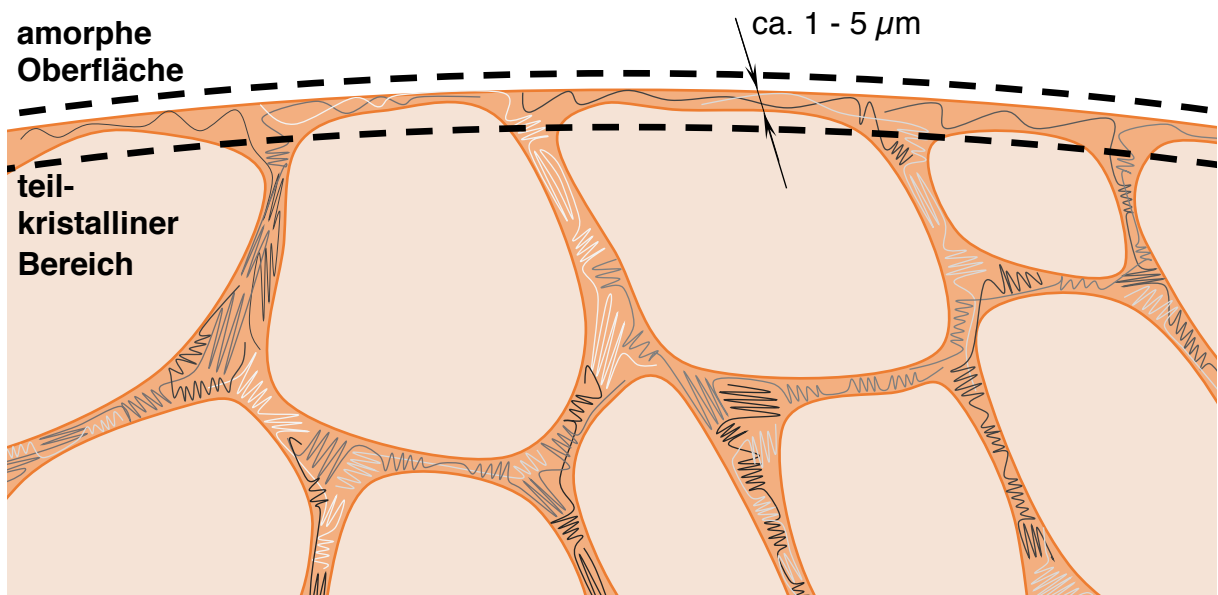


Abbildung 55 Schematische Darstellung der in der Hypothese beschriebenen amorphen Bereiche an der Schaumperlenoberfläche und den teilkristallinen Bereichen darunter.

Der Nachweis der tatsächlichen Verteilung ist jedoch nicht trivial. Bei den durchgeführten, typischen Messungen zur Aufklärung der Kristallinität (DSC: siehe Abbildung 49 und Abbildung 53, WAXS: siehe Anhang 6) ergibt sich ein Bild der gesamten Schaumperle. Da der erwartete Effekt nur in einer sehr dünnen Schicht an der Oberfläche erwartet wird, würde er mit den etablierten und in dieser Arbeit durchgeführten Messmethoden durch den volumemäßig wesentlich größeren inneren Teil mit der erwarteten hohen Kristallinität überlagert.

Interessante DSC-Untersuchungen der Randbereiche von Schaumperlen aus der in dieser Arbeit als Standard-Rezeptur etablierten Zusammensetzung (PBT Pocan[®] 1300 + 1 Gew. % KV, 2 Gew. % CO₂) wurden von Kuhnigk durchgeführt und in einer gemeinsamen Publikation

[252] veröffentlicht. Dabei wurden dünne Schichten aus der Oberfläche der Schaumperlen präpariert und mittels spezieller DSC-Methoden charakterisiert. Ein Fokus wurde auf den Umstand gelenkt, dass die beobachteten geringen Kaltkristallisationseffekte einen Überlapp mit dem Konsolidierbereich aufweisen (vgl. Abbildung 49). Es konnten in dieser Arbeit nur geringfügige Unterschiede im thermischen Verhalten von Kernbereich und der Randschicht nachgewiesen werden. Das modifizierte PBT zeigt tendenziell niedrigere Kristallinitäten und (Re-) Kristallisationsraten, wodurch eine Interdiffusion während des Konsolidierprozesses begünstigt werden könnte. Es kann aber mit dieser Methode ebenfalls nicht abschließend ausgeschlossen werden, dass eine überwiegend amorphe Oberfläche vorliegt, da auch hier ein zur unmittelbaren Oberfläche (also die Haut der Perle) relativ breiter Randbereich (im größeren Mikrometer- bzw. Millimeterbereich) untersucht wurde.

Dass die Formteilkonsolidierung mit den KV-modifizierten Proben besser funktioniert als für das reine PBT lässt sich auf die unterschiedliche Kristallisationsfähigkeit mit und ohne KV zurückführen. Eine plausible Erklärung ist, dass die durch die Modifikation längeren und verzweigten Ketten weniger mobil sind und dadurch gehindert sind, geordnete Strukturen auszubilden. Das reine (d. h. unmodifizierte) Material hingegen hat kürzere und lineare Ketten und würde somit eher geordnete Strukturen ausbilden können. [170] Während des Abschreckens ist es also denkbar – unabhängig von den durch die Expansion im Inneren der Perle ausgelösten (dehninduzierten) Kristallisationsvorgängen – dass an der Außenhaut der Schaumperlen aus reinem PBT die Kristallisation eher stattfinden kann als bei den KV modifizierten. Der amorphe Anteil auf der Außenhaut wäre somit bei den Schaumperlen aus dem reinen PBT geringer als bei den Perlen aus dem modifizierten Material und würde zur gezeigten schlechteren Interdiffusion (siehe Abbildung 50) führen.

Von Schweißverbindungen lassen sich noch mögliche Mechanismen in der Grenzfläche abstrahieren. So wäre es bei der Formteilkonsolidierung möglich, dass gemäß der Diffusionstheorie [253] lediglich die amorphen Teile über die Grenzfläche hinweg diffundieren und Verschlaufungen entstehen, die letztlich die Haftung der einzelnen Schaumperlen bedingen. Es ist aber auch denkbar, dass es nach erfolgter Interdiffusion durch (Ko- / Re-) Kristallisation zur Ausbildung von Mischkristallen über die Grenzflächen hinweg kommt (sog. Mischkristall-Hypothese). [254]

Um noch fundiertere Aussagen zur Beurteilung der Hypothese treffen zu können, wären weitere sehr aufwendige Messmethoden nötig. Möglicherweise könnten oberflächensensitive Röntgen-Methoden oder AFM-Messungen Erklärungen liefern. Mit AFM könnten gegebenenfalls, wie schon für EPP von Gensel et al. [30] beschrieben, kristalline und amorphe Bereiche anhand unterschiedlicher Moduli voneinander unterschieden werden.

Zwischenzusammenfassung:

Erstmals konnten Formteile aus E-PBT mit hohen Dampfdrücken zwischen 13 und 17 bar hergestellt werden. Die Konsolidierung der Schaumperlen aus dem reinen Material führte zu Platten mit zerstörter Zellstruktur und schwacher Anbindung der Perlen untereinander. Die Platten aus chemisch modifizierten Material hingegen lassen die ursprüngliche Zellmorphologie erkennen und die Perlen haften besser aneinander. Das Optimum hinsichtlich einer niedrigen Formteildichte, Oberflächengüte und Interdiffusion liegt bei 1 Gew. %.

Es wurden zwei Hypothesen zu den möglicherweise ablaufenden Mechanismen aufgestellt und hinsichtlich ihrer Plausibilität beurteilt.

- Die ablaufenden Vorgänge von Hypothese I werden von reaktiven Epoxidgruppen und funktionellen Endgruppen des PBT an der Oberfläche bestimmt. Es wird nun angenommen, dass damit eine Restreaktivität vorliegt und dass durch die Zuführung von thermischer Energie beim Bedampfen weitere kovalente Bindungen über die Grenzflächen zweier benachbarter Schaumperlen hinweg gebildet werden können.
- Hypothese II geht von der Bildung einer sehr dünnen amorphen Schicht an der unmittelbaren Oberfläche der Schaumperlen infolge des Abschreckens der sich ausdehnenden Polymerschmelze im UWG-Prozess aus. Wobei durch die Zugabe des KV zusätzlich die Fähigkeit zum Kristallisieren (v. a. durch sterische Hinderung) verringert wird, sodass der amorphe Anteil auf der Außenhaut für KV-modifizierte Perlen höher wäre als bei den nicht modifizierten Perlen. Die Interdiffusion durch diese amorphen Bereiche könnte unterhalb der Schmelztemperatur stattfinden.
- Beide Hypothesen schließen sich gegenseitig nicht aus; d. h. beide könnten gleichzeitig zutreffen.
- Beide Hypothesen sind nur mit weiteren, sehr aufwendigen Messungen zu falsifizieren.

6.4 Formteileigenschaften

Die nachstehend vorgestellten Eigenschaften wurden – sofern nicht anders angegeben – an Formteilen ermittelt, die aus Schaumperlen mit 1 Gew. % KV konsolidiert wurden. Als Referenz dienten Partikelschäume aus einem kommerziellen Referenzmaterial (Neopolen[®], BASF SE) mit ähnlichen Dichten.

6.4.1 Mechanische und thermo-mechanische Charakterisierung

Zugversuche

In Abbildung 56 ist das Spannungs-Dehnungs-Diagramm für die Zugversuche an E-PBT und EPP mit ähnlicher Dichte (ca. 190 kg/m³) dargestellt.

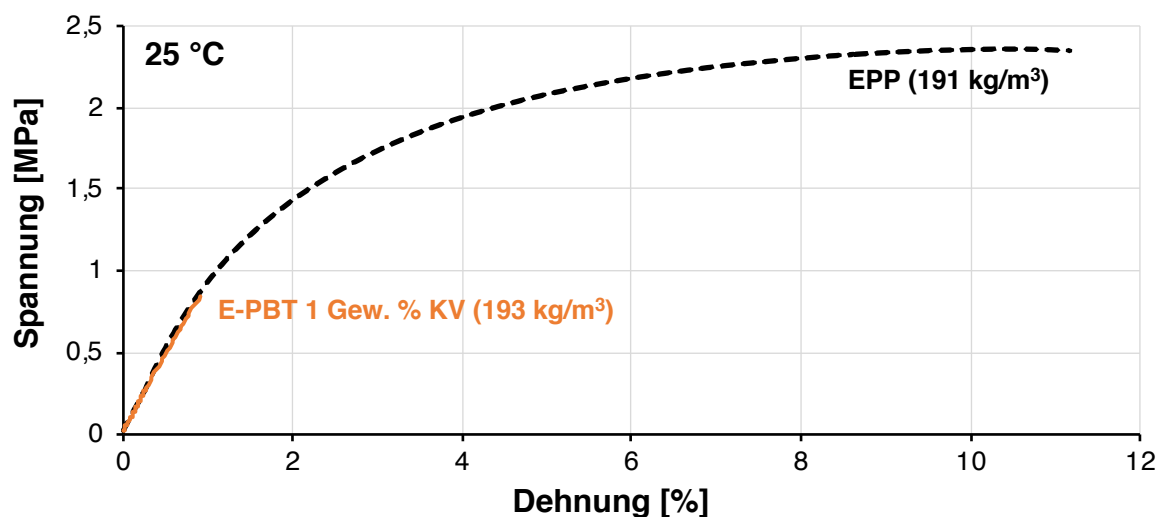


Abbildung 56 Spannungs-Dehnungs-Diagramm von E-PBT und EPP im Vergleich. [255]

Auffallend ist, dass sich die EPP-Probe deutlich besser verstrecken lässt als das E-PBT. E-PBT weist mit etwa 1 % Bruchdehnung ein eher sprödes Verhalten auf, während das EPP sich mit einer Bruchdehnung von über 11 % sehr viel zäher verhält. Die im Zugversuch durch Verformung aufgenommene Energie ist folglich für das EPP höher. Dieses Verhalten der geschäumten und konsolidierten Probekörper ist nicht weiter verwunderlich, da die kompakten Materialien sich ähnlich verhalten. Für (ungefülltes) PP sind sehr hohe Verstreckbarkeiten oberhalb von T_g (d. h. bei Raumtemperatur) bekannt [256,257]; es gilt somit als sehr zäh. Es ist zu erwarten, dass die Zähigkeit bei höheren Temperaturen für E-PBT ebenfalls zunehmen würde. Beide Formteile weisen bei Raumtemperatur einen ähnlichen Modul auf.

Die Belastung auf Zug ist für Schäume tendenziell eher untypisch, da diese aufgrund der strukturbedingten guten Dämpfungseigenschaften ihr Potenzial vor allem unter Schub- und

Druckbelastung entfalten. Unter Druckbelastung schließen sich Defekte, wodurch die Spannungskonzentrationen deutlich reduziert werden. Auch wenn Zugversuche von geringerer praktischer Relevanz sind, können bedeutende Rückschlüsse aus den Bruchbildern der Probekörper gezogen werden. Für E-PBT und EPP wurden REM-Aufnahmen der Bruchflächen aus dem Zugversuch in Abbildung 57 gegenübergestellt. Hier sind jeweils repräsentative Bruchflächen aus den Zugversuchen am Formteil zu sehen. Zusätzlich wurden die Bereiche des transbead-Bruchs farblich (orange) abgesetzt.

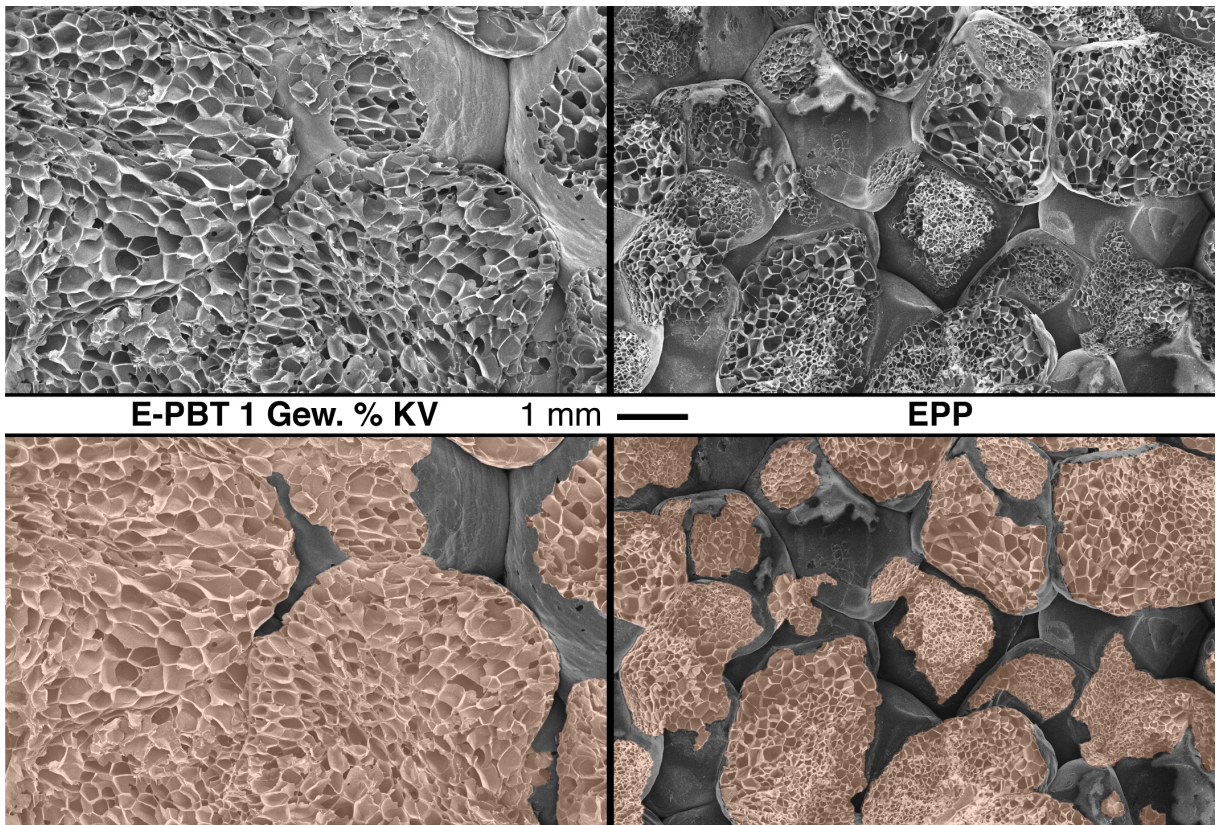


Abbildung 57 REM-Aufnahmen der Bruchfläche nach Zugversuchen an E-PBT mit 1 Gew. % KV (links) und EPP (rechts). Die unteren Abbildungen zeigen in orange die transbead-Bruchflächen. (siehe auch [255])

Für beide Materialien wurden jeweils 3 REM-Bilder quantitativ ausgewertet. So beträgt die Fläche des transbead-Bruchs für EPP 68,3 +/- 5,5 %, für E-PBT sogar 92,2 +/- 4 %. Es überwiegt also sowohl beim EPP als auch beim E-PBT der transbead-Bruch. Dies ist gemäß Literatur [47] ein Zeichen für eine hohe Güte der Interdiffusion. Es kann in Anbetracht des überwiegenden Versagens durch den Partikel davon ausgegangen werden, dass die Bereiche an denen die oberflächliche Interdiffusion stattgefunden hat, nicht die schwächsten Bereiche im Bauteil darstellen.

DMA

Um Aussagen zur thermischen Beständigkeit zu treffen, wurden verschiedene Methoden angewandt. Aus DMA Messungen wurde der Verlauf des komplexen Speichermoduls $|E^*|$ über die Temperatur erhalten. Der Vergleich der Kurvenverläufe von E-PBT Formteilproben in Abhängigkeit von der eingesetzten Kettenverlängererkonzentration ist in Anhang 7 dargestellt. Der tendenzielle Verlauf ist für alle Proben gleich. Ab der T_g von ca. 70 °C ist ein leichter Abnahme von $|E^*|$ zu erkennen. Erst bei Temperaturen über 200 °C ist eine deutlicher Abfall zu erkennen. Die Kurven der Probekörper der Konzentrationen 1 und 2 Gew. % verlaufen etwas unterhalb von 0,5 und 4 Gew. %, was in den unterschiedlichen Dichten der Probekörper (vgl. Abbildung 51) seine naheliegende Ursache hat.

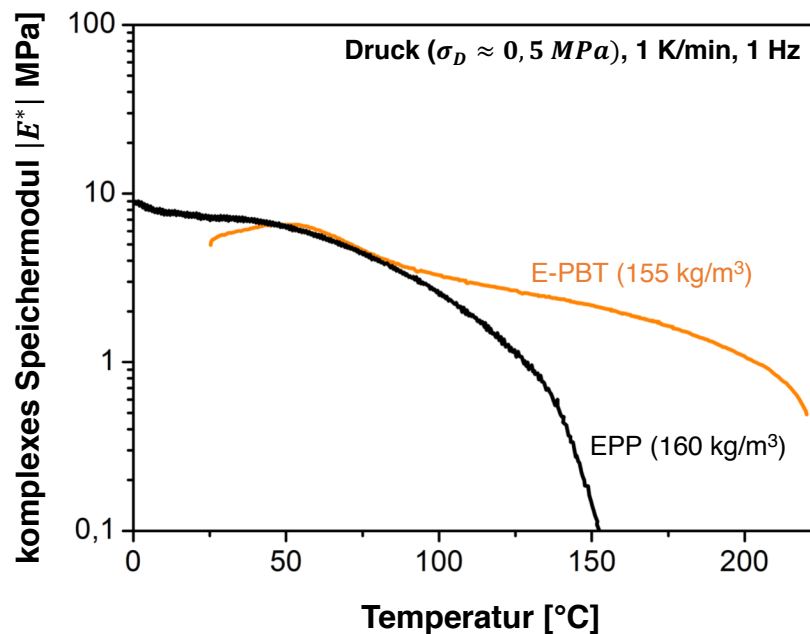


Abbildung 58 DMA-Kurven von E-PBT mit 1 Gew. % KV (155 kg/m^3) und EPP (160 kg/m^3) im Vergleich. [258]

Ein Vergleich der DMA-Kurven von E-PBT (1 Gew. % KV) und EPP im selben Dichtebereich (ca. 160 kg/m^3) und unter gleichen Messbedingungen zeigt die Abbildung 58.

Für E-PBT ist ungefähr bei der T_g (ca. 70 °C) eine leichte Schulter erkennbar. Prinzipiell liegen die Kurven von EPP und E-PBT bis zu 100 °C im gleichen Bereich und es ist eine Abnahme von $|E^*|$ oberhalb der T_g mit steigender Temperatur zu sehen. Jedoch sinkt die Kurve für EPP deutlich stärker ab. Im Bereich um dessen Schmelztemperatur T_m (ca. 150 °C) fällt der komplexe Speichermodul $|E^*|$ von EPP erwartungsgemäß vollständig ab. Aufgrund des höheren Schmelzpunktes fällt die Kurve des E-PBT deutlich flacher ab, und das vollständige

Versagen tritt erst bei über 200 °C auf. Es existiert keine Norm für Schäume anhand derer aus den DMA-Kurven eine Temperatur bzw. ein Temperaturbereich zur Beschreibung der Wärmeformbeständigkeit definiert wird. Dennoch kann anhand der Ergebnisse eine erste Einordnung erfolgen.

HDT in Anlehnung an DIN EN ISO 75

In Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 75 wurden weitere Versuche durchgeführt, um die Wärmeformbeständigkeit zu quantifizieren. Wesentliche Kennwerte aus diesen Messungen sind in Tabelle 9 zusammengefasst; die einzelnen Kurvenverläufe sind zusätzlich in Anhang 8 dargestellt.

Tabelle 9 Übersicht der mittels HDT-Methode vermessenen Proben von EPP (195 kg/m³) und E-PBT (190 bzw. 300 kg/m³).

Material	Dichte [kg/m³]	Kristallinität [%]	HDT [°C] bei 50 K/h	HDT [°C] bei 120 K/h
EPP	195	35	44	47
E-PBT 1 Gew. % KV	190	29	42	43
E-PBT 1 Gew. % KV	300	29	55	56

Es ergeben sich nach dieser Methode unabhängig von der verwendeten Heizrate (50 bzw. 120 K/h) relativ niedrige und nahe beieinanderliegende Temperaturen für die Wärmeformbeständigkeit (HDT). Demnach liegen die HDT (50 K/h) für EPP und E-PBT bei einer Dichte von ca. 190 kg/m³ bei 44 bzw. 42 °C. Eine höhere Dichte bzw. eine höhere Heizrate führt auch zu etwas höheren Messwerten. Es muss jedoch betont werden, dass die Methode eigentlich für kompakte Probekörper ausgelegt ist. Die in der Norm per Definition für die HDT zu erreichende Durchbiegung von 0,34 mm ist für ein zelluläres Material relativ gering. Naheliegend ist daher, dass das Ergebnis dadurch verzerrt wird, dass der Einfluss der Prüflast auf zelluläre Struktur wesentlich größer ist. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass die Kerntemperatur von der Oberflächen- bzw. Medientemperatur aufgrund der relativ hohen Heizraten und der isolierenden Eigenschaften des Schaums abweicht. Die Methode wird daher

tendenziell als ungeeignet für die Beurteilung der Wärmeformbeständigkeit eingestuft und verworfen.

Druckversuch

An den Formteilen wurden verschiedene Druckversuche nach thermischer Auslagerung (Tempern) bzw. unter erhöhter Versuchstemperatur durchgeführt:

- Zum einen wurden Druckversuche nach siebentägiger Auslagerung (ohne Last) bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, wie es bisweilen auch in der Industrie gehandhabt wird.
- Zum anderen wurden klassische Druckversuche bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.

Druckversuche nach thermischer Auslagerung

Die Probekörper wurden für 7 Tage bei verschiedenen Temperaturen (80, 110 und 150 °C) im Ofen nur unter Eigengewicht ausgelagert. Nach der Auslagerung waren bei beiden Materialien keine optischen Veränderungen bemerkbar. Anschließend wurden Druckversuche durchgeführt. Abbildung 59 zeigt die Spannungs-Stauchungs-Kurven für E-PBT und EPP vor und nach der Auslagerung bei 150 °C.

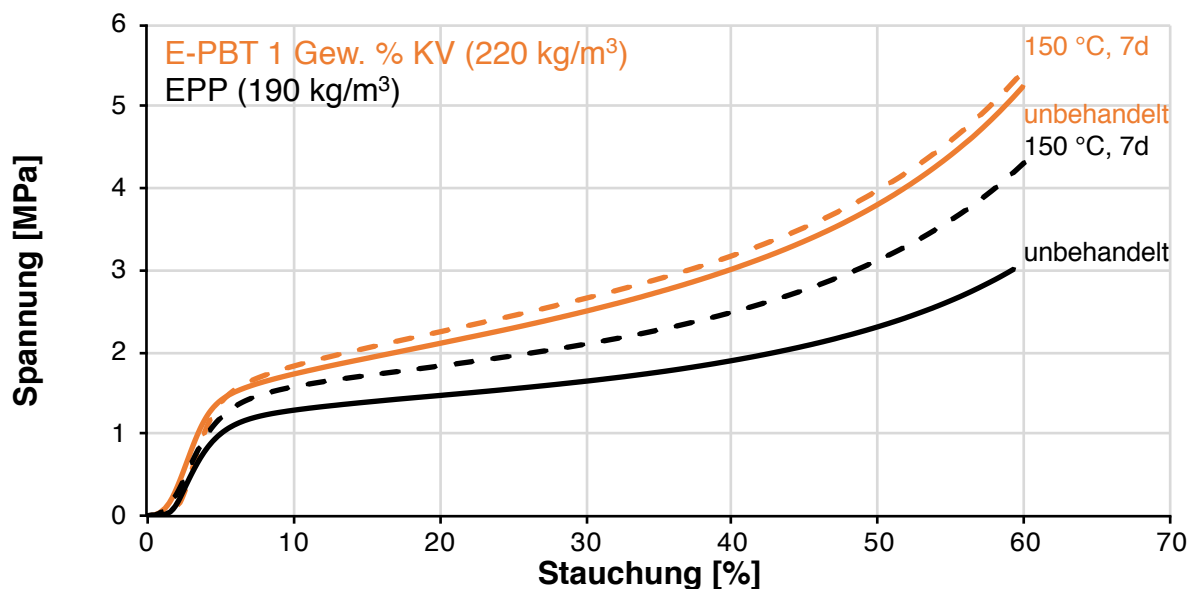


Abbildung 59 Spannungs-Stauchungs-Diagramm von E-PBT und EPP im Druckversuch nach 7-tägiger Auslagerung bei erhöhter Temperatur (150 °C).

Die Verläufe der Spannungs-Stauchungs-Kurven für nicht ausgelagertes E-PBT (Referenz) und den bei unterschiedlichen Temperaturen ausgelagerten Proben liegen, dicht übereinander (vgl. Anhang 9 (7d, 80 °C) und Anhang 10 (7d, 110 °C)). Interessanterweise liegen die Kurven der ausgelagerten Referenzproben aus EPP über der entsprechenden nicht ausgelagerten Referenzprobe. Es lässt sich zunächst schlussfolgern, dass es aufgrund der thermischen Belastung zu keinem signifikanten Verlust der mechanischen Eigenschaften gekommen ist. Im Gegenteil zeigt sich sogar für das EPP eine Zunahme der Druckspannung nach der Auslagerung, welche für alle drei Lagertemperaturen ähnlich hoch ausfällt.

Zusätzlich bestätigen die GPC-Messungen der unbehandelten und der ausgelagerten Proben in Abbildung 60, dass es zu keiner signifikanten Abnahme der Molekularmasse infolge etwaigen thermischen Abbaus gekommen ist. Es ist auch davon auszugehen, dass beide Materialien, die auf kommerziellen Polymeren basieren, eine entsprechende Additivierung mit Antioxidantien haben.

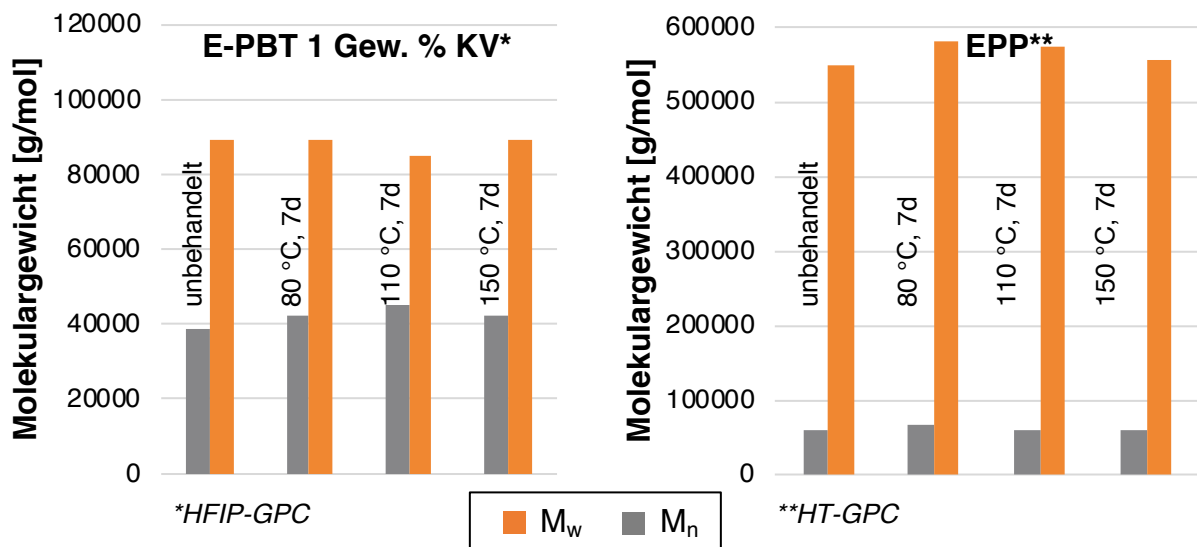


Abbildung 60 GPC Daten der Formteile aus E-PBT mit 1 Gew. % KV und EPP nach 7-tägiger Auslagerung bei unterschiedlichen Temperaturen. (beachte unterschiedliche Achsenskalierung und Messmethoden – Vergleichbarkeit nur innerhalb eines Materials).

Die Zunahme der Druckspannung des EPP könnte seine Ursache in einer Nachkristallisation infolge der Auslagerung bei den höheren Temperaturen haben. Dies wird gestützt durch die in Abbildung 61 gezeigten DSC-Kurven der Formteile vor und nach der Auslagerung. Während es beim E-PBT keine signifikante Veränderung der Kristallinität des Formteils gibt, steigt die Kristallinität im Falle des EPP von anfänglich ca. 31 % für alle ausgelagerten Proben auf

ca. 41 % an. Ähnliche Effekte wurden bereits in der Literatur beschrieben. Demnach wurden für PP bei einer Auslagerung bei Temperaturen oberhalb der T_g signifikante Zunahmen der Kristallinität und der Festigkeit festgestellt [259,260]. Obwohl auch PBT – teilweise sogar sehr deutlich – oberhalb seiner T_g ausgelagert wurde, konnte ein analoges Verhalten hier nicht beobachtet werden. Ursache dafür könnte die durch die chemische Modifikation hervorgerufene Verzweigung sein, welche die Kettenmobilität reduziert und eine Nachkristallisation behindert.

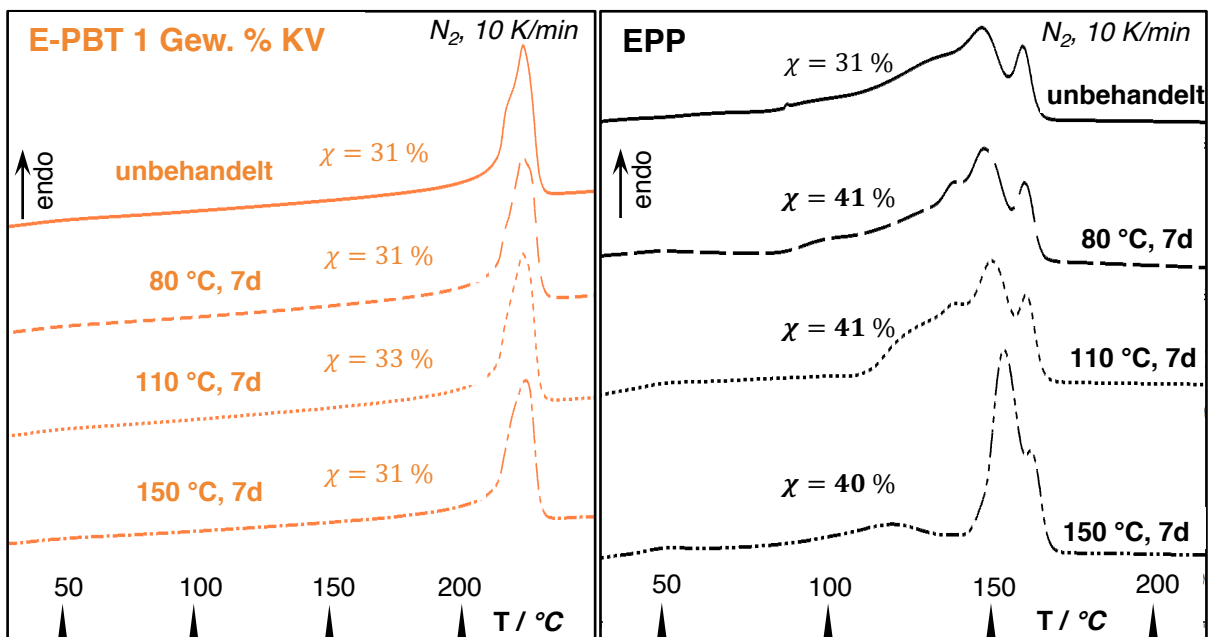


Abbildung 61 DSC-Diagramme (1. Heizen) von Formteilen aus E-PBT mit 1 Gew. % KV und EPP nach 7-tägiger Auslagerung bei unterschiedlichen Temperaturen.

Druckversuche unter Temperatureinfluss

Weit aussagekräftiger als die vorab gezeigten Druckversuche nach thermischer Auslagerung sind die Druckversuche bei verschiedenen Prüftemperaturen.

Die Verläufe der Spannungs-Stauchungs-Kurven sind für EPP und E-PBT bei Temperaturen von 25, 110 und 150 °C in Abbildung 62 zusammengefasst. Wie aus den vorangegangenen Versuchen bereits bekannt, sind beide Materialien bis 150 °C im unbelasteten Zustand dimensionsstabil und E-PBT weist bereits bei Raumtemperatur eine höhere Druckspannung auf.

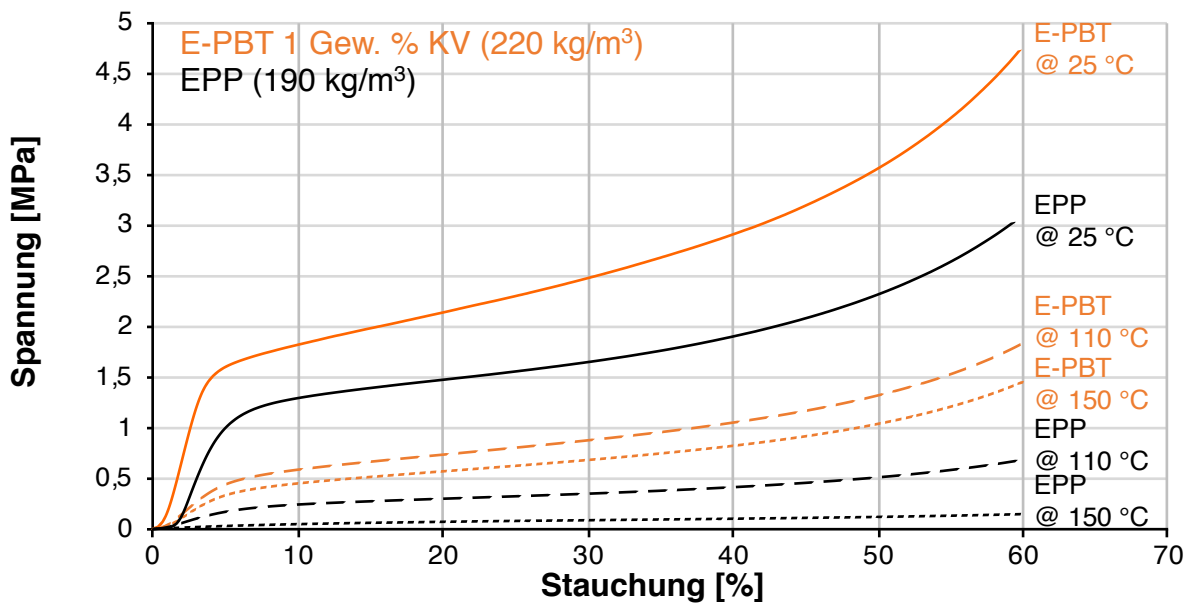


Abbildung 62 Spannungs-Stauchungs-Verläufe von EPP und E-PBT mit 1 Gew. % KV für Druckversuche unter dem Einfluss unterschiedlicher Temperaturen. [255]

Tabelle 10 E-Modul, Spannungswerte und Dichte der Proben aus den Druckversuchen unter Temperatureinfluss (25, 110 und 150 °C).

	T	E_C	σ_{x10}	σ_{x25}	σ_{x50}	σ_M	Dichte
	[°C]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[kg/m ³]
EPP	25	35,5	1,29	1,55	2,31	3,03	188
	110	4,5	0,24	0,32	0,51	0,68	192
	150	0,6	0,05	0,08	0,12	0,15	189
E-PBT	25	55,4	1,82	2,30	3,56	4,76	222
	110	12,2	0,59	0,80	1,32	1,83	220
	150	9,3	0,45	0,62	1,04	1,45	224

Bei beiden Materialien führt die Erhöhung der Versuchstemperatur zu niedriger verlaufenden Kurven und zur Verringerung charakteristischer Kennwerte, wie aus Tabelle 10 zu entnehmen ist. Dies ist nicht weiter überraschend, da die Versuchstemperaturen oberhalb der Glasübergangstemperaturen liegen und mit dem einsetzenden temperaturbedingten Kriechen unter Last gerechnet werden muss. Die Kraftverläufe von EPP liegen bei gleicher Deformation (d. h. Stauchung) stets erheblich niedriger. So liegt die Kurve von EPP bei 110 °C deutlich

unterhalb derer von E-PBT bei 150 °C. Bei 10 % Stauchung und 110 °C ist die Druckspannung des E-PBT mehr als doppelt so hoch wie bei EPP; bei 150 °C neunmal größer.

Die Druckversuche bei 150 °C wurden ebenfalls mit E-PBT unterschiedlicher Dichte (220 bis 310 kg/m³) durchgeführt. Die dazugehörigen Verläufe sind in Abbildung 63 dargestellt. Bei 10 % Stauchung liegen die Druckfestigkeiten relativ nahe beieinander und betragen 0,44 bis 0,68 MPa. Größere Unterschiede lassen sich erst bei höherer Stauchung (60 %) erkennen. Hier zeigt sich, dass je höher die Dichte ist, desto höher fällt auch die Druckspannung aus. Die Druckspannung von E-PBT, mit einer Dichte von 220 kg/m³ steigt zwischen 10 und 60 % Stauchung um einen Faktor von 3 von 0,44 MPa auf 1,4 MPa; die der Probe von E-PBT mit Dichte 310 kg/m³ um einen Faktor von 5 von 0,68 MPa auf 3,57 MPa. Die zugehörigen charakteristischen Werte der Druckversuche von E-PBT mit unterschiedlicher Dichte bei 150 °C sind tabellarisch in Anhang 11 zusammengefasst.

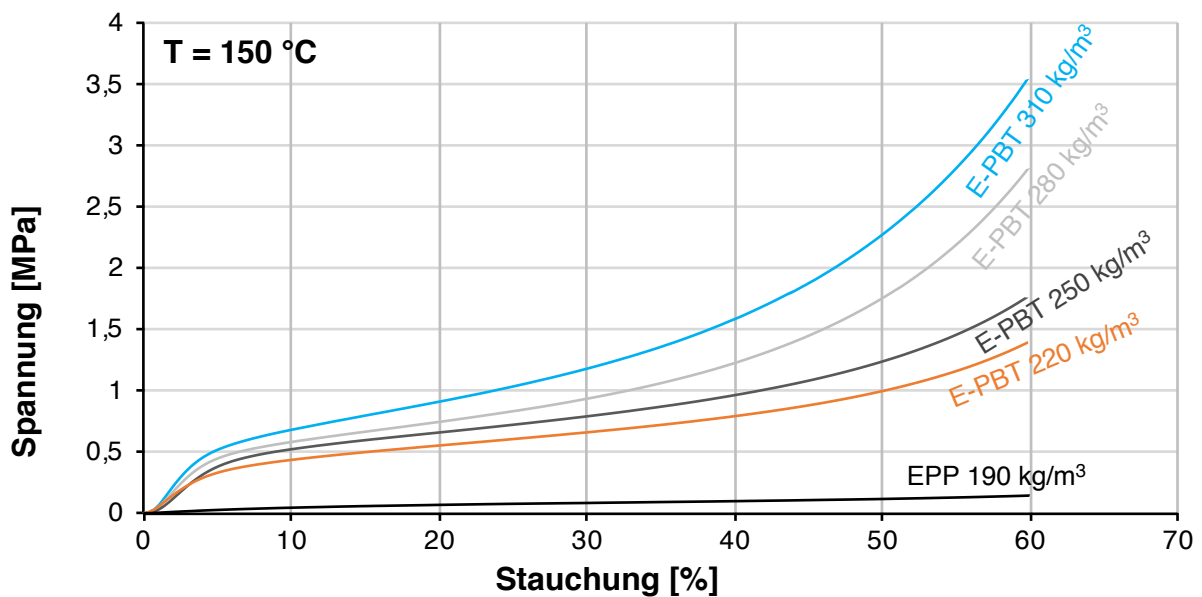


Abbildung 63 Spannungs-Stauchungs-Verläufe für E-PBT mit 1 Gew. % KV für unterschiedliche Dichten bei 150 °C im Druckversuch.

Kriechversuch mit Temperaturstufen

Gemäß des in [233] beschriebenen Ansatzes zur Bestimmung einer relativen Wärmeformbeständigkeit wurden an E-PBT und EPP mit ähnlichen Dichten stetige Kriechversuche bei steigenden Temperaturstufen durchgeführt. Die Prüflast ergibt sich aus einem vorab durchgeführten statischen Druckversuch (nach DIN 844) und ist relativ zu einem Zehntel der bei 10 % Kompression aufgebrachten Kraft. Das bedeutet in diesem Fall, dass EPP

(210 kg/m³) mit 130 N und E-PBT (220 kg/m³) mit 250 N im Kriechversuch bei unterschiedlichen Temperaturstufen belastet wurden. Die zugehörigen Kurvenverläufe sind in Abbildung 64 dargestellt. Als Prüfkriterium dient die Temperatur bei der mit der Prüflast eine relative Kompression von 10 % erreicht wird. Die Wärmeformbeständigkeit T_{HS} wurde für EPP mit 107 °C bestimmt. Die von E-PBT liegt erwartungsgemäß deutlich höher; bei 186 °C.

Zwei Aspekte erscheinen an diesem Ansatz gegenüber den im Stand der Technik vorgestellten Techniken zur Ermittlung der Wärmeformbeständigkeit als vorteilhaft:

- i) Die Temperierung erfolgt stufenweise, nicht mit einer konstanten Heizrate, sodass sich innerhalb der Probe ein Temperaturgleichgewicht einstellen kann. Die Vermeidung bzw. Reduktion eines sich sonst ausbildenden Temperaturgradienten ist insbesondere bei Druckversuchen wichtig, da hier die relevante Verformung – anders als bei Torsions- oder Biegeversuchen – nicht nur in den Randbereichen, sondern im gesamten Volumen stattfindet.
- ii) Die aufgebrachte Last ist spezifisch auf die Probe abgestimmt. Sie wird so gering gewählt, dass es zunächst zu keiner irreversiblen Verformung in der Probe kommt. Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Kollapsspannung zu niedrigeren Werten, bis die als Testkriterium definierte relative Verformung (10 %) erreicht wird. Letztlich kann damit der Einfluss der mechanischen Last auf das Versagen minimiert und die der thermischen Last maximiert werden.

Idealerweise ermöglicht der Ansatz so den Vergleich von Proben aus unterschiedlichen Materialien und / oder mit variierenden Dichten [233]. Es sind weitere Validierungen zur Brauchbarkeit des Ansatzes nötig. Bisher wurde er nur für Proben von thermoplastischen Schäumen im Dichtebereich von 30 - 220 kg/m³ genutzt. Ob damit Aussagen zum Verhalten von höherdichten Schäumen und / oder solchen aus flexiblen Materialien (TPU, Weich-PUR u. ä.) getroffen werden können, muss noch geklärt werden. Die langen Temperierzeiten zur Erreichung des thermischen Gleichgewichtes in der Probe sind als nachteilig einzustufen, da so Versuchszeiten von mehreren Stunden resultieren können. Eine Optimierung des Versuchsaufbaus (z. B. in Form einer Verkleinerung der Messkammer) könnten Abhilfe schaffen.

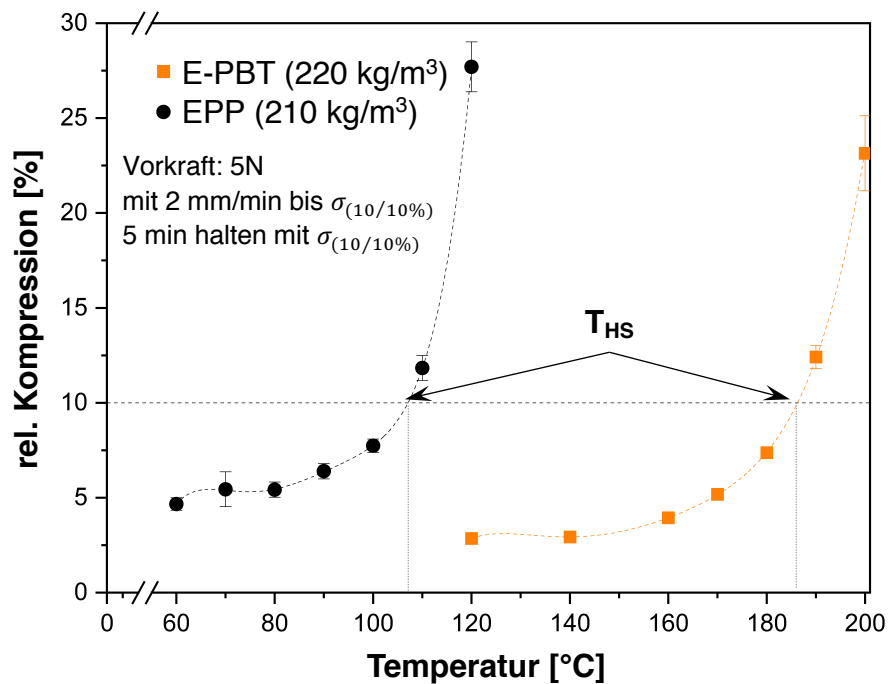


Abbildung 64 Kurvenverläufe von E-PBT mit 1 Gew. % KV (210 kg/m³) und EPP (220 kg/m³) zur Bestimmung der relativen Temperaturbeständigkeit T_{HS} mittels Kriechversuchs mit Temperaturstufen. [233]

Zwischenzusammenfassung:

- Die Bruchflächen von E-PBT nach Zugversuchen zeigen überwiegenden transbead-Brüche. Das lässt den Schluss zu, dass die Ketteninterdiffusion während des Konsolidierprozesses zu sehr starken (physikalischen) Bindungen der einzelnen Schaumperlen untereinander führt.
- E-PBT ist dimensionsstabil bis mindestens 150 °C und zeigt auch nach längerer Auslagerung bei erhöhten Temperaturen keinen Molekularmassenabbau.
- Die Druckfestigkeit von E-PBT sinkt mit steigender Temperatur; ist allerdings stets deutlich höher als die von EPP.
- Mit einem neuen Ansatz [233] konnte eine relative Wärmeformbeständigkeit T_{HS} für E-PBT mit 186 °C bestimmt werden (vgl. 107 °C für EPP).

6.4.2 Potenzialbeurteilung

Sandwichstrukturen bestehen aus einem Lagenaufbau mit einem schubsteifen Kernmaterial, das ein niedriges Raumgewicht aufweist und Deckschichten mit hoher Steifigkeit [261,262]. Vorteil dieser Sandwichstrukturen ist eine hohe Biegesteifigkeit bei gleichzeitig niedrigem Gewicht. Die Schubeigenschaften des Kernwerkstoffes sind für Sandwichstrukturen von großer Bedeutung. Allerdings erweist sich die Probenpräparation für Scherversuche als nicht trivial. Wie auch in [4,255] gezeigt, kommt es im Scherversuch teilweise zum Versagen der Klebeverbindung zwischen Schaumkern und Probenhalter, weswegen an dieser Stelle keine verlässlichen Aussagen zum Verhalten unter Schubbelastung gezeigt werden können.

Voraussetzung für eine Anwendung als Kernmaterial für ein Sandwich ist eine gute Verbindung mit den Deckschichten. Diese wird häufig mit Pressverfahren (mit und ohne Adhäsiv-Schichten) unter Druck und Temperatur erreicht. Es soll gezeigt werden, dass sich E-PBT aufgrund seiner hohen Druckfestigkeit und Temperaturbeständigkeit zur Herstellung von Sandwichstrukturen in Pressverfahren eignet. Wobei sich – um Beschädigungen des Schaumkerns zu vermeiden – aufgrund der thermoplastischen Matrix schmale Prozessfenster ergeben [263].

Duroplastische Deckschichten

Für die Deckschichten werden Lamine aus epoxidbasierte Prepreg-Versuchsmaterialien der Firma Isola GmbH (Düren, Deutschland) mit (i) Glasfasern (GF; Dicke ca. 0,1 mm) bzw. (ii) Kohlefasern (CF; Dicke ca. 0,1 mm) verwendet. Die Deckschichten bestanden aus jeweils zwei unidirektionalen Prepreglagen, die in einem 90° Versatz aufeinander gelegt wurden. Als Kernmaterial werden 1 cm dicke Zuschnitte aus E-PBT Platten (1 Gew. % KV, 230 kg/m³) verwendet. Die Prepregs werden jeweils in zwei Schichten ober- und unterhalb des Schaumkerns gelegt, sodass die darin enthaltenen Glasfasern im 90° Winkel zueinander liegen und in eine beheizte Presse der Firma Dr. Collin Lab & Pilot Solution GmbH (Maitenbeith, Deutschland) gelegt. Das GF-Material weist eine langsamere Vernetzungsreaktion auf. Die Sandwichstruktur wird bei 180 °C für 2 h bei einer Kraft von 1 kN ohne Distanzleisten verpresst. Die CF-Prepregs vernetzen deutlich schneller. Hier erfolgt die Konsolidierung bei 160 °C und 1 kN Presskraft in 60 s. In beiden Fällen konnte ein fester Verbund von Deckschicht und Schaumkern erreicht werden. Der Schaumkern hielt dabei sowohl der einwirkenden Temperatur- als auch der Druckbelastung stand. So war keine Änderungen der Dimensionen erkennbar.

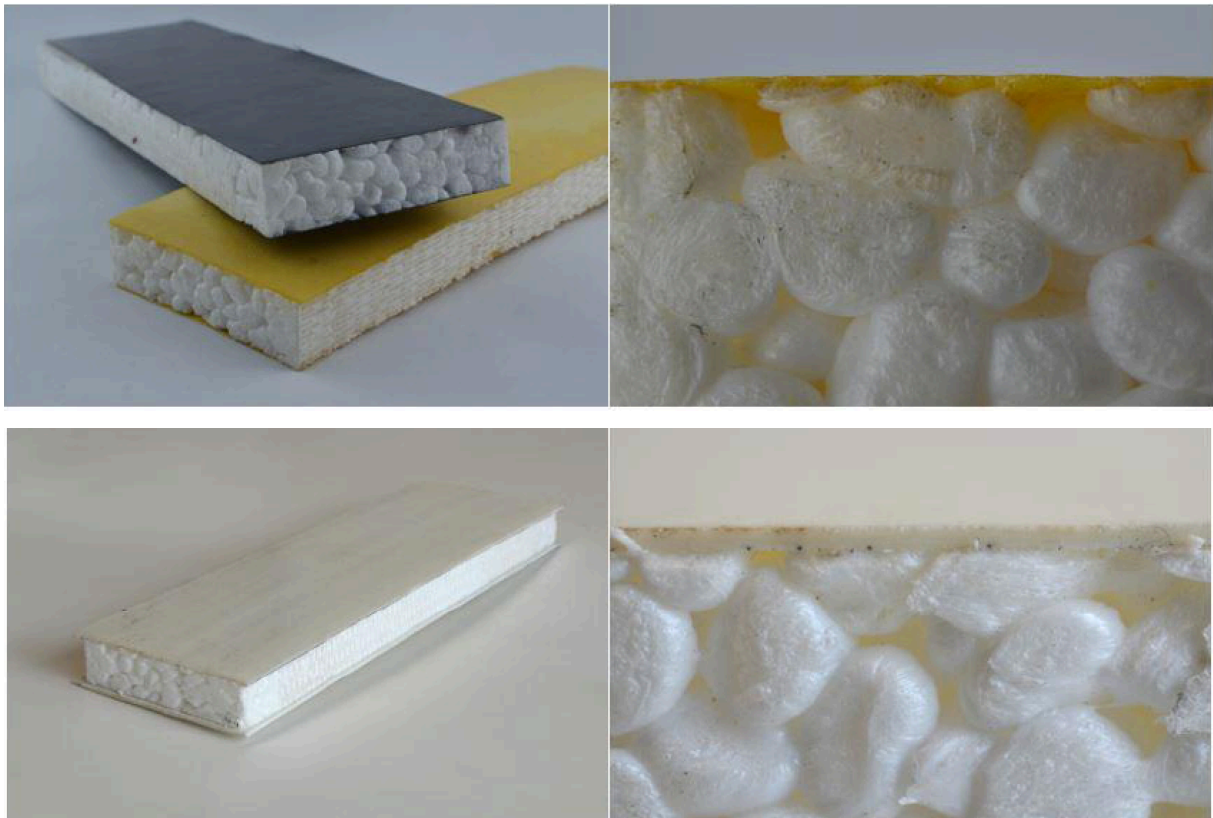


Abbildung 65 Unter Druck- und Temperatureinwirkung hergestellte Sandwich-Demonstratoren. Oben) mit duroplastischen Deckschichten. Unten) mit thermoplastischen Deckschichten aus PBT.

Thermoplastische Deckschichten

Des Weiteren wird mit GF-verstärkten PBT-basierten Deckschichten ein thermoplastisches Sandwich hergestellt. Dazu werden 4 Schichten eines unidirektional GF-verstärkten PBT-Organotapes (Dicke ca. 0,4 mm) in einer 0/90/90/0 Anordnung gelegt und bei 230 °C für 600 s bei 70 kN verpresst. Zwischen zwei auf diese Weise vorbereiteten Deckschichten wird ein 1 cm dicker Kern aus E-PBT platziert. Dieser Aufbau wird in einer Doppelbandpresse KFK-E 1700 der Maschinenfabrik Herbert Meyer GmbH (Roetz, Deutschland) gelegt und durchläuft die ca. 3 m lange Anlage mit einer Geschwindigkeit von 1 m/min bei 230 bis 240 °C und 1 N/cm² Anpresskraft. Dabei werden die äußeren Schichten aufgeschmolzen und bilden eine materialschlüssige Verbindung mit dem geschäumten Kern, welcher selbst aber der hohen Temperatur (oberhalb T_m) und Druck aufgrund der nur kurzzeitigen Exposition standhalten kann, sodass am fertigen Bauteil keine Änderungen der Dimensionen feststellbar sind.

Wie in Abbildung 65 dargestellt, eignet sich E-PBT als Kernmaterial, da es sich unter Druck- und Temperatureinwirkung erfolgreich zu Sandwichstrukturen konsolidieren lässt. Dies ist interessant unter anderem für Anwendungen im Transportbereich (z. B. Panele und Sekundärstrukturen). Weitere Aufmerksamkeit müsste in diesem Zusammenhang der mechanischen Charakterisierung (insbesondere Schubeigenschaften) und der Herstellung komplexerer Profile gewidmet werden.

Brandverhalten

In Cone-Kalorimeter Untersuchungen wurde das Brandverhalten von E-PBT Formteilen untersucht und mit dem von EPP verglichen. Die Ergebnisse zweier repräsentativer Kurven sind in Abbildung 66 zu sehen.

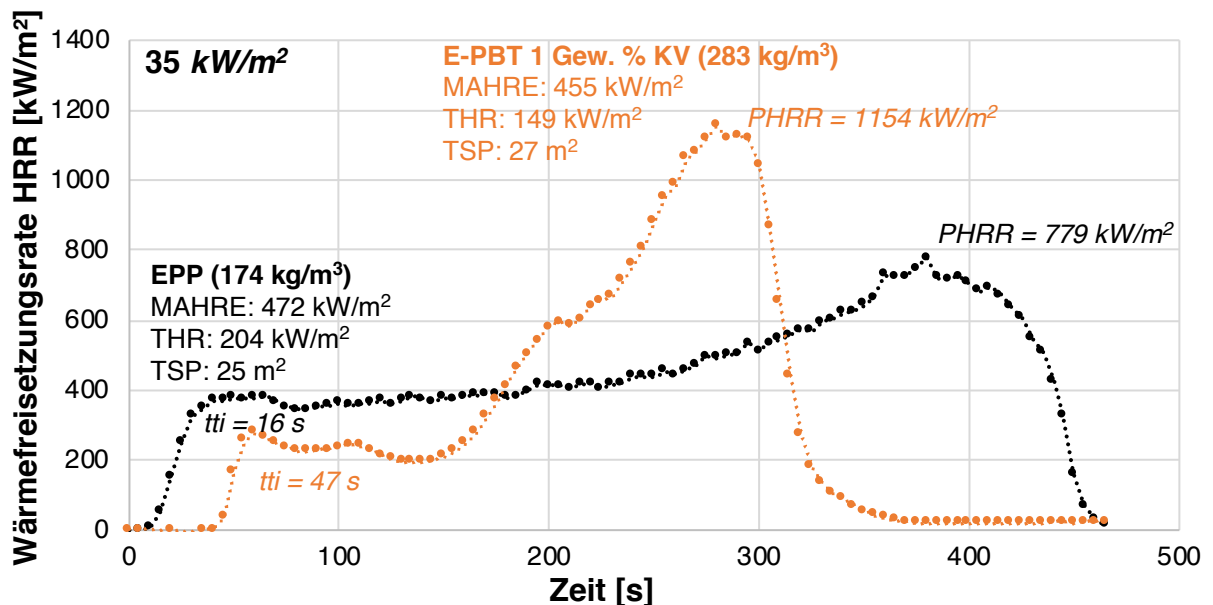


Abbildung 66 Ergebnisse der Cone-Kalorimeter Untersuchung von E-PBT mit 1 Gew. % KV und EPP-Formteilen. [255]

Sowohl E-PBT (283 kg/m^3) als auch EPP (174 kg/m^3) verbrennen rückstandsfrei. Trotz der geringeren Masse setzt EPP bei der Verbrennung mehr Energie frei als das E-PBT, erkennbar an der größeren Fläche unter der Messkurve. So beträgt die Gesamtwärmefreisetzung THR (total heat release) für EPP 204 kW/m^2 gegenüber 149 kW/m^2 beim E-PBT. Das Maximum der Wärmefreisetzung PHRR ist für das E-PBT höher als beim EPP. Nach Schartel [236] entspricht der Kurvenverlauf des EPP einem thermisch dickem Material (engl. thermally thick, non-charring) und der von E-PBT einem thermisch mitteldickem Material (engl. thermally intermediate thick, non-charring). Der Umstand, dass im E-PBT (Teil-) Vernetzungen durch

die chemische Modifikation mit dem Kettenverlängerer vorliegen, könnte ursächlich für das geringfügig bessere Brandverhalten gegenüber EPP sein. Schließlich muss mehr Energie aufgebracht werden, um die Vernetzungspunkte zu öffnen. Als vorteilhaft für eine Anwendung von E-PBT ist insbesondere die mit 47 Sekunden fast dreimal längere Entzündungszeit.

Die Anwendung von Flammschutzmitteln wäre für bestimmte Anwendungen, etwa im Bereich Schienen- oder Flugverkehr nötig. Erkenntnisse zu einem wirksamen und halogenfreien Flammschutz von PBT wurden unter anderem in der Dissertation von Köppl [109] gezeigt.

Zwischenzusammenfassung:

- Es ist möglich unter hohen Temperaturen und / oder höheren Drücken aus E-PBT-Formteilen Sandwich-Strukturen mit (i) duromeren oder (ii) thermoplastischen Deckschichten zu verpressen.
- E-PBT weist leichte Vorteile gegenüber dem EPP im Brandversuch auf. Es zeigte sich eine dreifach längere Zeit bis zur Entzündung im Vergleich mit der kommerziellen Referenz aus EPP.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit gehen in vielen Aspekten über den in der Literatur beschriebenen Entwicklungsstand von PBT-Partikelschäumen hinaus und ergänzen diesen um einige technische wie auch wissenschaftliche Erkenntnisse. Die Arbeit von Köppl et al. [1] kann als Ausgangspunkt betrachtet werden, da hier erstmals die Herstellung von Schaumperlen aus Polybutylenterephthalat wissenschaftlich beschrieben wurde.

Essentieller Bestandteil der vorliegenden Arbeit ist die (Schmelze-) Modifikation des PBTs mit Hilfe eines reaktiven epoxidbasierten Oligomers – dem kommerziellen Kettenverlängerer Joncryl® ADR 4468 (BASF SE). Gemäß dem ersten wissenschaftlichen Ziel konnte durch systematische rheologische Untersuchungen ein tieferes Verständnis für die dadurch ausgelösten Veränderungen erarbeitet werden. Die chemische Modifikation in der Schmelze selbst kann als sehr komplex angesehen werden. Es kommt im Extrusionsprozess, abhängig von der verwendeten Konzentration, zu einem Überwiegen von Aufbauvorgängen. Dies hat zur Folge, dass einerseits die Molekularmasse zunimmt und andererseits eine nicht lineare Kettentopologie (Verzweigung) erzeugt wird. Jedoch konnte identifiziert werden, dass es bei sehr hohen Kettenverlängererkonzentration vermutlich zu einem scherinduziertem Abbau kommt.

Insbesondere das rheologische Verhalten wird durch die chemische Modifikation unmittelbar beeinflusst. Eine Zunahme der Scher- und Dehnviskosität konnte in der Folge der chemischen Modifikation nachgewiesen werden. Ebenso konnte die Schmelzefestigkeit signifikant erhöht werden. Außerdem wurde ein dehnverfestigendes Verhalten infolge einer erhöhten Verschlaufbarkeit der verlängerten und verzweigten Ketten beobachtet. Dies führt zu einer gesteigerten Expansionsfähigkeit. Das erste technische Teilziel konnte dadurch erfüllt werden, dass Schaumperlen mit einer Dichte von 180 kg/m^3 aus der Standardrezeptur hergestellt werden konnten; mit weiteren Prozessanpassungen konnte die Dichte sogar auf unter 100 kg/m^3 reduziert werden. Außerdem weisen die Schaumperlen des modifizierten PBTs ebenfalls homogenere und feinere Zellstrukturen ($< 200 \text{ }\mu\text{m}$) auf. Interessanterweise konnte ein Optimum hinsichtlich der eingesetzten Kettenverlängererkonzentration auf das Expansionsverhalten und die Schaummorphologie identifiziert werden. Dieses liegt bei 1 Gew. % Kettenverlängerer.

Das zweite Teilziel – die Konsolidierung der Schaumperlen zum Formteil – konnte ebenfalls erfüllt werden. Dafür sind vergleichsweise hohe Dampfdrücke von 13 bis 17 bar notwendig. Ein ausreichend breites Prozessfenster konnte dabei nur für das mit Kettenverlängerer modifizierte Material gefunden werden. Es konnten Formteile mit Dichten um 150 kg/m^3 hergestellt werden. Bei den Formteilen zeigte sich, dass die Konzentration von 1 Gew. % Kettenverlängerer ebenfalls das Optimum bei der Oberflächengüte darstellt.

Die bei den etablierten Partikelschäumen während der Formteilkonsolidierung bekannten Mechanismen scheinen für das E-PBT keine vollständige Gültigkeit zu besitzen, da die Schaumperlen weder vollständig amorph sind (vgl. EPS) noch einen Doppelschmelzpeak aufweisen (vgl. EPP). Eine hinreichend gute Interdiffusion der Makromoleküle konnte dennoch anhand von einem überwiegenden transbead-Versagen im Zugversuch nachgewiesen werden. Es wurden gemäß dem zweiten wissenschaftlichen Ziel zwei Hypothesen aufgestellt, wonach:

- (i) in den Perlen verbliebener unreaktierter Kettenverlängerer durch die Bedampfung aktiviert werden könnte und kovalenten Bindungen über die Partikelgrenzen hinweg ausbildet; und / oder
- (ii) dass es durch das Auftreffen der heißen expandierenden Schmelze auf den Wasserstrom in der UWG aufgrund des plötzlichen Abschreckens (sog. Quenchen) oberflächlich zur Ausbildung einer sehr dünnen amorphen Schicht kommt, in der die Polymerketten, auch unterhalb der eigentlichen Schmelztemperatur durch den Wasserdampf angeregt, über die Partikelgrenzen hinweg interdiffundieren könnten.

Es wurden zahlreiche Charakterisierungen an den E-PBT Formteilen und EPP (als Referenz) vorgenommen. Dabei konnten vergleichbare mechanische Kennwerte wie für EPP im Druckversuch (Druckspannung) nachgewiesen werden. Bei Exposition von Temperaturen bis 150 °C konnten sogar höhere Druckspannungen als für EPP gemessen werden. Ein eigens entwickelter Ansatz mit einem Kriechversuch mit Temperaturstufen lieferte eine relative Wärmeformbeständigkeit T_{HS} von 186 °C (vgl. EPP: 107 °C). Womit auch die Teilziele 3 und 4 erfüllt wurden.

In Prinzip-Versuchen konnte aufgrund der guten Druckbeständigkeit auch bei höheren Temperaturen gezeigt werden, dass sich das E-PBT in Pressverfahren zu Sandwichstrukturen mit duroplastischen oder thermoplastischen Deckschichten verarbeiten lässt. In Brandtests fiel eine im Vergleich zum EPP deutlich längere Entzündungszeit auf. Das fünfte Teilziel konnte

somit erfüllt werden, da letztlich das Potenzial des Materials für Prozesse und Anwendungen, die hohe Temperaturen und / oder hohe Drücke beinhalten, aufgezeigt wurde.

7.2 Ausblick

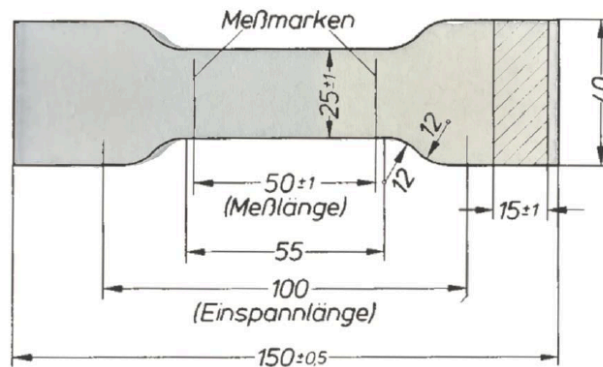
Nachdem in dieser Arbeit vor allem das Hauptaugenmerk auf der wissenschaftlichen Beschreibung der Prozess- und Materialoptimierung lag, wäre es interessant in zukünftigen Studien das Verständnis der Oberflächenbeschaffenheit (speziell das Kristallisationsverhalten) tiefer zu betrachten. Die in dieser Arbeit aufgestellten Hypothesen stellen demnach einen Ansatz für weitere Untersuchungen dar, um belastbare Aussagen zur Konsolidierbarkeit zu bekommen.

Bei der Erstellung dieser Arbeit ist erkennbar geworden, dass der Begriff Wärmeformbeständigkeit besonders bei Schäumen sehr weit gefasst ist und dass es eine große Anzahl an Verfahren mit unterschiedlicher Aussagekraft und Reproduzierbarkeit gibt. Der eigens entwickelte Ansatz erscheint zunächst vielversprechend, müsste aber einerseits in Aufbau und Durchführung in Bezug auf die Versuchsdauer optimiert werden und andererseits an noch mehr Schäumen verifiziert werden.

Ein schlüssiges Konzept bezüglich Flammenschutz wäre insbesondere für eine Verwendung im Transportsektor unumgänglich. Das Einbringen von Flammenschutzadditiven würde neue Herausforderungen an die Herstellung der Schaumperlen stellen, da durch Additive erwartungsgemäß die Viskosität beeinträchtigt wird. Wahlweise wäre das Blenden mit intrinsisch-flammgeschützten Polymeren (z. B. PPE) ein unter Umständen lohnender Ansatz. Generell könnten durch das Blenden mit geeigneten Partnern (z. B. PA) das Eigenschaftsprofil vermutlich insbesondere in Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften unter Temperatureinfluss positiv beeinflusst werden; wobei durch das vergleichsweise günstige PBT Kosten gering gehalten werden könnten.

Aber auch das bereits im Prinzip-Versuch gezeigte Konzept von Sandwichstrukturen mit PBT sowohl als Schaum- als auch Deckschichtmaterial (sog. Monomaterialsystem) wäre unter anderem im Hinblick auf die Möglichkeit des Recyclings anwendungstechnisch interessant.

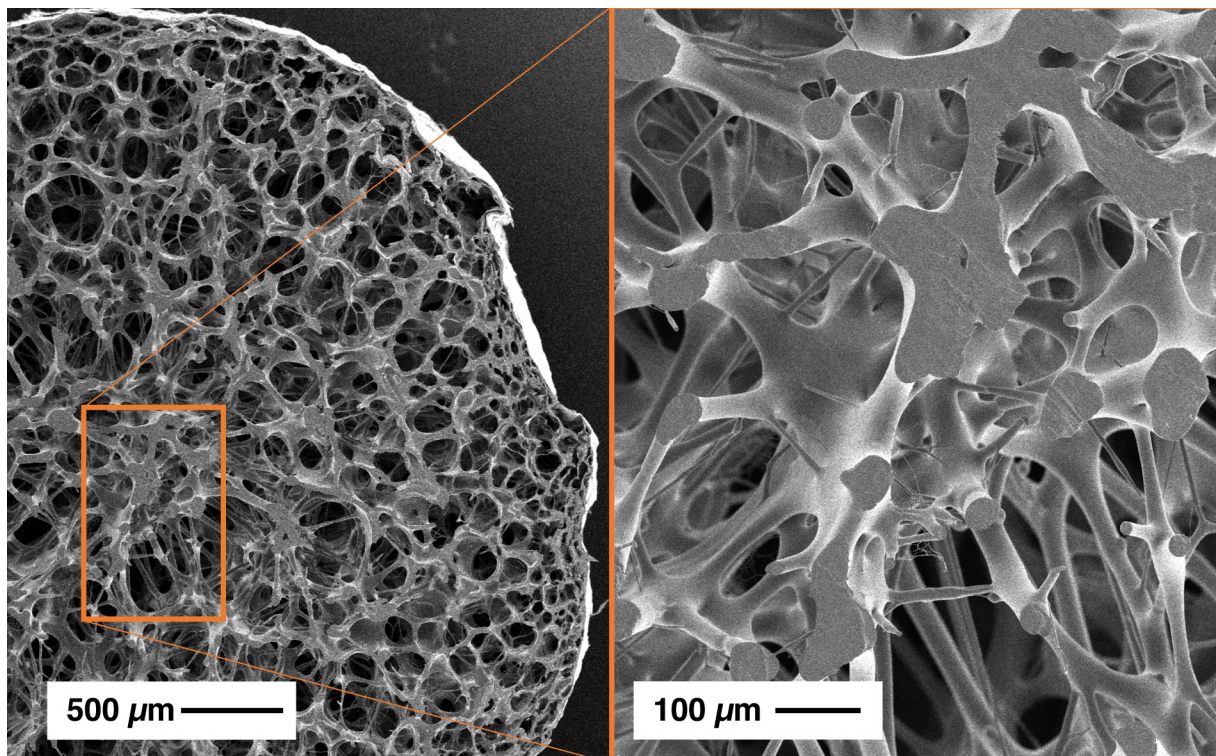
8 Anhang



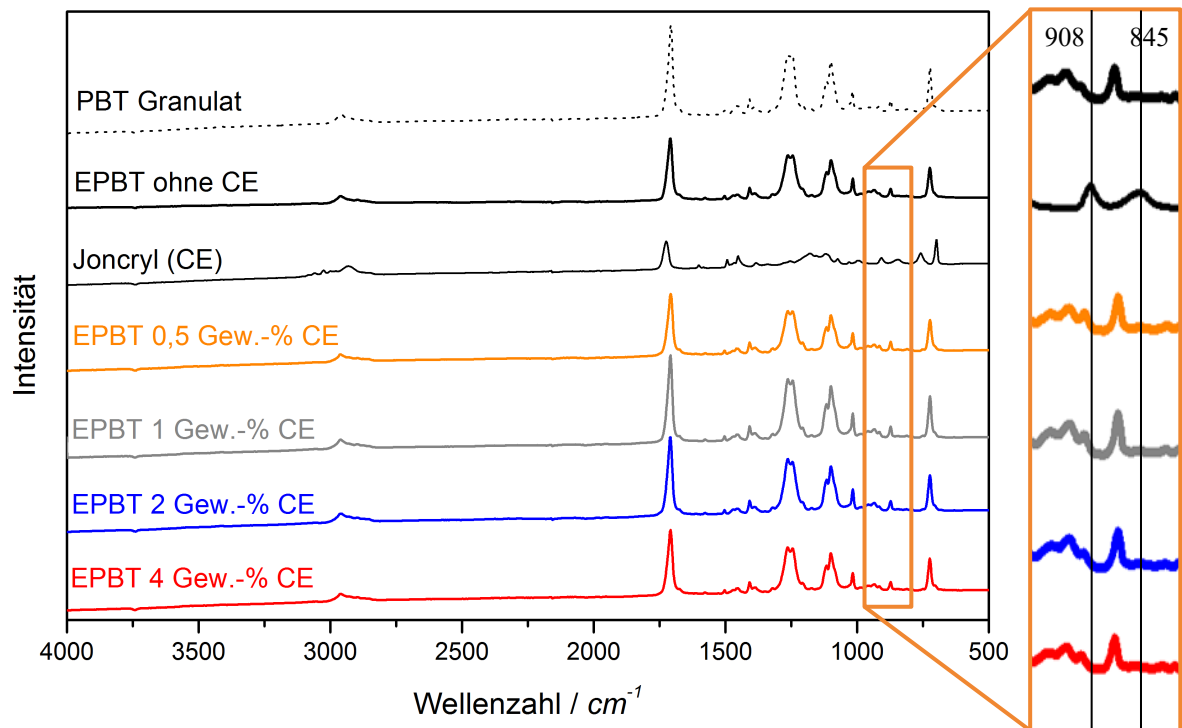
Anhang 1 Abmessungen für die Schulterstäbe des Zugversuches nach DIN 53430. [230]



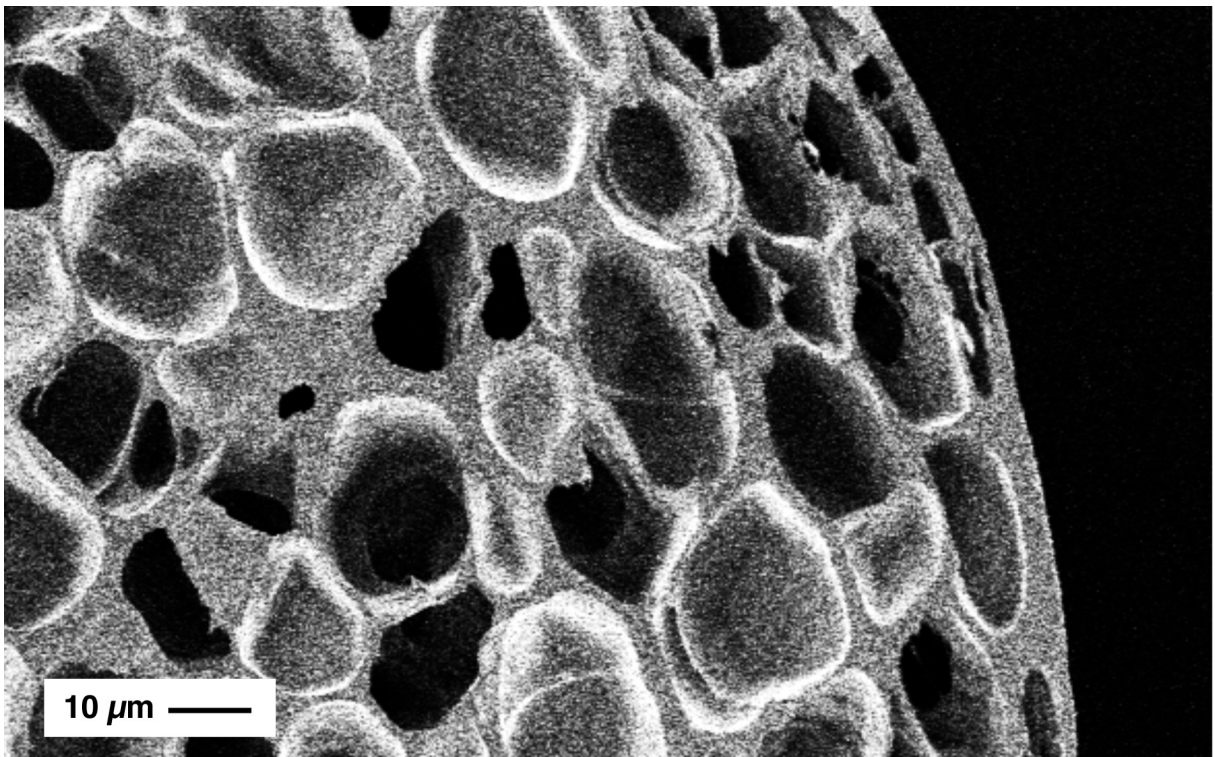
Anhang 2 Fotos der Schaumperlen mit unterschiedlichen Durchsätzen.



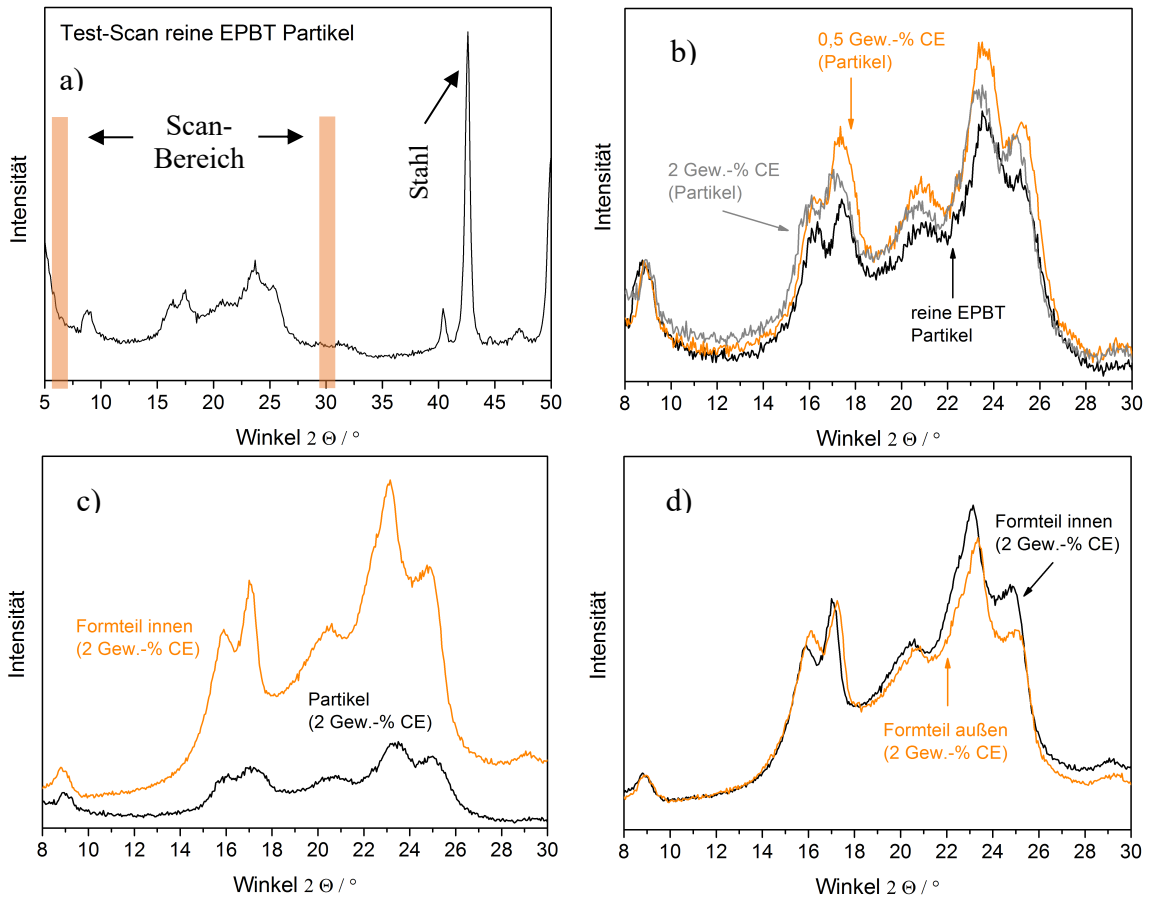
Anhang 3 REM-Bilder der Schaumperle mit 1 Gew. % KV hergestellt mit einem Durchsatz von 10 kg/h. Deutlich zu erkennen ist die Zellkoaleszenz im Inneren der Perlen anhand des vollständigen Fehlens von Zellwänden.



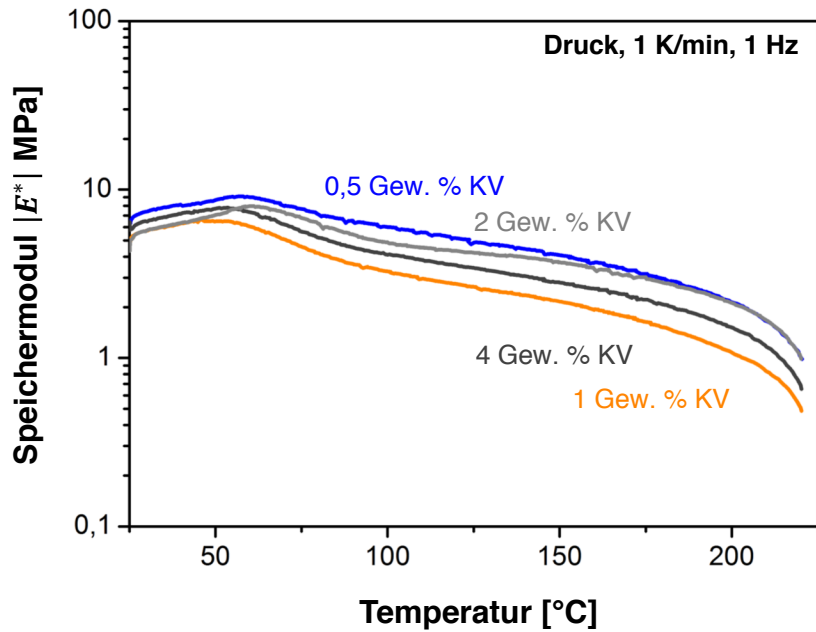
Anhang 4 FTIR-Spektrogramme vom Kettenverlängerer sowie den Schaumperlen mit und ohne Kettenverlängerer. [2]



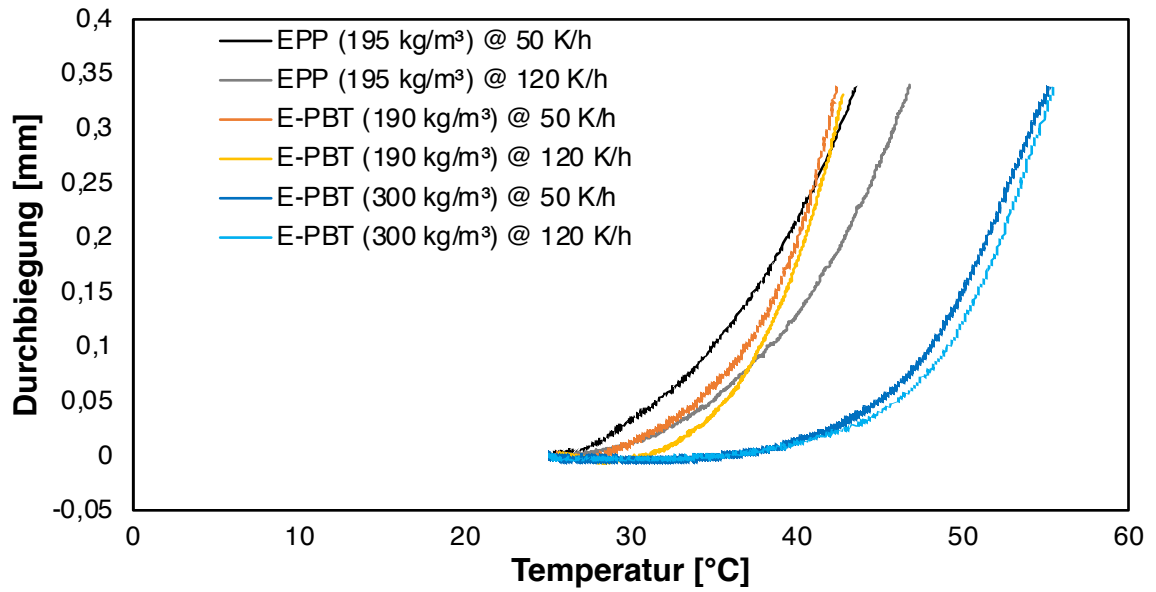
Anhang 5 REM-Aufnahme einer Schaumperle mit E-PBT und 1 Gew. % KV. Zu erkennen ist, dass die Außenhaut nur wenige Mikrometer dick ist.



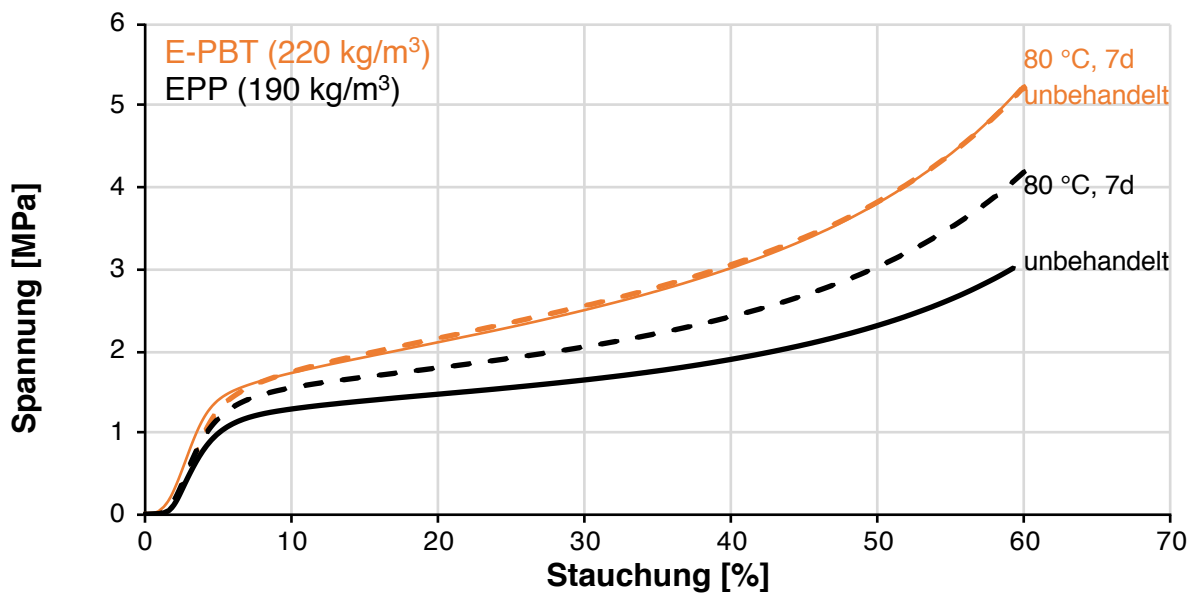
Anhang 6 WAXS-Refraktogramme von Schaumperlen und Formteil. a) Testscan, b) Schaumperlen mit unterschiedlichem Anteil an KV c) Vergleich Schaumperle und Formteil d) Vergleich innerhalb des Formteils. [2]



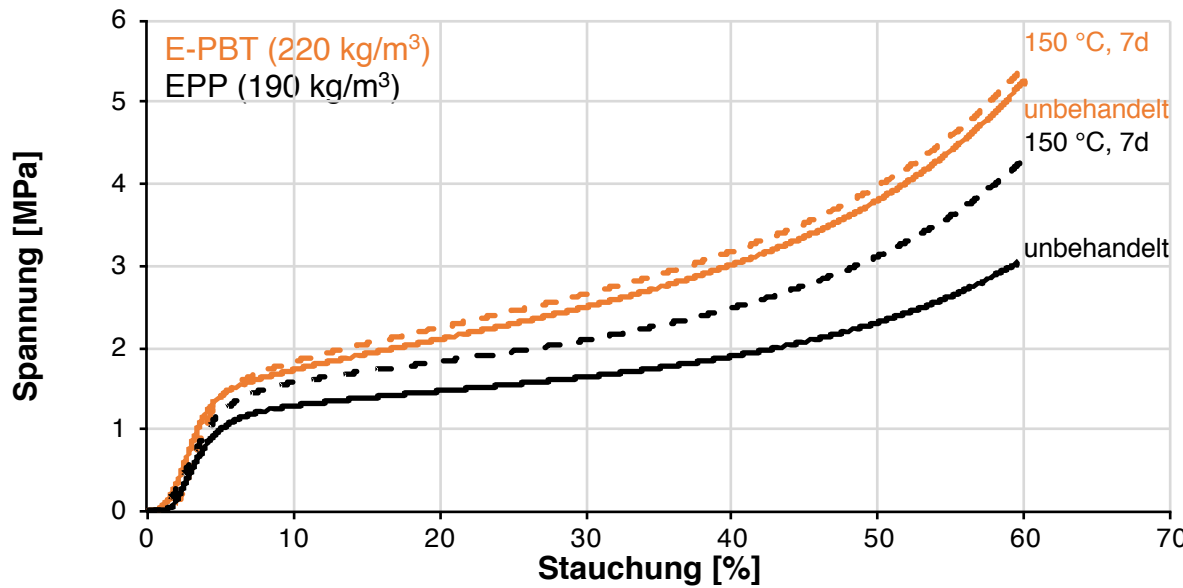
Anhang 7 DMA Kurven von E-PBT Formteilen mit unterschiedlicher KV-Konzentration.



Anhang 8 Ergebnisse der HDT-Messungen für EPP (195 kg/m³) und E-PBT (190 und 300 kg/m³).



Anhang 9 Spannungs-Stauchungs-Diagramm von E-PBT und EPP nach 7-tägiger Auslagerung bei erhöhter Temperatur (80 °C).



Anhang 10 Spannungs-Stauchungs-Diagramm von E-PBT und EPP nach 7-tägiger Auslagerung bei erhöhter Temperatur (110 °C).

Anhang 11 E-Modul, Spannungswerte und Dichte der Proben aus den Druckversuchen bei 150 °C.

	tatsächl. Dichte [kg/m ³]	E_c [MPa]	σ_{x10} [MPa]	σ_{x25} [MPa]	σ_{x50} [MPa]	σ_M [MPa]
EPP190	189	0,59	0,05	0,08	0,12	0,15
E-PBT220	223	9,31	0,44	0,61	1,00	1,40
E-PBT250	247	10,82	0,53	0,73	1,24	1,78
E-PBT280	283	13,37	0,59	0,84	1,76	2,83
E-PBT310	312	16,15	0,68	1,04	2,28	3,57

9 Literaturverzeichnis

- [1] T. Köppl, D. Raps, V. Altstädt, E-PBT - Bead foaming of poly(butylene terephthalate) by underwater pelletizing, *J. Cell. Plast.* 50 (2014) 475–487. <https://doi.org/10.1177/0021955X14528524>.
- [2] B. Hädelt, Verbesserung der Verschweißbarkeit von EPBT-Partikelschäumen durch Zugabe von Kettenverlängerer und Variation des Verschweißprozesses, Universität Bayreuth, 2016.
- [3] K. Hilgert, Verarbeitung und Potentialbeurteilung von PBT / PPE-Blends zur Partikelschaumherstellung, Universität Bayreuth, 2021.
- [4] K. Hilgert, Charakterisierung und Potentialbeurteilung von E-PBT Partikelschäumen, Universität Bayreuth, 2018.
- [5] S.P. Science, A.H. Betreuer, T. Standau, J. Meuchelb, H. Ruckd, S. Agarwal, Beitrag zur Untersuchung des thermischen und dynamisch- mechanischen Verhaltens von Partikelschäumen unter Berücksichtigung der Schaumstruktur, Universität Bayreuth, 2021.
- [6] F. Stastny, K. Buchholz, Verfahren zur Herstellung poröser Formkörper aus thermoplastischen Kunststoffen DE 941389, 1949.
- [7] www.plasticker.de, (n.d.).
- [8] D. Raps, N. Hossieny, C.B. Park, V. Altstädt, Past and present developments in polymer bead foams and bead foaming technology, *Polym.* (United Kingdom). 56 (2015) 5–19. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.10.078>.
- [9] C. Okolieocha, D. Raps, K. Subramaniam, V. Altstädt, Microcellular to nanocellular polymer foams: Progress (2004-2015) and future directions - A review, *Eur. Polym. J.* 73 (2015) 500–519. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.11.001>.
- [10] E.K. Lee, Novel Manufacturing Processes for Polymer Bead Foams, PhD Thesis, Univ. Toronto. (2010) 215.
- [11] T. Standau, C. Zhao, S. Murillo Castellón, C. Bonten, V. Altstädt, Chemical Modification and Foam Processing of Polylactide (PLA), *Polymers* (Basel). 11 (2019) 306. <https://doi.org/10.3390/polym11020306>.
- [12] J. Kuhnigk, T. Standau, D. Dörr, C. Brütting, V. Altstädt, H. Ruckdäscher, Progress in the development of bead foams – A review, *J. Cell. Plast.* (2022) 0021955X2210876. <https://doi.org/10.1177/0021955X221087603>.
- [13] P. Guo, Y. Liu, Y. Xu, M. Lu, S. Zhang, T. Liu, Effects of saturation temperature/pressure on melting behavior and cell structure of expanded polypropylene bead, *J. Cell. Plast.* 50 (2014) 321–335. <https://doi.org/10.1177/0021955X14525798>.
- [14] L. Tang, W. Zhai, W. Zheng, Autoclave preparation of expanded polypropylene/poly(lactic acid) blend bead foams with a batch foaming process, *J. Cell. Plast.* 47 (2011) 429–446. <https://doi.org/10.1177/0021955X11406004>.
- [15] X. Lan, W. Zhai, W. Zheng, Critical effects of polyethylene addition on the autoclave foaming behavior of polypropylene and the melting behavior of polypropylene foams blown with n-pentane and CO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 5655–5665. <https://doi.org/10.1021/ie302899m>.
- [16] M. Nofar, Y. Guo, C.B. Park, Double crystal melting peak generation for expanded polypropylene bead foam manufacturing, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 2297–2303. <https://doi.org/10.1021/ie302625e>.

- [17] J.J. Maurer, Relation between Glass Transition Temperature and Composition of Ethylene Propylene Copolymers, *Rubber Chem. Technol.* 38 (1965) 979–990. <https://doi.org/10.5254/1.3535715>.
- [18] C. Zhang, Y. Shangguan, R. Chen, Q. Zheng, Study on thermal behavior of impact polypropylene copolymer and its fractions, *J. Appl. Polym. Sci.* 119 (2011) 1560–1566. <https://doi.org/10.1002/app.32827>.
- [19] I.R. Harrison, Modelling ‘melting’ in macromolecules, *Polymer (Guildf)*. 26 (1985) 3–7. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0032-3861\(85\)90050-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90050-3).
- [20] R.J. Samuels, Quantitative structural characterization of the melting behavior of isotactic polypropylene, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 13 (1975) 1417–1446. <https://doi.org/10.1002/pol.1975.180130713>.
- [21] J.L. Kardos, A.W. Christiansen, E. Baer, Structure of pressure-crystallized polypropylene, *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.* 4 (1966) 777–788. <https://doi.org/10.1002/pol.1966.160040509>.
- [22] F.J. Padden, H.D. Keith, Spherulitic crystallization in polypropylene, *J. Appl. Phys.* 30 (1959) 1479–1484. <https://doi.org/10.1063/1.1734985>.
- [23] K.D. Pae, Solid-Solid Transition of Isotactic Polypropylene, *Polymer (Guildf)*. 6 (1968) 657–663. <https://doi.org/DOI 10.1002/pol.1968.160060401>.
- [24] R. Zhang, X. Luo, Q. Wang, D. Ma, Melting Behavior of Low Ethylene Content Polypropylene Copolymers with and without Nucleating Agents, *Chinese J. Polym. Sci.* 12 (1994) 246–255.
- [25] R. Hingmann, J. Rieger, M. Kersting, Rheological Properties of a Partially Molten Polypropylene Random Copolymer during Annealing, *Macromolecules*. 28 (1995) 3801–3806.
- [26] M. Nofar, A. Ameli, C.B. Park, A novel technology to manufacture biodegradable polylactide bead foam products, *Mater. Des.* 83 (2015) 413–421. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.052>.
- [27] M. Nofar, A. Ameli, C.B. Park, Development of polylactide bead foams with double crystal melting peaks, *Polymer (Guildf)*. 69 (2015) 83–94. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.05.048>.
- [28] M. Nofar, C.B. Park, WO2014158014-A1 A Method for the Preparation of PLA Bead Foams, 2014.
- [29] W. Zhai, Y.W. Kim, C.B. Park, Steam-chest molding of expanded polypropylene foams. 1. DSC simulation of bead foam processing, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 9822–9829. <https://doi.org/10.1021/ie101085s>.
- [30] J. Gensel, C. Pawelski, V. Altstädt, Welding quality in polymer bead foams: An in situ SEM study, in: *PPS Eur. Reg. Conf. 2015 Proc.*, 2017: p. 060001. <https://doi.org/10.1063/1.5016721>.
- [31] P.G. De Gennes, Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 572–579. <https://doi.org/10.1063/1.1675789>.
- [32] F. Brochard, De Gennes, Polymer-Polymer Interdiffusion, *Europhys. Lett.* 1 (1986) 221–224.
- [33] R.P. Wool, B. -L Yuan, O.J. McGarel, Welding of polymer interfaces, *Polym. Eng. Sci.* 29 (1989) 1340–1367. <https://doi.org/10.1002/pen.760291906>.
- [34] H.H. Kausch, M. Tirrell, Polymer Interdiffusion, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 19 (1989) 341–377. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.19.080189.002013>.
- [35] S. Prager, M. Tirrell, The healing process at polymer-polymer interfaces, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 5194–5198. <https://doi.org/10.1063/1.441871>.

- [36] Y.H. Kim, R.P. Wool, A Theory of Healing at a Polymer Polymer Interface, *Macromolecules*. 16 (1983) 1115–1120. <https://doi.org/10.1021/ma00241a013>.
- [37] H.J. Kim, K.J. Lee, H.H. Lee, Healing of fractured polymers by interdiffusion, *Polymer (Guildf)*. 37 (1996) 4593–4597. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00304-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00304-7).
- [38] G. Agrawal, R.P. Wool, W.D. Dozier, G.P. Felcher, J. Zhou, S. Pispas, J.W. Mays, T.P. Russell, Interdiffusion of polymers across interfaces, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 34 (1996) 2919–2940. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199612\)34:17<2919::AID-POLB6>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199612)34:17<2919::AID-POLB6>3.0.CO;2-L).
- [39] M. Bousmina, H. Qiu, M. Grmela, J.E. Klemberg-Sapieha, Diffusion at polymer/polymer interfaces probed by rheological tools, *Macromolecules*. 31 (1998) 8273–8280. <https://doi.org/10.1021/ma980562r>.
- [40] H. Qiu, M. Bousmina, Determination of mutual diffusion coefficients at nonsymmetric polymer/polymer interfaces from rheometry, *Macromolecules*. 33 (2000) 6588–6594. <https://doi.org/10.1021/ma991948k>.
- [41] H. Qiu, M. Bousmina, J.M. Dealy, Coupling between flow and diffusion at polymer/polymer interfaces: Large amplitude oscillatory shear experiments, *Rheol. Acta*. 41 (2002) 87–92. <https://doi.org/10.1007/s003970200008>.
- [42] F. Yang, R. Pitchumani, Healing of thermoplastic polymers at an interface under nonisothermal conditions, *Macromolecules*. 35 (2002) 3213–3224. <https://doi.org/10.1021/ma010858o>.
- [43] H. Muller-Tamm, The Manufacture and Use of Polystyrene Foams, *J. Cell. Plast.* 1 (1965) 58–61.
- [44] P. Stupak, W. Frye, J. Donovan, The Effect of Bead Fusion on the Energy Absorption of Polystyrene Foam. Part I: 9 Fracture Toughness, *J Cell Plast.* 27 (1991) 484–505. <https://doi.org/10.1177/0021955X9102700503>.
- [45] D.J. Fossey, C.H. Smith, A New Potting Material - Expandable Polystyrene Bead Foam, *J. Cell. Plast.* 13 (1977) 347–353.
- [46] I.O. Salyer, J.L. Schwendeman, C.J. North, L.E. Erbaugh, The Counter-Pressure Process for Molding Bead Polystyrene Foam, *J. Cell. Plast.* 5 (1969) 99–106. <https://doi.org/10.1177/0021955X6900500204>.
- [47] J. Rossacci, S. Shivkumar, Bead fusion in polystyrene foams, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 201–206. <https://doi.org/10.1023/A:1021180608531>.
- [48] J. Rossacci, S. Shivkumar, Influence of EPS bead fusion on pattern degradation and casting formation in the lost foam process, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 2321–2330. <https://doi.org/10.1023/A:1023924211663>.
- [49] W. Zhai, Y.W. Kim, D.W. Jung, C.B. Park, Steam-chest molding of expanded polypropylene foams. 2. Mechanism of interbead bonding, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 5523–5531. <https://doi.org/10.1021/ie101753w>.
- [50] F. Tölle, The future is Now (Vortrag), in: Part. Foam. 07.-08. Novemb. 2018, Nürnberg, 2018.
- [51] Market Research Report, Expanded Polystyrene Market Size, Share & Trends Analysis Report by Product (white, Grey), by Application (Construction, Automotive, Packaging), by Region (APAC, Europe), and Segment Forecasts, 2021-2028, 2021.
- [52] V. Romanov, Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung eines Partikelschaumstoffteils, WO2017125412A1, 2016.
- [53] J. Beck, S. Hofmann, G. Hofmann, Verfahren zur Hertellung eines Verbundstrukturbauteils, EP3566845A1, 2018.
- [54] <https://www.teubert.de/atecarma-de>, (2022).

- [55] E. Bürkle, T. Schwachulla, Schaumperlen im Aufwind, *Kunststoffe*. 2 (2019) 21–28.
- [56] E. Bürkle, M. Lindemann, T. Schwachulla, Schaumperlen im Gleitflug, *Kunststoffe*. 3 (2020) 90–93.
- [57] L.C. Rubens, E. Willard, P.E. Anderson, Molding Expandable Thermoplastic Resins US4108934, 1978.
- [58] A. Hiroyuki, H. Kuninori, K. Hideki, Process for Producing foamed and moulded article of polypropylene resin, 1982.
- [59] K. Hahn, I. De Grave, R. Schick, Pre-Expanded Plastic Beads Based non Poly-Para-Methylstyrene US4459373, 1984.
- [60] G.T. Brooks, B.C. Connolly, R. Riley, Process For Preparing Polyamide-Imide Foam, 4960549, 1990.
- [61] R. Allen, D. Miller, Expandable Polyetherimide Resins EP0373402, 1990.
- [62] H. Fujisaki, M. Hayashi, M. Yoshii, Method and Apparatus for Production of Foamed Thermoplastic Material US4746478, 1988.
- [63] H. Ogawa, A. Ito, K. Taki, M. Ohshima, A new technique for foaming submicron size poly(methyl methacrylate) particles, *J. Appl. Polym. Sci.* 106 (2007) 2825–2830. <https://doi.org/10.1002/app.26944>.
- [64] K. Haraguchi, H. Ohta, Expandable polylactic acid resin particles, European Patent, EP 1683828 B1, 2005. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [65] M.R.J. Witt, S. Shah, Methods of Manufacture of Polylactic Acid Foams, WO2008093284 A1, 2008.
- [66] T. Hirai, K. Nishijima, T. Ochiai, Polylactic Acid Resin Foam Particle for In-Mold Foam Forming, Process for Producing the same, and Process for Producing Polylactic Acid Resin Foam Molding, EP2135724A1, 2009.
- [67] R.N. Britton, F.A. Hendrikus, C. Van Doormallen, J. Noordegraaf, K. Molenveld, G.G. Schennink, Johannes, W. (NL), Coated Particulate Expandable Polylactic Acid, US 8268901, 2011. [https://doi.org/10.1016/j.\(73\)](https://doi.org/10.1016/j.(73)).
- [68] R.C. Bopp, L.M. Martynowicz, Polyphenylene Ether Foams From Low I.V. Polyphenylene Ether Expandable Microparticles, 1992.
- [69] H. Weber, E. Nintz, M. Walter, D. Ballweber, B. Ostermayer, Expandable Polymers in Particle Form United States Patent 4927859, 1990.
- [70] S. Harada, Y. Oki, S. Takaishi, T. Fujisawa, T. Ishii, Expandable Beads having Flame Retardancy of V-0, and molded body using the same US9074059 B2, 2015.
- [71] K. Parker, J.P. Garancher, S. Shah, A. Fernyhough, Expanded polylactic acid - An eco-friendly alternative to polystyrene foam, *J. Cell. Plast.* 47 (2011) 233–243. <https://doi.org/10.1177/0021955X11404833>.
- [72] B.D.S. Sampath, O. Kriha, H. Ruckdäschel, P. Desbois, F. Gruber, K. Hahn, Expandable Pelletized Materials based on Polyesters US 2012/0041086 A1, 2012.
- [73] W. Zhai, W. Feng, J. Ling, W. Zheng, Fabrication of lightweight microcellular polyimide foams with three-dimensional shape by CO₂ foaming and compression molding, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 12827–12834. <https://doi.org/10.1021/ie3017658>.
- [74] J. Fischer, O. Graalman, D. Lausberg, Thermoplastic Polyurethane-Based Foamed Materials WO1994020568A1, 1994.
- [75] F. Prissok, F. Braun, Foams Based on Thermoplastic Polyurethanes, WO 2007/082838 A1, 2007.
- [76] C. Däschlein, H. Ruckdäschel, K. Hahn, P. Gutmann, Flammgeschütztes expandierbares Polymergranulat DE102012217668A1, 2014.

- [77] T. Richter, S. Schwarz-Barac, K. Bernhard, I. Liebl, M. Schnabel, S. Schweitzer, D. Poppe, J. Vorholz, *Bead Polymers for Producing PMI Foams* US 2015/0150726 A1, 2015.
- [78] J. Lohmann, B.D.S. Sampath, P. Gutmann, A. Künkel, K. Hahn, A. Füßl, *Process for Producing expandable pelletized Material which comprises Polylactic Acid*, US 2013/0345327 A1, 2013. <https://doi.org/10.1037/t24245-000>.
- [79] Fraunhofer-Institut für Umwelt- Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT, *Schlussbericht Verbundvorhaben: Partikelschaumwerkstoff auf Basis stärkehaltiger Rohstoffe*, 2017.
- [80] H. Weber, G. Ehrmann, F.-J. Dietzen, E. Nintz, H.D. Zettler, *Preparation of Expandable Granules, and the Production of Foams Therefrom* US 5091126, 1992.
- [81] K. Hahn, M. Hofmann, H. Ruckdäschel, J.K.W. Sandler, D. Scherzer, *Particle foam based on a polymer including polystyrene, styrene copolymer, polysulfone or polyethersulfone, comprises inorganic filler e.g. talc having specified particle size and wax or oligomer based nucleating agent e.g. polyethylene wax*, DE102011110216A1, 2011.
- [82] J.P. Strasser, *Process for Producing PET Pellets, and PET Pellets*, WO2011063806A1, 2011.
- [83] D. Feng, L. Li, Q. Wang, *Fabrication of three-dimensional polyetherimide bead foams via supercritical CO₂/ethanol co-foaming technology*, *RSC Adv.* 9 (2019) 4072–4081. <https://doi.org/10.1039/c8ra09706b>.
- [84] I. Fonseca, J. Bräuer, G. Graessel, F. Hennenberger, R. Birli, P. Gutmann, *Advances in high performance thermoplastic foams Results and discussion*, in: *SPE Foam*. 11.-14. Sept. 2018 Montr., 2018.
- [85] O. Kriha, K. Hahn, P. Desbois, V. Warzelhan, H. Ruckdäschel, M. Hofmann, C. Exner, R. Hingmann, *Expandable Polyamide Granules* WO 2011/134996 A1, 2011.
- [86] Toshio Miyagawa, Fuminobu Hirose, Kenichi Senda, *Polyhydroxylalkanoate-based Resin Foamed Particle, Molded Article Comprising The Same and Process For Producing the Same* US 2009 / 0220638A1, 2009.
- [87] N. Weingart, D. Raps, J. Kuhnigk, A. Klein, V. Altstädt, *Expanded Polycarbonate (EPC) — A New Generation of High-Temperature Engineering Bead Foams*, 12 (2020).
- [88] D. Dörr, D. Raps, D. Kirupanantham, C. Holmes, V. Altstädt, *Expanded polyamide 12 bead foams (ePA) thermo-mechanical properties of molded parts*, in: 2020. <https://doi.org/10.1063/1.5142952>.
- [89] D. Xu, P. Liu, Q. Wang, *An ultrafast and clean method to manufacture poly(vinyl alcohol) bead foam products*, *Polym. Adv. Technol.* 32 (2021) 210–219. <https://doi.org/10.1002/pat.5076>.
- [90] C. Ge, Q. Ren, S. Wang, W. Zheng, W. Zhai, C.B. Park, *Steam-chest molding of expanded thermoplastic polyurethane bead foams and their mechanical properties*, *Chem. Eng. Sci.* 174 (2017) 337–346. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.09.011>.
- [91] M. Nofar, E. Büşra Küçük, B. Batı, *Effect of hard segment content on the microcellular foaming behavior of TPU using supercritical CO₂*, *J. Supercrit. Fluids.* 153 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104590>.
- [92] M. Nofar, B. Batı, E.B. Küçük, A. Jalali, *Effect of soft segment molecular weight on the microcellular foaming behavior of TPU using supercritical CO₂*, *J. Supercrit. Fluids.* 160 (2020) 104816. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104816>.
- [93] Y. Kahraman, B. Özdemir, V. Kılıç, Y.A. Goksu, M. Nofar, *Super toughened and*

- highly ductile PLA / TPU blend systems by in situ reactive interfacial compatibilization using multifunctional epoxy-based chain extender, *J. Appl. Polym. Sci.* accepted (2021) 1–16. <https://doi.org/10.1002/app.50457>.
- [94] J.R. Dorgan, H. Lehermeier, M. Mang, Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly (Lactic Acid)s, *J. Polym. Environ.* 8 (2000) 1–9. <https://doi.org/10.1023/A:1010185910301>.
- [95] E.T.H. Vink, S. Davies, Life Cycle Inventory and Impact Assessment Data for 2014 Ingeo® Polylactide Production, *Ind. Biotechnol.* 11 (2015) 167–180. <https://doi.org/10.1089/ind.2015.0003>.
- [96] W.J. Groot, T. Borén, Life cycle assessment of the manufacture of lactide and PLA biopolymers from sugarcane in Thailand, *Int. J. Life Cycle Assess.* 15 (2010) 970–984. <https://doi.org/10.1007/s11367-010-0225-y>.
- [97] <https://www.pressreleasefinder.com/Kaneka/KANPR001/de/> (05.06.2021), (n.d.).
- [98] M. Biron, Renewable Plastics Derived From Natural Polymers, in: *Ind. Appl. Renew. Plast.*, Elsevier, 2017: pp. 115–154. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-48065-9.00004-2>.
- [99] D. Plackett, I. Siró, Polyhydroxyalkanoates (PHAs) for food packaging, in: *Multifunct. Nanoreinforced Polym. Food Packag.*, Elsevier, 2011: pp. 498–526. <https://doi.org/10.1533/9780857092786.4.498>.
- [100] Kaneka Belgium NV, Biobased and biodegradable foam particle for packaging applications, (2019).
- [101] J. Reuter, Effiziente Flammenschutzformulierungen für ungesättigte Polyesterharze und Polystyrolschäume, Technische Universität Darmstadt, 2020. <https://doi.org/https://doi.org/10.25534/tuprints-00014192>.
- [102] R.T. Johnson, High-Temperature Electrical Conductivity of Rigid Polyurethane Foam, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 22 (1983) 599–603. <https://doi.org/10.1021/i300012a016>.
- [103] M. Barczewski, M. Kurańska, K. Sałasińska, S. Michałowski, A. Prociak, K. Uram, K. Lewandowski, Rigid polyurethane foams modified with thermoset polyester-glass fiber composite waste, *Polym. Test.* 81 (2020) 106190. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106190>.
- [104] S. El Gazzani, V. Nassiet, J.P. Habas, C. Freydier, A. Hilleshein, High temperature epoxy foam: Optimization of process parameters, *Polymers (Basel)*. 8 (2016). <https://doi.org/10.3390/polym8060215>.
- [105] T.M. Robert, S. Nair, D. Mathew, C.P. Reghunadhan Nair, Room temperature processable heat-resistant epoxy-oxazolidone-based syntactic foams, *Polym. Adv. Technol.* 29 (2018) 121–129. <https://doi.org/10.1002/pat.4094>.
- [106] T. Okuyama, S. Muta, S. Kurahashi, S. Sato, Process for Producing Polyamide Foam US4022719, 1977.
- [107] B. Jeong, M. Xanthos, Y. Seo, Extrusion foaming behavior of PBT resins, *J. Cell. Plast.* 42 (2006) 165–176. <https://doi.org/10.1177/0021955X06060952>.
- [108] B.J. Jeong, M. Xanthos, Reactive Modification of PBT with Applications in Low Density Extrusion Foaming, *Polym. Eng. Sci.* 47 (2007) 244–253. <https://doi.org/10.1002/pen.20699>.
- [109] T. Köppl, Halogenfrei flammgeschütztes Polybutylenterephthalat und dessen Verarbeitung zu Polymerschäumen, 2014.
- [110] R. Gendron, L.E. Daigneault, Continuous Extrusion of Microcellular Polycarbonate, *Polym. Eng. Sci.* 43 (2003) 1361–1377. <https://doi.org/10.1002/pen.10116>.

- [111] J.W.S. Lee, K. Wang, C.B. Park, Challenge to extrusion of low-density microcellular polycarbonate foams using supercritical carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 92–99. <https://doi.org/10.1021/ie0400402>.
- [112] C. Keilholz, D. Raps, T. Köppl, V. Altstädt, Influence of nucleating agent type on the morphology of extruded polyetherimide foam for printed circuit boards*, *J. Cell. Plast.* 56 (2020) 317–341. <https://doi.org/10.1177/0021955X19864107>.
- [113] L. Cafiero, O. Alfano, M. Iannone, F. Esposito, S. Iannace, L. Sorrentino, Microcellular foams from PEEK/PEI miscible blends, *AIP Conf. Proc.* 1779 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4965568>.
- [114] <https://sunforce.asahi-kasei.eu/de/waermewiderstand/>, (2022).
- [115] A. Fathi, Mechanical Properties of Strand PET Foams at Different Length Scales, Universität Bayreuth, 2018.
- [116] BASF SE, BASF entwickelt Ultramid ® Partikelschaum für breites Anwendungsspektrum, (2019).
- [117] C.B. Park, A.H. Behraves, R.D. Venter, Low density microcellular foam processing in extrusion using CO₂, *Polym. Eng. Sci.* 38 (1998) 1812–1823. <https://doi.org/10.1002/pen.10351>.
- [118] M. Aksit, S. Gröschel, U. Kuhn, A. Aksit, K. Kreger, H. Schmidt, V. Altstädt, Low-Density Polybutylene Terephthalate Foams with Enhanced Compressive Strength via a Reactive-Extrusion Process, (n.d.) 1–20.
- [119] M.F. Ashby, R.F.M. Medalist, The mechanical properties of cellular solids, *Metall. Trans. A.* 14 (1983) 1755–1769. <https://doi.org/10.1007/BF02645546>.
- [120] M.F. Ashby, The properties of foams and lattices, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 364 (2006) 15–30. <https://doi.org/10.1098/rsta.2005.1678>.
- [121] L.J. Gibson, M.F. Ashby, Cellular solids: Structure and properties, Cambridge University Press., 1999.
- [122] M. Avalle, G. Belingardi, R. Montanini, Characterization of polymeric structural foams under compressive impact loading by means of energy-absorption diagram, *Int. J. Impact Eng.* 25 (2001) 455–472.
- [123] P. Wei, L. Liu, Influence of density on compressive properties and energy absorption of foamed aluminum alloy, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 22 (2007) 225–228. <https://doi.org/10.1007/s11595-005-2225-5>.
- [124] R. Bouix, P. Viot, J.L. Lataillade, Polypropylene foam behaviour under dynamic loadings: Strain rate, density and microstructure effects, *Int. J. Impact Eng.* 36 (2009) 329–342. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2007.11.007>.
- [125] T. Standau, S. Murillo Castellón, A. Delavoie, C. Bonten, V. Altstädt, Effects of Chemical Modifications on the Rheological and the Expansion Behavior of Polylactide (PLA) in Foam Extrusion, *E-Polymers.* (2019). <https://doi.org/10.1515/epoly-2019-0030>.
- [126] H. Winterling, N. Sonntag, Polystyrol-Hartschaumstoff, *Kunststoffe.* (2011).
- [127] M. Gude, R. Koschichow, A. Liebsch, M. Müller, M. Stegelmann, Morphological Analysis and Numerical Modelling of the Mechanical Behaviour of Polypropylene Bead Foams, in: *7th Int. Conf. Mech. Mater. Des.*, 2017: pp. 569–574.
- [128] R. Coquard, D. Baillis, Modeling of heat transfer in low-density EPS foams, *J. Heat Transfer.* 128 (2006) 538–549. <https://doi.org/10.1115/1.2188464>.
- [129] A. Ossa, M. Romo, Micro- and macro-mechanical study of compressive behavior of expanded polystyrene geofoam, *Geosynth. Int.* 16 (2009) 327–338. <https://doi.org/10.1680/gein.2009.16.5.327>.

- [130] F. Ramsteiner, N. Fell, S. Forster, Testing the deformation behaviour of polymer foams, *Polym. Test.* 20 (2001) 661–670. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(00\)00090-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(00)00090-8).
- [131] G.T. Lim, V. Altstädt, F. Ramsteiner, Understanding the compressive behavior of linear and cross-linked poly(vinyl chloride) foams, *J. Cell. Plast.* 45 (2009) 419–439. <https://doi.org/10.1177/0021955X09105372>.
- [132] A. Castiglioni, L. Castellani, G. Cuder, S. Comba, Relevant materials parameters in cushioning for EPS foams, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 534 (2017) 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.03.049>.
- [133] L. Di Landro, G. Sala, D. Olivieri, Deformation mechanisms and energy absorption of polystyrene foams for protective helmets, *Polym. Test.* 21 (2002) 217–228. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00073-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00073-3).
- [134] S.S. Yeo, Y.G. Hsuan, Effects of temperature and stress on the short and long-term compressive behavior of expanded polystyrene, *Geosynth. Int.* 16 (2009) 374–383. <https://doi.org/10.1680/gein.2009.16.5.374>.
- [135] A. Krundaeva, G. De Bruyne, F. Gagliardi, W. Van Paepegem, Dynamic compressive strength and crushing properties of expanded polystyrene foam for different strain rates and different temperatures, *Polym. Test.* 55 (2016) 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.08.005>.
- [136] D.T. Morton, A. Reyes, A.H. Clausen, O.S. Hopperstad, Mechanical response of low density expanded polypropylene foams in compression and tension at different loading rates and temperatures, *Mater. Today Commun.* 23 (2020) 100917. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.100917>.
- [137] J. Zhang, N. Kikuchi, V. Li, A. Yee, G. Nusholtz, Constitutive modeling of polymeric foam material subjected to dynamic crash loading, *Int. J. Impact Eng.* 21 (1998) 369–386. [https://doi.org/10.1016/s0734-743x\(97\)00087-0](https://doi.org/10.1016/s0734-743x(97)00087-0).
- [138] S. Arezoo, V.L. Tagarielli, C.R. Siviour, N. Petrinic, Compressive deformation of Rohacell foams: Effects of strain rate and temperature, *Int. J. Impact Eng.* 51 (2013) 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2012.07.010>.
- [139] DIN EN ISO 75-1 Bestimmung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur, Beuth Verlag, 2013.
- [140] DIN EN ISO 306 Bestimmung der Vicat-Erweichungstemperatur (VST), Beuth Verlag, 2014. <https://doi.org/10.3139/9783446461208.007>.
- [141] www.kern.de (01.05.2021), Technical Datasheet PS, n.d.
- [142] fapa GmbH, Technisches Datenblatt Polystyrol (PS), n.d.
- [143] BASF SE, Technical Datasheet Polystyrol 148 H Q, n.d.
- [144] www.kern.de (01.05.2021), Technical Datasheet Polypropylen Homopolymer (PP-H), n.d.
- [145] www.kern.de (01.05.2021), Technical Data Sheet PC, n.d.
- [146] www.materialdatacenter.com (01.05.2021), Technical Datasheet SABIC ® PC 1003 R, (n.d.).
- [147] Arkema, Technical Data Sheet PA 6 Orgalloy RS 6000 NAT, n.d.
- [148] www.kern.de (01.05.2021), Technical Data Sheet PA 6, n.d.
- [149] www.kern.de (01.05.2021), Technical Data Sheet PET, n.d.
- [150] Lanxess, Technical Data Sheet PBT Pocan B1300, n.d.
- [151] www.kern.de (01.05.2021), Technical Data Sheet PBT, n.d.
- [152] Liedtke Kunststofftechnik, Technical Datasheet PC farblos, n.d.
- [153] Celanese, Technical Data Sheet Celanex 2404MT, (2020).

- [154] R.E. Lee, Y. Guo, H. Tamber, M. Planeta, S.N.S. Leung, Thermoforming of Polylactic Acid Foam Sheets: Crystallization Behaviors and Thermal Stability, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 560–567. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03473>.
- [155] T. Tábi, S. Hajba, J.G. Kovács, Effect of crystalline forms (α' and α) of poly(lactic acid) on its mechanical, thermo-mechanical, heat deflection temperature and creep properties, *Eur. Polym. J.* 82 (2016) 232–243. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.07.024>.
- [156] DIN 53424 Bestimmung der Formbeständigkeit in der Wärme bei Biegebeanspruchung und bei Druckbeanspruchung, 1978.
- [157] M.T. Takemori, Towards an Understanding of the Heat Distortion Temperature of Thermoplastics, *Polym. Eng. Sci.* 19 (1979).
- [158] Armacell S.A., ArmaShape, Tech. Data Sheet. (2018).
- [159] A. Alsoy, Modeling of diffusion in closed cell foams.pdf, *J. Cell. Plast.* 35 (1999) 247–271.
- [160] M. Yasuniwa, S. Tsubakihara, K. Ohoshita, S.N.I. Tokudome, F. University, X-ray studies on the double melting behavior of poly(butylene terephthalate), *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 39 (2001) 2005–2015. <https://doi.org/10.1002/polb.1176>.
- [161] J.R. Campanelli, M.R. Kamal, D.G. Cooper, A kinetic study of the hydrolytic degradation of polyethylene terephthalate at high temperatures, *J. Appl. Polym. Sci.* 48 (1993) 443–451. <https://doi.org/10.1002/app.1993.070480309>.
- [162] R. Weber, M. Weinbrenner, P. Schreier, T. Neumeyer, Mehr als nur heiße Luft, *Industrieanzeiger.* (2019).
- [163] A.K. Mikitaev, T.A. Borukaev, G.E. Zaikov, Polybutylene Terephthalate (PBT) Synthesis and Properties, Boca Raton, 2006.
- [164] J. Liu, P.H. Geil, Electron diffraction and computer modeling studies of the crystal structure of poly(butylene terephthalate) α -form single crystals, *J. Macromol. Sci. - Phys.* 36 (1997) 263–280. <https://doi.org/10.1080/00222349708220430>.
- [165] S.Y. Hobbs, C.F. Pratt, Multiple melting in poly(butylene terephthalate), *Polymer (Guildf)*. 16 (1975) 462–464. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(75\)90258-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(75)90258-X).
- [166] M.E. Nichols, R.E. Robertson, The multiple melting endotherms from poly(butylene terephthalate), *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 30 (1992) 755–768. <https://doi.org/10.1002/polb.1992.090300713>.
- [167] M. Yasuniwa, S. Tsubakihara, T. Murakami, High-Pressure DTA of Poly (butylene terephthalate), Poly (hexamethylene terephthalate), and Poly (ethylene terephthalate), *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 38 (1999) 262–272.
- [168] P. Cassagnau, A. Michel, New morphologies in immiscible polymer blends generated by a dynamic quenching process, *Polymer (Guildf)*. 42 (2001) 3139–3152. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00602-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00602-9).
- [169] H. Yin, B. Dittrich, M. Farooq, S. Kerling, K.A. Wartig, D. Hofmann, C. Huth, C. Okolieocha, V. Altstädt, A. Schönhals, B. Schartel, Carbon-based nanofillers/Poly(butylene terephthalate): thermal, dielectric, electrical and rheological properties, *J. Polym. Res.* 22 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0785-4>.
- [170] T. Standau, M. Nofar, D. Dörr, H. Ruckdäschel, V. Altstädt, A Review on Multifunctional Epoxy-Based Joncryl® ADR Chain Extended Thermoplastics, *Polym. Rev.* 0 (2021) 1–55. <https://doi.org/10.1080/15583724.2021.1918710>.
- [171] K.M. Dean, E. Petinakis, S. Meure, L. Yu, A. Chryss, Melt Strength and Rheological Properties of Biodegradable Poly(Lactic Acid) Modified via Alkyl Radical-Based Reactive Extrusion Processes, *J. Polym. Environ.* 20 (2012) 741–747.

- <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0461-2>.
- [172] L. Yu, G. Toikka, K. Dean, S. Bateman, Q. Yuan, C. Filippou, T. Nguyen, Foaming behaviour and cell structure of poly(lactic acid) after various modifications, *Polym. Int.* 62 (2013) 759–765. <https://doi.org/10.1002/pi.4359>.
- [173] W. Liu, X. Wang, H. Li, Z. Du, C. Zhang, Study on rheological and extrusion foaming behaviors of chain-extended poly (lactic acid)/clay nanocomposites, *J. Cell. Plast.* 49 (2013) 535–554. <https://doi.org/10.1177/0021955X13503845>.
- [174] T. Standau, H. Long, S. Murillo Castellón, C. Brütting, C. Bonten, V. Altstädt, Evaluation of the Zero Shear Viscosity, the D-Content and Processing Conditions as Foam Relevant Parameters for Autoclave Foaming of Standard, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.3390/ma13061371>.
- [175] W. Liu, X. Zhu, H. Gao, X. Su, X. Wu, Preparation and characterization of PLA foam chain extended through grafting octa(epoxycyclohexyl) POSS onto carbon nanotubes, *Cell. Polym.* 39 (2020) 117–138. <https://doi.org/10.1177/0262489320912521>.
- [176] C. Sailer, M. Weber, H. Steininger, U.A. Handge, Grafting of polyamide 6 on a styrene - Acrylonitrile maleic anhydride terpolymer: Melt rheology at the critical gel state, *Rheol. Acta.* 48 (2009) 579–588. <https://doi.org/10.1007/s00397-009-0359-7>.
- [177] H.M. Laun, G. Schmidt, Rheotens tests and viscoelastic simulations related to high-speed spinning of Polyamide 6, *J. Nonnewton. Fluid Mech.* 222 (2014) 45–55. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2014.08.018>.
- [178] J.S. Forsythe, K. Cheah, D.R. Nisbet, R.K. Gupta, A. Lau, A.R. Donovan, M.S. O’Shea, G. Moad, Rheological properties of high melt strength poly(ethylene terephthalate) formed by reactive extrusion, *J. Appl. Polym. Sci.* 100 (2006) 3646–3652. <https://doi.org/10.1002/app.23166>.
- [179] S. Makkam, W. Harnnarongchai, Rheological and mechanical properties of recycled PET modified by reactive extrusion, *Energy Procedia.* 56 (2014) 547–553. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.191>.
- [180] M. Härth, A. Dörnhöfer, Film blowing of linear and long-chain branched poly(ethylene terephthalate), *Polymers (Basel)*. 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/polym12071605>.
- [181] Z.F. Zhou, G.Q. Huang, W.B. Xu, F.M. Ren, Chain extension and branching of poly(L-lactic acid) produced by reaction with a DGEBA-based epoxy resin, *Express Polym. Lett.* 1 (2007) 734–739. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2007.101>.
- [182] W. Zhong, J. Ge, Z. Gu, W. Li, X. Chen, Y. Zang, Y. Yang, Study on biodegradable polymer materials based on poly(lactic acid). I. Chain extending of low molecular weight poly(lactic acid) with methylenediphenyl diisocyanate, *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 2546–2551. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991205\)74:10<2546::AID-APP24>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991205)74:10<2546::AID-APP24>3.0.CO;2-Z).
- [183] K. Hiltunen, J. V. Seppälä, M. Härkönen, Lactic acid based poly(ester-urethane)s: The effects of different polymerization conditions on the polymer structure and properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 64 (1997) 865–873. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970502\)64:5<865::AID-APP6>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970502)64:5<865::AID-APP6>3.0.CO;2-N).
- [184] J. Tuominen, J. V. Seppälä, Synthesis and characterization of lactic acid based poly(ester-amide), *Macromolecules.* 33 (2000) 3530–3535. <https://doi.org/10.1021/ma991676l>.
- [185] A. Södergård, M. Stolt, Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 1123–1163. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00012-6).
- [186] H. Zimmerman, N.T. Kim, Investigations on thermal and hydrolytic degradation of

- poly(ethylene terephthalate), *Polym. Eng. Sci.* 20 (1980) 680–683.
<https://doi.org/10.1002/pen.760201008>.
- [187] R. Khankrua, S. Pivsa-Art, H. Hiroyuki, S. Suttiruengwong, Effect of chain extenders on thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) at high processing temperatures: Potential application in PLA/Polyamide 6 blend, *Polym. Degrad. Stab.* 108 (2014) 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.019>.
- [188] H. Li, M.A. Huneault, Effect of chain extension on the properties of PLA/TPS blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 122 (2011) 134–141. <https://doi.org/10.1002/app.33981>.
- [189] J. Cailloux, O.O. Santana, E. Franco-Urquiza, J.J. Bou, F. Carrasco, J. Gámez-Pérez, M.L. Maspoch, Sheets of branched poly(lactic acid) obtained by one step reactive extrusion calendaring process: Melt rheology analysis, *Express Polym. Lett.* 7 (2012) 304–318. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.27>.
- [190] H. Eslami, M.R. Kamal, Effect of a chain extender on the rheological and mechanical properties of biodegradable poly(lactic acid)/poly[(butylene succinate)-co-adipate] blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 129 (2013) 2418–2428. <https://doi.org/10.1002/app.38449>.
- [191] D. Carlson, P. Dubois, L. Nie, R. Narayan, Free radical branching of polylactide by reactive extrusion, *Polym. Eng. Sci.* 38 (1998) 311–321.
<https://doi.org/10.1002/pen.10192>.
- [192] G. Moad, Synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion, 1999.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00017-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00017-3).
- [193] Praphulla, Free radical-mediated reactive extrusion of commodity polymers, Queen's University, 2018.
- [194] S. Corneillie, M. Smet, PLA architectures: the role of branching, *Stijn Corneillie Mario Smet.* 6 (2015) 850–867. <https://doi.org/10.1039/c4py01572j>.
- [195] J. Liu, L. Lou, W. Yu, R. Liao, R. Li, C. Zhou, Long chain branching polylactide: Structures and properties, *Polymer (Guildf).* 51 (2010) 5186–5197.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.09.002>.
- [196] L. Gu, Y. Xu, G.W. Fahnhorst, C.W. Macosko, Star vs long chain branching of poly(lactic acid) with multifunctional aziridine, *J. Rheol. (N. Y. N. Y).* 61 (2017) 785–796. <https://doi.org/10.1122/1.4985344>.
- [197] Y.-M. Corre, J. Duchet, J. Reignier, A. Maazouz, Melt strengthening of poly (lactic acid) through reactive extrusion with epoxy-functionalized chains, *Rheol. Acta.* 50 (2011) 613–629. <https://doi.org/10.1007/s00397-011-0538-1>.
- [198] BASF SE, Technical Data Sheet Joncryl® ADR 4468, 2014.
- [199] Dow Chemical Company, Liquid Epoxy Resins, 1999.
- [200] R. Al-Itry, K. Lamnawar, A. Maazouz, Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 1898–1914.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.028>.
- [201] Z. Qian, X. Chen, J. Xu, B. Guo, Chain extension of PA1010 by reactive extrusion by diepoxide 711 and diepoxide TDE85 as chain extenders, *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (2004) 2347–2355. <https://doi.org/10.1002/app.21043>.
- [202] T. Yu, J.S. Chen, F.M. Wu, J. Rocks, Crosslinking of Polyamide 6 by Reactive Processing, *Mater. Sci. Forum.* 815 (2015) 576–582.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.815.576>.
- [203] D. Dörr, U. Kuhn, V. Altstädt, Rheological Study of Gelation and Crosslinking in Chemical Modified Polyamide 12 Using a Multiwave Technique, *Polymers (Basel).* 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/polym12040855>.

- [204] W.G.J. Blasius, G.A. Deeter, M.A. Villalobos, *Oligomeric Chain Extenders for Processing, Post-Processing and Recycling of Condensation Polymers*, Synthesis, Compositions and Applications, US6984694 B2, 2006.
- [205] M. Villalobos, A. Awojulu, T. Greeley, G. Turco, G. Deeter, Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics, *Energy*. 31 (2006) 3227–3234. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.03.026>.
- [206] Q.T. Nguyen, S. Japon, A. Luciani, Y. Leterrier, J.-A.E. Månson, Molecular characterization and rheological properties of modified poly(ethylene terephthalate) obtained by reactive extrusion, *Polym. Eng. Sci.* 41 (2001) 1299–1309. <https://doi.org/10.1002/pen.10830>.
- [207] V. Frenz, D. Scherzer, M. Villalobos, A. Awojulu, M. Edison, R. Van Der Meer, Multifunctional polymers as chain extenders and compatibilizers for polycondensates and biopolymers, *Antec*. 3 (2008) 1682–1686.
- [208] Q. Meng, M.-C. Heuzey, P.J. Carreau, Control of thermal degradation of polylactide/clay nanocomposites during melt processing by chain extension reaction, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 2010–2020. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.030>.
- [209] X. Li, X. Ai, H. Pan, J. Yang, G. Gao, H. Zhang, H. Yang, L. Dong, The morphological, mechanical, rheological, and thermal properties of PLA/PBAT blown films with chain extender, *Polym. Adv. Technol.* 29 (2018) 1706–1717. <https://doi.org/10.1002/pat.4274>.
- [210] M. Mihai, M.A. Huneault, B.D. Favis, Rheology and extrusion foaming of chain-branched poly(lactic acid), *Polym. Eng. Sci.* 50 (2010) 629–642. <https://doi.org/10.1002/pen.21561>.
- [211] A. Södergård, M. Niemi, J.F. Selin, J.H. Näsman, Changes in Peroxide Melt-Modified Poly(L-lactide), *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1203–1207. <https://doi.org/10.1021/ie00043a024>.
- [212] S. Saeidlou, M. a. Huneault, H. Li, C.B. Park, Poly(lactic acid) crystallization, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 1657–1677. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005>.
- [213] M. Nofar, W. Zhu, C.B. Park, Effect of dissolved CO₂ on the crystallization behavior of linear and branched PLA, *Polymer (Guildf)*. 53 (2012) 3341–3353. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.04.054>.
- [214] M. Nofar, H. Oğuz, Development of PBT/Recycled-PET Blends and the Influence of Using Chain Extender, *J. Polym. Environ.* 27 (2019) 1404–1417. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01435-w>.
- [215] M. Nofar, Rheological, thermal, and foaming behaviors of different polylactide grades, *Int. J. Mater. Sci. Res.* 1 (2018) 16–22. <https://doi.org/10.18689/ijmsr-1000103>.
- [216] M. Nofar, W. Zhu, C.B. Park, J. Randall, Crystallization kinetics of linear and long-chain-branched polylactide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 13789–13798. <https://doi.org/10.1021/ie2011966>.
- [217] M. Nofar, Synergistic Effects of Chain Extender and Nanoclay on the Crystallization Behaviour of Polylactide, *Int. J. Mater. Sci. Res.* 1 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.18689/ijmsr-1000101>.
- [218] I. Pillin, S. Pimbert, J.F. Feller, G. Levesque, Crystallization kinetics of poly(butylene terephthalate) (PBT): Influence of additives and free carboxylic acid chain ends, *Polym. Eng. Sci.* 41 (2001) 178–191. <https://doi.org/10.1002/pen.10720>.
- [219] Z. Yang, C. Xin, W. Mughal, X. Li, Y. He, High-melt-elasticity poly(ethylene terephthalate) produced by reactive extrusion with a multi-functional epoxide for

- foaming, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 45805. <https://doi.org/10.1002/app.45805>.
- [220] B. Tuna, H. Benkreira, Chain extension of recycled PA6, *Polym. Eng. Sci.* 58 (2018) 1037–1042. <https://doi.org/10.1002/pen.24663>.
- [221] J. Wang, W. Zhu, H. Zhang, C.B. Park, Continuous processing of low-density, microcellular poly(lactic acid) foams with controlled cell morphology and crystallinity, *Chem. Eng. Sci.* 75 (2012) 390–399. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.02.051>.
- [222] N. Najafi, M.C. Heuzey, P.J. Carreau, D. Therriault, C.B. Park, Rheological and foaming behavior of linear and branched polylactides, *Rheol. Acta.* 53 (2014) 779–790. <https://doi.org/10.1007/s00397-014-0801-3>.
- [223] M. Härth, A. Dörnhöfer, J. Kaschta, H. Münstedt, D.W. Schubert, Molecular structure and rheological properties of a poly(ethylene terephthalate) modified by two different chain extenders, *J. Appl. Polym. Sci.* 138 (2021) 1–14. <https://doi.org/10.1002/app.50110>.
- [224] M. Nofar, C.B. Park, Poly (lactic acid) foaming, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.001>.
- [225] M. Nofar, R. Salehiyan, S. Sinha Ray, Rheology of poly (lactic acid)-based systems, *Polym. Rev.* 59 (2019) 465–509. <https://doi.org/10.1080/15583724.2019.1572185>.
- [226] Datenblatt Mistrocell M90, 2016.
- [227] Technisches Datenblatt Kohlendioxid 3.0 / 4.5 Riessner-Gase GmbH Lichtenfels, 1980.
- [228] T. Standau, B. Hädelt, P. Schreier, V. Altstädt, Development of a Bead Foam from an Engineering Polymer with Addition of Chain Extender : Expanded Polybutylene Terephthalate, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 17170–17176. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04799>.
- [229] K.H. Illers, Heat of fusion and specific volume of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate), *Colloid Polym. Sci. Kolloid Zeitschrift Zeitschrift Für Polym.* 258 (1980) 117–124. <https://doi.org/10.1007/BF01498267>.
- [230] DIN 53430 Prüfung von harten Schaumstoffen, Beuth Verlag, 1975.
- [231] DIN 53421 Prüfung von harten Schaumstoffen Druckversuch.pdf, Beuth Verlag, 1984.
- [232] D.J. Lee, M.K. Kim, J. Walsh, H.K. Jang, H.I. Kim, E.Y. Oh, J. Nam, M. Kim, J. Suhr, Experimental characterization of temperature dependent dynamic properties of glass fiber reinforced polyurethane foams, *Polym. Test.* 74 (2019) 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.12.013>.
- [233] A. Himmelsbach, T. Standau, J. Meuchelböck, V. Altstädt, H. Ruckdäschel, Approach to Quantify the Resistance of Polymeric Foams against Thermal Load under Compression, *J. Polym. Eng.* (2022).
- [234] ASTM D 1621 Standard Test Method for Compressive properties of Rigid Cellular Plastics, 2016.
- [235] A. Papierkopie, ISO 5660-1 Reaction-to-Fire Tests - Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate -, (2002).
- [236] B. Schartel, T.R. Hull, Development of fire-retarded materials — Interpretation of cone calorimeter data, *Fire Mater.* 31 (2007) 327–354. <https://doi.org/10.1002/fam.949>.
- [237] K.A. Arora, A.J. Lesser, T.J. McCarthy, Preparation and Characterization of Microcellular Polystyrene Foams Processed in Supercritical Carbon Dioxide, *Macromolecules.* 31 (1998) 4614–4620. <https://doi.org/10.1021/ma971811z>.
- [238] Z. Yang, C. Xin, W. Mughal, X. Li, Y. He, High-melt-elasticity poly(ethylene terephthalate) produced by reactive extrusion with a multi-functional epoxide for foaming, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018). <https://doi.org/10.1002/app.45805>.

- [239] H.Y. Ng, X. Lu, S.K. Lau, Thermal conductivity of boron nitride-filled thermoplastics: Effect of filler characteristics and composite processing conditions, *Polym. Compos.* 26 (2005) 778–790. <https://doi.org/10.1002/pc.20151>.
- [240] P. Spitael, C.W. Macosko, Strain hardening in polypropylenes and its role in extrusion foaming, *Polym. Eng. Sci.* 44 (2004) 2090–2100. <https://doi.org/10.1002/pen.20214>.
- [241] S. Göttermann, T. Standau, S. Weinmann, V. Altstädt, C. Bonten, Effect of chemical modification on the thermal and rheological properties of polylactide, *Polym. Eng. Sci.* (2017). <https://doi.org/10.1002/pen.24505>.
- [242] S.R. Rathi, E.B. Coughlin, S.L. Hsu, C.S. Golub, G.H. Ling, M.J. Tzivani, Maintaining structural stability of poly(lactic acid): Effects of multifunctional epoxy based reactive oligomers, *Polymers (Basel)*. 6 (2014) 1232–1250. <https://doi.org/10.3390/polym6041232>.
- [243] W. Zeng, J.C. Liu, J.F. Zhou, J.Y. Dong, S.K. Yan, A comparison study on the melt crystallization kinetics of long chain branched and linear isotactic polypropylenes, *Chinese Sci. Bull.* 53 (2008) 188–197. <https://doi.org/10.1007/s11434-007-0491-7>.
- [244] S.H. Tabatabaei, P.J. Carreau, A. Ajji, Rheological and thermal properties of blends of a long-chain branched polypropylene and different linear polypropylenes, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 4719–4731. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.04.009>.
- [245] M.G. McKee, S. Unal, G.L. Wilkes, T.E. Long, Branched polyesters: Recent advances in synthesis and performance, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 507–539. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.01.009>.
- [246] W. Camacho, S. Karlsson, Assessment of thermal and thermo-oxidative stability of multi-extruded recycled PP, HDPE and a blend thereof, *Polym. Degrad. Stab.* 78 (2002) 385–391. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00192-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00192-1).
- [247] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, 2005.
- [248] J.R. Sarasua, A.L. Arraiza, P. Balerdi, I. Maiza, Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends, *Polym. Eng. Sci.* 45 (2005) 745–753. <https://doi.org/10.1002/pen.20331>.
- [249] N. Chapleau, M.A. Huneault, H. Li, Biaxial orientation of polylactide/thermoplastic starch blends, *Int. Polym. Process.* 22 (2007) 402–409. <https://doi.org/10.3139/217.2070>.
- [250] M. Mihai, M.A. Huneault, B.D. Favis, Crystallinity development in cellular poly(lactic acid) in the presence of supercritical carbon dioxide, *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009) 2920–2932. <https://doi.org/10.1002/app.30338>.
- [251] G. Kokturk, E. Piskin, T.F. Serhatkulu, M. Cakmak, Evolution of phase behavior and orientation in uniaxially deformed polylactic acid films, *Polym. Eng. Sci.* 42 (2002) 1619–1628. <https://doi.org/10.1002/pen.11057>.
- [252] J. Kuhnigk, D. Raps, T. Standau, M. Luik, V. Altstädt, H. Ruckdäschel, Insights into the bead fusion mechanism of expanded polybutylene terephthalate (E-PBT), *Polymers (Basel)*. 13 (2021) 1–20. <https://doi.org/10.3390/polym13040582>.
- [253] S.S. Voyutskii, *Autohesion and adhesion of high polymers*, Interscience Publishers, 1963.
- [254] C. Bonten, *Beitrag zur Erklärung des Wirkmechanismus in Schweissverbindungen aus teilkristallinen Thermoplasten*., 1998. <https://books.google.de/books?id=EcWuAgAACAAJ>.
- [255] T. Standau, P. Schreier, K. Hilgert, V. Altstädt, Properties of bead foams with increased heat stability made from the engineering polymer polybutylene terephthalate

- (E-PBT), in: 2020. <https://doi.org/10.1063/1.5142954>.
- [256] T. Standau, D. Pospiech, P. Pötschke, B. Kretzschmar, R. Vogel, L. Häußler, K. Harre, S. Koutsoumpis, P. Pissis, E. Logakis, Preparation and properties of thermally conductive polypropylene composites, *Zeitschrift Kunststofftechnik*. 12 (2016) 465–496. <https://doi.org/10.3139/O999.020616>.
- [257] C. Tjong, J.S. Shen, C. Polytechnic, H. Kong, Mechanical Behavior of Injection Molded beta-Crystalline Phase Polypropylene, (n.d.).
- [258] T. Standau, K. Hilgert, J. Kuhnigk, V. Altstädt, H. Ruckdäschel, Influence of Processing Conditions on the Appearance of Bead Foams Made of the Engineering Thermoplastic Polybutylene Terephthalate (E-PBT), in: *SPE Foam*. 13.-16. Sept. 2021 Virtual Conf., 2021.
- [259] I. Schwarz, M. Stranz, M. Bonnet, J. Petermann, Changes of mechanical properties in cold-crystallized syndiotactic polypropylene during aging, *Colloid Polym. Sci.* 279 (2001) 506–512. <https://doi.org/10.1007/s003960100488>.
- [260] A. Law, L. Simon, P. Lee-Sullivan, Effects of thermal aging on isotactic polypropylene crystallinity, *Polym. Eng. Sci.* 48 (2008) 627–633. <https://doi.org/10.1002/pen.20987>.
- [261] H.G. Allen, *Analysis and design of structural sandwich panels*, Pergamon, 2013.
- [262] A. Fathi, J.H. Keller, V. Altstaedt, Full-field shear analyses of sandwich core materials using Digital Image Correlation (DIC), *Compos. Part B Eng.* 70 (2015) 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.10.045>.
- [263] Y. Chen, R. Das, A review on manufacture of polymeric foam cores for sandwich structures of complex shape in automotive applications, 2022. <https://doi.org/10.1177/10996362211030564>.

Lebenslauf

persönliche Daten	Tobias Standau geboren am 10. Juli 1987 in Jena	
Familienstand	ledig	
Nationalität	Deutsch	
Schulbildung	1993 bis 1995	Grundschule an der Ringwiese
	1995 bis 1997	Grundschule am Marienwäldchen
	1998 bis 2005	Otto-Schott Gymnasium Abschluss: Abitur
Zivildienst	2005 bis 2006	Jugendherberge Neidenberga
Studium	2006 bis 2008	Technische Universität Dresden, Studiengang: Chemieingenieurwesen
	2008 bis 2013	Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden, Studiengang: Chemieingenieurwesen
Beruf	2013 bis 2014	Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden, Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bereich Technische Chemie
	2014 bis 2022	Universität Bayreuth, Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe), Gruppenleiter „Polymere Schäume“ (2016 bis 2020), Oberingenieur (seit 2020)

Publikationen

Begutachtete Publikationen:

T. Standau, M. Nofar, D. Dörr, H. Ruckdäschel, V. Altstädt
A Review on Multifunctional Epoxy-Based Joncryl® ADR Chain Extended Thermoplastics
 Polymer Reviews 0 (0), pp. 1-55, 2021

T. Standau, H. Long, S. Murillo-Castellón, C. Brütting, C. Bonten, V. Altstädt
Evaluation of the zero shear viscosity, the D-Content and processing conditions as foam relevant parameters for autoclave foaming of standard polylactide (PLA)
 Materials 13(1371), pp. 1-16, 2020

T. Standau, C. Zhao, S. Murillo-Castellón, C. Bonten, V. Altstädt
Chemical modification and foam processing of polylactide (PLA)
 Polymers 11(306), pp. 1-39, 2019

T. Standau, S. Murillo-Castellón, A. Delavoie, C. Bonten, V. Altstädt
Effects of chemical modifications on the rheological and the expansion behavior of polylactide (PLA) in foam extrusion
 E-Polymers 19, pp. 297-304, 2019

T. Standau, B. Hädelt, P. Schreier, V. Altstädt
Development of a Bead Foam from an Engineering Polymer with Addition of Chain Extender: Expanded Polybutylene Terephthalate
 Industrial and Engineering Chemistry Research 57, pp. 17170-17176, 2018

T. Standau, S. Göttermann, S. Weinmann, C. Bonten, V. Altstädt
Autoclave foaming of chemically modified polylactide
 Journal of Cellular Plastics 53(5), pp. 481-489, 2017

T. Standau, D. Pospiech, P. Pötschke, B. Kretzschmar, R. Vogel, L. Häußler, K. Harre, S. Koutsoumpis, P. Pissis, E. Logakis
Preparation and properties of thermally conductive polypropylene composites
 Zeitschrift Kunststofftechnik / Journal of Plastics Technology 12(6), pp. 465-496, 2016

A. Himmelsbach, T. Standau*, J. Meuchelböck, V. Altstädt, H. Ruckdäschel*
Approach to Quantify the Resistance of Polymeric Foams against Compression Deformation under Thermal Load
 Journal of Polymer Engineering, 2022

R. de Albuquerque, C. Brütting, T. Standau, H. Ruckdäschel
A machine learning investigation of low-density polylactide batch foams
 e-Polymers, 2022

* geteilte Erstautorschaft

J. Kuhnigk, T. Standau, D. Dörr, C. Brütting, V. Altstädt, H. Ruckdäschel

Progress in the development of bead foams - A Review

Journal of Cellular Plastics 58(4), pp. 707-735, 2022

J. Kuhnigk, N. Krebs, T. Standau, M. Dippold, H. Ruckdäschel

Evaluation of the Fusion Quality of Bead Foams Made from Polybutylene Terephthalat (E-PBT) Depending on the Processing Temperature

Macromolecular Materials and Engineering, 2022

C. Mielke, J. Kuhnigk, D. Pospiech, H. Komber, R. Boldt, A. Lederer, M. El Fray, T. Standau, H. Ruckdäschel, V. Altstädt, B. Voit

Structure–Property–Processing Relations of Short-Chain Branched Poly(butylene terephthalate) (PBT) with Biobased Comonomers

Macromolecular Materials and Engineering, 2022

D.N.U. Lan, C. Brütting, C. Bethke, J. Meuchelböck, T. Standau, V. Altstädt, H. Ruckdäschel

Novel Expandable Epoxy Beads and Epoxy Particle Foam

Materials 15(12), 4205, 2022

J. Kuhnigk, D. Raps, T. Standau, M. Luik, V. Altstädt, H. Ruckdäschel

Insights into the Bead Fusion Mechanism of Expanded Polybutylene Terephthalate (E-PBT)

Polymers 13 (582), pp. 1-20, 2021

C. Bethke, L. Weber, D. Goedderz, T. Standau, M. Döring, V. Altstädt

Fire behavior of flame retarded sandwich structures containing PET foam cores and epoxy face sheets

Polymer Composites, pp. 1-14, 2020

J. Reuter, T. Standau, M. Döring, V. Altstädt

Flame-retardant hybrid materials based on expandable polystyrene beads

Journal of Fire Sciences 38(3), pp. 270-283, 2020

C. Bethke, D. Goedderz, L. Weber, T. Standau, M. Döring, V. Altstädt

Improving the flame-retardant property of bottle-grade PET foam made by reactive foam extrusion

Journal of Applied Polymer Science 137, pp. 1-15, 2020

D. Dörr, T. Standau, S. Murillo-Castellón, C. Bonten, V. Altstädt

Rheology in the presence of carbon dioxide (CO₂) to study the melt behavior of chemically modified polylactide (PLA)

Polymers 12(1108), pp. 1-10, 2020

S. Göttermann, T. Standau, S. Weinmann, V. Altstädt, C. Bonten

Effect of chemical modification on the thermal and rheological properties of polylactide

Polymer Engineering and Science 57(11), pp. 1242-1251, 2017

Konferenzbeiträge:

PPS 37, Fukuoka / Japan (online), April 2022: „Quantification of the Resistance against Deformation under Thermal Load of Different Polymeric Foams by a Novel Measuring Approach“

SPE Foams (online), September 2021: „Influence of Processing Conditions on the Appearance of Bead Foams made of the Engineering Thermoplastic Polybutylene Terephthalate (E-PBT)“

Technomer, Chemnitz / Deutschland, November 2019: „Partikelschäume mit erhöhter Temperaturbeständigkeit“

PPS 35, Izmir / Türkei, Mai 2019: „Polybutylene Terephthalate Bead Foams (E-PBT) with Increased Heat Stability “

PPS 34, Taipei / Taiwan, Mai 2018: „Beadfoams with high Service Temperature from the Engineering Polymer PBT (E-PBT)“

PPS, Dresden / Deutschland, Juni 2017: „Development of a Bead Foam Based on the Engineering Polymer Polybutylene Terephthalate“

Biofoams 2015, Sorrento / Italien, Oktober 2015: „Foaming of Chemically Modified Polylactide (PLA)“

Zeitschriftenbeiträge:

DGM-Magazin „dialog“ (2017): „Partikelschäume – Status Quo, Trends und Perspektiven“

WAK-Jahresmagazin (2015): „Extrusionsschaum aus Polylactid – ein nachhaltiges Material / Polymerschaum aus Pflanzen“

Kunststoffe (2015): „Neue schäumbare Polylactide durch reaktive Extrusion“

Spektrum (2014): „Polymer-Schaum aus Pflanzen: ein nachhaltiges Material“