

# **Entwicklung eines kontinuierlichen Schäumprozesses für neuartige expandierte und expandierbare Polycarbonat-Partikel- schäume in struktureller Anwendung**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften  
der Universität Bayreuth  
zur Erlangung der Würde eines  
**Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)**  
genehmigte Dissertation

von

*M. Sc. Nick Weingart*

aus

*Kustanai*

Erstgutachterin/Erstgutachter: *Prof. Dr.-Ing. Holger Ruckdäschel*

Zweitgutachterin/Zweitgutachter: *Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt*

Tag der mündlichen Prüfung: *14.11.2023*

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe

Universität Bayreuth

(2023)



## Kurzfassung

Polycarbonat (PC) ist ein bedeutender thermoplastischer Konstruktionswerkstoff mit hervorragenden Eigenschaften. Die Übertragung des vorteilhaften Eigenschaftsprofils des kompakten PC auf Partikelschäume ermöglicht die Herstellung eines Partikelschaums mit außergewöhnlichen Zähigkeitseigenschaften und einem ausgewogenen Eigenschaftsprofil mit einem sehr breiten Anwendungstemperaturbereich. Schäume aus Standardkunststoffen, wie expandiertes Polystyrol (EPS) oder Polypropylen (EPP) sind in ihrem Anwendungsfenster auf eine Einsatztemperatur bis ca. 80 - 90 °C begrenzt. Partikelschäume aus PC sind aufgrund der schwierigen Prozessführung bisher weder in der Literatur noch in der Industrie realisiert worden.

In dieser Arbeit werden in Zusammenarbeit mit der Firma Covestro Deutschland AG die Grundlagen für die Verfahrenstechnik erarbeitet, um erstmalig einen Partikelschaum aus Polycarbonat herzustellen. Die wichtigsten Aspekte stellen dabei das eingesetzte Polymer und die Partikelschaum-Herstellungsmethode dar. Das Anforderungsprofil für das PC umfasst eine kommerzielle Verfügbarkeit, eine geeignete Schmelzeviskosität (bedingt durch Molekulargewicht oder Kettenarchitektur) und eine Prozessierbarkeit auf einer kontinuierlichen (Stand-der-Technik) Anlage im „Pilot“-Maßstab. Diese Arbeit fokussiert sich auf die Entwicklung einer geeigneten Formulierung für einen amorphen PC-Partikelschaum sowie die entsprechende Realisierung in einem geeigneten kontinuierlichen Herstellungsprozess.

Als geeignete Polycarbonat-Typen werden kommerziell verfügbare Varianten mit unterschiedlichen Molekulargewichten und Reaktivitäten näher betrachtet. Diese werden in dieser Arbeit auf ihre rheologischen Eigenschaften, auf ihre chemische Anpassbarkeit sowie die Schäumbarkeit in einem kontinuierlichen Prozess untersucht. Ein besonderer Fokus liegt auf dem Zusammenhang zwischen der Prozesstemperatur und der Schmelzeviskosität während der Reaktivextrusion.

Für die anlagentechnische Umsetzung werden zwei, für amorphe Thermoplaste relevante, kontinuierliche Herstellungsrouten betrachtet. Bei der ersten Methode wird die Herstellung von **expandierten** PC-Partikeln mittels einer Unterwassergranulierung betrachtet. Die Einflussparameter des Prozesses und ihre Auswirkungen auf die Partikeleigenschaften wie Dichte, Geometrie, Morphologie sowie mechanische Eigenschaften werden genauer untersucht. Zusätzlich wird erstmalig die Herstellung eines Partikelschaumes mittels einer Unterluftgranulierung beschrieben und die Einflussparameter auf den Herstellungsprozess und die Eigenschaften des resultierenden Partikelschaums aufgezeigt.

Die zweite Methode umfasst die Herstellung von kompakten, mit einem Treibmittel beladenen, **expandierbaren** PC-Partikeln. Diese zeichnen sich durch eine längere Lagerstabilität aus und werden in einem weiteren Prozessschritt zu Schaumpartikeln vorexpanziert. In dieser Arbeit wird die Eignung von alkanen Treibmitteln n-Pentan und Cyclopentan zur Herstellung von expandierbaren PC im Hinblick auf die Löslichkeit und die Schäumbarkeit untersucht. Parallel dazu werden die Prozess - Eigenschaftsbeziehungen zwischen der Temperatur und der Zeit beim Vorschäumen auf die resultierende Schaumdichte und Schaummorphologie aufgeklärt.

Für beide Herstellungsmethoden sind in dieser Arbeit gut schäumbare PC-Formulierungen als Ausgangsstoffe für den Herstellungsprozess erarbeitet worden. Dabei haben die erarbeiteten Struktur-Eigenschaftsbeziehungen wesentlich beigetragen. Beide Herstellungsmethoden erfordern unterschiedliche Prozessparameter, welche in dieser Arbeit erfolgreich identifiziert wurden. Durch beide Methoden sind geschäumte PC-Formteile mit niedrigen Dichten unter 200 kg/m<sup>3</sup>, guten mechanischen Eigenschaften und guter thermischer Beständigkeit hergestellt worden. Die dabei gesammelten wissenschaftlichen Erkenntnisse tragen dazu bei, in der Zukunft Partikelschäume zielsicherer zu entwickeln.

## Short Summary

Polycarbonate (PC) is a major thermoplastic engineering material with outstanding properties. Transferring the advantageous properties of compact PC to particle foams enables the production of a particle foam with exceptional toughness and a balanced property profile with a very wide application temperature range. Foams made from standard plastics, such as expanded polystyrene (EPS) or polypropylene (EPP), are limited in their application window to an operating temperature of approx. 80 - 90 °C. Particle foams based on PC have not been realized in either the literature or in the industry due to the challenging process control.

In this work, through a collaboration with Covestro Deutschland AG the fundamentals of process technology are established, aiming to produce a particle foam from polycarbonate for the first time. Most important aspects are the used polymer and the particle foam production method. The requirement profile for the PC includes a commercial availability, a suitable melt viscosity (influenced by molecular weight or chain architecture) and a processability on a continuous (state of the art) “pilot”-scale plant. This work focuses on the development of a suitable formulation for an amorphous PC particle foam as well as on the corresponding continuous manufacturing process.

In this study, commercially available variants of polycarbonate with different molecular weights and reactivities are considered as suitable grades. These variants are examined for their rheological properties, chemical adaptability, and foamability in a continuous process. A particular focus is set on the relationship between the process temperature and the melt viscosity during reactive extrusion.

Two continuous manufacturing routes relevant for amorphous thermoplastics are considered for the technical implementation. In the first method, the production of expanded PC particles by means of underwater pelletizing is considered. The process parameters and their effects on particle properties such as density, geometry, morphology, and mechanical properties are investigated in detail. In addition, the production of a particle foam by means of under-air pelletizing is reported for the first time, in addition to the parameters influencing the production process and the properties of the resulting particle foam.

The second method involves the production of compact, blowing agent-loaded, expandable PC particles. These are characterized by longer storage stability and are pre-expanded to foam particles in a subsequent process step. In this work, the suitability of the alkane blowing agents n-pentane and cyclopentane to produce expandable PC is investigated with regard to solubility and foamability. At the same time, the process - property relationships between temperature and time during pre-foaming on the resulting foam density and foam morphology are elucidated.

In this study, foamable polycarbonate formulations have been developed for both production methods of EPC. The structure-property relationships established in this work were the foundation for successful EPC manufacturing. Both manufacturing methods require different process parameters, which were successfully identified in this work. Both methods allowed to produce foamed PC parts with densities below 200 kg/m<sup>3</sup>, good mechanical properties, and good thermal stability. The scientific knowledge gained will help to develop particle foams more efficiently in the future.

## Danksagung

Ein besonderer Dank gilt meiner Frau Erika Medina für die Unterstützung, Motivation und eine großartige Atmosphäre in der Freizeit. Diese Arbeit wäre ohne dich nicht möglich gewesen.

Prof. Dr. Altstädt danke ich für die Betreuung dieser Arbeit, die Unterstützung über die vielen Forschungsjahre und für die Möglichkeit diesen wissenschaftlichen Werdegang einzuschlagen. Durch die Jahre am Lehrstuhl Polymere Werkstoffe konnte ich mir ein breitgefächertes und souveränes Wissen im Bereich der Kunststofftechnik aneignen.

Auch möchte ich mich bei meinen Freunden und Kollegen am Lehrstuhl Polymere Werkstoffe, hier besonders Dr. Daniel Raps, Martin Demleitner, Justus Kuhnigk, Nico Geis und vielen mehr, bedanken für eine großartige und harmonische Zeit am Lehrstuhl sowie ein spaßiges Zusammen nach der Arbeit.

Für die großartige Unterstützung an der Schaulanlage in den letzten 5 Jahren, möchte ich Markus Schirmer danken. Mit seiner Hilfe konnte ich unzählige Versuche im Rahmen meiner Dissertation durchführen. Derselbe Dank gilt auch Sebastian Gröschel. Auch danke ich Ute Kuhn, Anne Lang und Annika Pfaffenberger für die Unterstützung bei Rheologie und Mikroskopie. Zum großen Dank bin ich auch Andreas Mainz und Alexander Brückner für die Unterstützung im Bereich der mechanischen Bauteilcharakterisierung verpflichtet. Auch den Kollegen Max Löhner, Tobias Dressendorfer und Christian Brunner bin ich zum großen Dank verpflichtet. Ohne Eure Mühe und euer Engagement wäre kein einziges Bauteil entstanden und damit ein großer Teil meiner Arbeit nicht möglich gewesen.

Ein großes Lob und ein herzliches Dankeschön gebührt meinen Masteranden Justus Kuhnigk, Philipp Beutler, Marc Lamka und Miriam Gablac. Ihr habt eine hervorragende Arbeit geleistet, mir tatkräftig unter die Arme gegriffen und damit einen großen Beitrag zu dieser Dissertation geleistet.

Schließlich möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Projektpartners der Firma Covestro Deutschland AG für das Vertrauen, die Möglichkeit mich zu beweisen und für die tatkräftige Unterstützung bedanken. Ein besonderer Dank gilt Andreas Klein für die unermüdliche Unterstützung und das firmeninterne Vorantreiben dieses Projektes. Auch möchte ich an dieser Stelle Ulrich Grosser, Dr. Marius Nolte, Dr. Anna Bronova und Birgit Mannel danken für die gute Zusammenarbeit der letzten Jahre. Ferner möchte ich einen außerordentlichen Dank an meinen Freund und Mentor Dr. Daniel Raps richten für die Unterstützung mit Rat und Tat, für die vielen fachlichen Diskussionen und das Lesen der Dissertationsschrift.

# Inhaltsverzeichnis

## Inhaltsverzeichnis

|  |     |
|--|-----|
| Kurzfassung.....   | I   |
| Short Summary.....   | II  |
| Danksagung .....   | III |
| Inhaltsverzeichnis.....  | IV  |
| 1. Einführung und Motivation.....  | 1   |
| 2. Grundlagen und Stand der Forschung.....   | 2   |
| 2.1. Herstellungsverfahren und Eigenschaften von Polycarbonat.....   | 2   |
| 2.2. Eigenschaften von Polycarbonat im kompakten Zustand .....   | 4   |
| 2.3. Polycarbonatschäume.....  | 6   |
| 2.4. Chemische Modifikation von Polycarbonat.....  | 12  |
| 2.5. Expandierte und expandierbare Polycarbonat-Partikelschäume .....  | 14  |
| 3. Zielsetzung und Struktur der Arbeit.....  | 20  |
| 4. Materialien .....   | 24  |
| 4.1. Basismaterialien zur EPC-Herstellung.....   | 24  |
| 4.2. Referenzschäume für Einordnung der mechanischen Charakterisierung.....  | 25  |
| 5. Experimentelle Methoden.....  | 26  |
| 5.1. Kontinuierliche Partikelschaumherstellung .....   | 26  |
| 5.1.1. Herstellung expandierter PC-Partikel und chemische Reaktivmodifizierung .....   | 26  |
| 5.1.2. Herstellung der expandierbaren Polycarbonatschäume .....  | 31  |
| 5.1.3. Vorschäumen von expandierbaren Polycarbonat .....   | 31  |
| 5.2. Materialcharakterisierung.....  | 32  |
| 5.2.1. Molekulargewichtsbestimmung mittels Gel-Permutations-Chromatographie (GPC).....   | 32  |
| 5.2.2. Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften.....  | 32  |
| 5.2.3. Thermoanalytische Charakterisierung .....   | 32  |
| 5.2.4. Dichtecharakterisierung .....   | 33  |
| 5.2.5. Mechanische Charakterisierung .....   | 33  |
| 5.2.6. Morphologische Charakterisierung .....  | 33  |
| 6. Ergebnisse und Diskussion .....   | 34  |
| 6.1. Grundlagen für die Material- und Prozessentwicklung eines expandierten Polycarbonat-<br>Partikelschaums .....                       | 34  |
| 6.1.1. Erste Vorversuche, Schäumbbarkeit und Grundcharakterisierung von kommerziellen<br>Polycarbonaten im kontinuierlichen Prozess..... | 34  |
| 6.1.2. Chemische Inline-Modifikation von Polycarbonat und Rezepturoptimierung.....   | 39  |
| 6.1.3. Zusammenfassung .....   | 52  |
| 6.2. Prozessentwicklung zur Herstellung von expandierten PC.....   | 53  |
| 6.2.1. Prozessentwicklung mit Unter-Wasser-Granulierung.....   | 53  |
| 6.2.2. Prozessentwicklung mit Unter-Luft-Granulierung .....  | 68  |

|   |     |
|---|-----|
|   | V   |
| 6.2.3. Zusammenfassung .....  | 80  |
| 6.3. Rezeptur und Prozessentwicklung für die Herstellung von expandierbaren PC.....   | 83  |
| 6.3.1. Untersuchung der Treibmittelaufnahme imprägnierter PC-Partikel mit alkanen<br>Treibmitteln .....   | 83  |
| 6.3.2. Einfluss der Verarbeitungsparameter und der Additivierung auf das Schäumen .....   | 90  |
| 6.3.3. Zusammenfassung .....  | 110 |
| 7. Zusammenfassung und Ausblick .....   | 113 |
| 7.1. Zusammenfassung.....   | 113 |
| 7.2. Ausblick .....   | 119 |
| 8. Anhang .....   | 121 |
| 8.1. Ergänzung zu 2.4 Chemische Modifikation von Polycarbonat .....   | 121 |
| 8.2. Ergänzung zu 5.1.1 Herstellung expandierter PC-Partikel und chemische Reaktiv-<br>modifizierung .....  | 125 |
| 8.3. Ergänzung zu 6.1.1 Erste Vorversuche, Schäumbarkeit und Grundcharakterisierung von<br>kommerziellen Polycarbonaten im kontinuierlichen Prozess ..... | 126 |
| 8.4. Ergänzung zu 6.1.2 Chemische Inline-Modifikation von Polycarbonat und<br>Rezepturoptimierung .....   | 128 |
| 8.5. Ergänzung zu 6.3.1.2 Weichmacher-Effekt von n-Pentan und Cyclopentan in PC .....   | 128 |
| 8.6. Ergänzung zu 6.3.2 Einfluss der Verarbeitungsparameter und der Additivierung auf<br>das Schäumen .....   | 131 |
| 8.7. Ergänzung zu 6.3.2.2 Einfluss von Schaumzellnukleierung auf Prozess, Morphologie<br>und Dichten .....  | 134 |
| 9. Literaturverzeichnis .....   | 136 |
| Lebenslauf .....  | 142 |
| Publikationen .....   | 144 |
| Patente .....   | 144 |

## Wiederkehrende Abkürzungen

|                   |  |
|-------------------|--|
| BA                | <i>Blowing Agent</i> (dt. Treibmittel)                                   |
| BA <sub>D</sub>   | <i>Blowing Agent</i> (Dosiert) (dt. dosiertes Treibmittel)               |
| BA <sub>I</sub>   | <i>Blowing Agent</i> (Inhalt) (dt. beinhaltetes Treibmittel)             |
| BPA               | Bisphenol-A  |
| CO <sub>2</sub>   | Kohlenstoffdioxid  |
| CP                | Cyclopentan  |
| DPP               | Diketopyrrolopyrrol-basierte Pigmente                                    |
| DSC               | Differential Scanning Calorimetry (dt. dynamische Differenzkalorimetrie) |
| EPC               | Expandiertes Polycarbonat  |
| EPET              | Expandiertes Polyethylenterephthalat                                     |
| EPP               | Expandiertes Polypropylen  |
| EPS               | Expandiertes Polystyrol  |
| Gew.-%            | Gewichtsprozent  |
| IR                | Infrarot   |
| KV                | Kettenverlängerer  |
| LPC               | Lösungspolymerisationsverfahren-Polycarbonat                             |
| M <sub>n</sub>    | Zahlenmittel der molaren Masse   |
| MW                | Molekulargewicht   |
| M <sub>w</sub>    | Gewichtsmittel der molaren Masse   |
| N <sub>2</sub>    | Stickstoff   |
| NA                | <i>Nucleating Agent</i> (dt. Nukleierungsmittel)                         |
| nP                | n-Pentan   |
| PBT               | Polybutylenterephthalat  |
| PC                | Polycarbonat   |
| PD                | Polydispersität  |
| $\rho_{LP}$       | Lochplattendruck   |
| PS                | Polystyrol   |
| $\rho$ (Rho)      | Dichte   |
| RT                | Raumtemperatur   |
| SMP               | Schmelzepumpe  |
| SPC               | Schmelzeumesterungsverfahren-Polycarbonat,                               |
| T                 | Temperatur   |
| T <sub>Düse</sub> | Düsentemperatur  |
| T <sub>g</sub>    | Glasübergangstemperatur  |
| TGA               | <i>Thermogravimetric Analysis</i> (dt. Thermogravimetrische Analyse)     |
| TiO <sub>2</sub>  | Titandioxid  |
| ULG               | Unterluftgranulierung  |
| UWG               | Unterwassergranulierung  |
| Zell-Ø            | Zelldurchmesser  |



# 1. Einführung und Motivation

In den letzten Jahrzehnten sind Partikelschäume ein Teil unseres täglichen Lebens geworden. Von den alltäglichen Anwendungen als Verpackung oder isolierte Thermobox [1] bis hin zur anspruchsvollen, hochspezifischen Anwendung als Sohle in Laufschuhen [2,3] nehmen Partikelschäume eine immer wichtigere Rolle ein. Die Vorteile geschäumter Polymerwerkstoffe zeigen sich vor allem in einer Gewichtsreduktion und Materialersparnis gegenüber dem ungeschäumten Material. Der Einsatz und die Anwendungsfelder von Partikelschäumen hat sich in den letzten Jahren deutlich erweitert [4]. Diese bieten sehr gute spezifische mechanische Eigenschaften, hohe thermische und akustische Isolierfähigkeiten [5] und bergen ein enormes Leichtbaupotenzial [6]. Darüber hinaus lassen sich über die Partikelschaumverarbeitung äußerst komplexe dreidimensionale Bauteile mit geringer Dichte realisieren.

Die Partikelschäume können anhand des Ausgangspolymers in **expandierte** und **expandierbare** Partikelschäume unterteilt werden. Teilkristalline Polymere werden bevorzugt zu **expandierten**, verschweißfertigen Partikeln verarbeitet. **Expandierbare** Partikel (kompakte, treibmittelbeladene Granulate) basieren meist auf amorphen Polymeren und werden in einem weiteren Prozess zu Schaumpartikeln expandiert und danach verschweißt. Die entsprechenden Einsatzbereiche der Bauteile sind durch die thermische Beständigkeit der thermoplastischen Matrix stark limitiert. Schäume aus Standard-Kunststoffen, wie expandiertes PS (EPS) oder expandiertes PP (EPP), sind in ihrem Anwendungsfenster auf eine Einsatztemperatur von maximal 80 - 90 °C begrenzt [7,8]. Polymerschäume für höhere Einsatztemperaturen, insbesondere für technische Applikationen, sind teuer und ihre Verfügbarkeit ist begrenzt [9]. Partikelschäume für Anwendungen bei höheren Temperaturen sind z. B. expandiertes PET (EPET) [10], expandiertes PBT (EPBT) [11], verschiedene Polyamid-Partikelschäume (EPA) [12–14] oder Hochleistungsmaterialien wie Polyethersulfon - Partikelschäume (EPESU) [15].

Formteile aus PC-Partikelschäumen würden sich für höhere Anwendungstemperaturen über 120 °C eignen. Zum Zeitpunkt der Schriftlegung gibt es keine kommerziell verfügbaren PC-Partikelschäume und entsprechende Formteile. Im Rahmen dieser Arbeit soll ein kontinuierliches Verfahren für die Herstellung eines PC-Partikelschaums entwickelt werden. Randbedingung dabei ist die Verarbeitbarkeit der PC-Partikel in einem kommerziellen Formteilprozess. Es werden geeignete PC-Formulierungen sowie Verarbeitungsfenster für die Partikelschaumherstellung von EPC erarbeitet. In diesem Zusammenhang werden die mechanischen Eigenschaften von EPC bei erhöhten Temperaturen charakterisiert und gegenüber den Standard-Schäumen eingeordnet. Die Ergebnisse dieser wissenschaftlichen Arbeit erweitern den Stand der Forschung im Bereich der Partikelschäume.

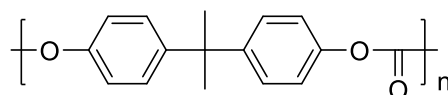
## 2. Grundlagen und Stand der Forschung

### 2.1. Herstellungsverfahren und Eigenschaften von Polycarbonat

Seit Beginn 1990 bis heute wächst der weltweite Polycarbonat-Verbrauch stetig um etwa 8 % pro Jahr und wird auch in den kommenden Jahren entsprechendes Wachstum zeigen. Etwa 40 % der gesamten europäischen Produktion kommt aus Deutschland und macht Deutschland damit zum größten Hersteller von Polycarbonat (PC) in Europa. Darüber hinaus wird auch der europäische Gesamtbedarf an PC zum größten Teil von Deutschland (22 %) abgedeckt. Die große Mengenentwicklung und eine zunehmende Nachfrage sind vor allem auf die Vielseitigkeit und das Eigenschaftsprofil von PC zurückzuführen, aber auch auf die leichte Modifizierbarkeit, die immer neue Einsatzmöglichkeiten eröffnet. 90 % des deutschen PC-Verbrauchs entfallen auf die folgenden fünf wichtigen Wirtschaftssektoren: optische Medien, Bauwesen und Konstruktion, Elektrik und Elektronik, Automobilindustrie und Medizinanwendung [16].

Der Großteil des hergestellten Polycarbonats basiert heutzutage auf Bisphenol A (BPA-PC). Aromatische Polycarbonate wurden erstmals 1898 von *Einhorn* beschrieben [17]. Eine Verarbeitung der aromatischen Polycarbonate war allerdings zu dieser Zeit nicht realisierbar, da diese Kunststoffe in den damals üblichen Lösungsmitteln unlöslich waren. Die erste Synthese thermoplastisch verarbeitbarer Polycarbonate geht auf Schnell (Bayer AG) im Jahre 1953 zurück. Nach Erteilung eines Patents auf Polycarbonat Makrolon<sup>®</sup> wird dieses seit 1958 von Bayer und seit 2015 von Covestro großtechnisch produziert. [17]

Im Allgemeinen sind Polycarbonate lineare thermoplastische Polyester der Kohlensäure, die aliphatische oder aromatische Dihydroxy-Verbindungen enthalten. Aus der Vielzahl der möglichen aromatischen Polycarbonate basiert das großtechnisch wichtigste PC auf Bisphenol A (BPA-PC), welches aus Phenol und Aceton hergestellt wird. Das in Abb. 1 dargestellte Poly-Bisphenol-A-Carbonat ist aufgrund seines ausgewogenen Eigenschaftsprofils nach Polyamid der zweitwichtigste technische Kunststoff. [18]

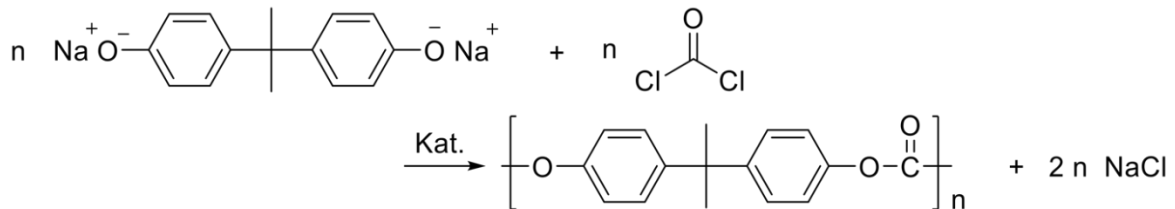


**Abb. 1:** Allgemeine Strukturformel von Bisphenol-A-Polycarbonat.

Mithilfe der in Abb. 1 dargestellten chemischen Struktur von Bisphenol-A-Polycarbonat lassen sich folgende für diese Arbeit relevante Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ableiten:

- Die polaren Carbonatgruppen (-O-CO-O-) sind hydrolyisierbar und werden durch die benachbarten aromatischen sowie aliphatischen Gruppen nur teilweise geschützt, sodass PC nur eine mäßige Chemikalienbeständigkeit aufweist. [18]
- Der regelmäßige Molekülaufbau bedingt eine Kristallinität, welche jedoch durch eine sehr langsame Kristallisationskinetik verhindert wird. Kristallinität kann unter gewissen Bedingungen induziert werden. Grundsätzlich liegt PC amorph vor. [19]
- Verfahrenstechnisch liegt das Molekulargewicht von thermoplastisch verarbeitbarem PC nicht über  $M_w = 31.000 \text{ g/mol}$ , da bei höheren Molekulargewichten die hohe Schmelzeviskosität eine schlechte Prozessierbarkeit bedingt. [18]

Die Herstellung von PC auf Basis von Bisphenol A erfolgt entweder nach dem Verfahren der Schmelzkondensation oder durch Grenzflächenkondensation, wobei letztere Methode überwiegend in der chemischen Industrie Anwendung findet. [20] Im Rahmen der Grenzflächenkondensation reagiert Bisphenol A mit Phosgen bei Raumtemperatur innerhalb einer Zweiphasenmischung. Die Reaktionsmischung besteht aus einer wässrigen alkalischen Lösung, in der sich das Di-Natriumsalz des Bisphenols A bildet, und einer organischen Phase (z.B. Methylenchlorid), in welcher Phosgen ( $\text{COCl}_2$ ) gelöst vorliegt (Abb. 2).

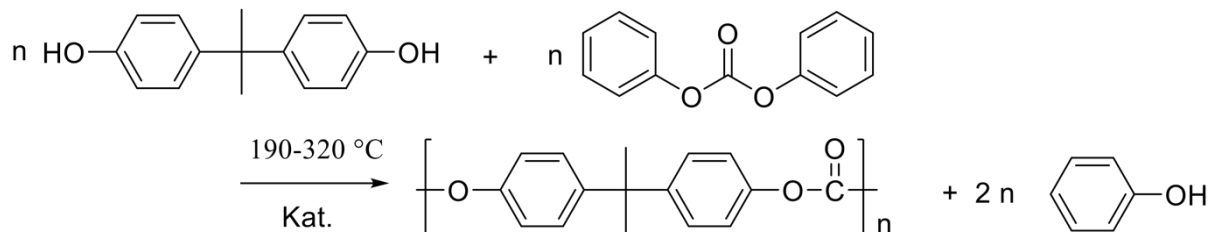


**Abb. 2:** Herstellungs- und Strukturformelschema der Grenzflächenkondensation von Polycarbonat.

In Gegenwart eines Katalysators, z.B. Triethylamin, findet die Kondensation an der Grenzfläche zwischen wässriger und organischer Phase statt. Das dabei gebildete PC liegt in der organischen Phase gelöst vor, getrennt von den Hydrolyseprodukten ( $\text{NaCl}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) in der wässrigen Lösung. Für gewöhnlich wird ein 10 - 20 mol % Überschuss an Phosgen eingesetzt, da während der Reaktion ein kleiner Teil des Phosgens hydrolysiert wird. Zur Molekulargewichtskontrolle wird die Kondensationsreaktion durch die Zugabe von Phenol oder 4-tert-Butylphenol abgebrochen. Das in der organischen Phase gelöste PC wird von der wässrigen Phase abgetrennt. Rückstände von Natriumchlorid werden mit Wasser entfernt. Die nach der Grenzflächenkondensation hergestellten Polycarbonate können Molmassen von bis zu 200.000 g/mol erreichen, werden aber bei etwa 30.000 g/mol gekappt. Da die Endgruppenfunktionalisierung durch die Zugabe von Phenol oder 4-tert-Butylphenol eingeleitet wird,

weisen die durch Grenzflächenkondensation dargestellten Polycarbonate weniger OH-Gruppen auf als PC, das nach dem Verfahren der Schmelzkondensation hergestellt wird. [21]

Bei dem Verfahren der Schmelzkondensation reagiert Diphenylcarbonat in einer Umesterungsreaktion mit Bisphenol A unter Schutzgasatmosphäre bei Temperaturen zwischen 190 - 310 °C (Abb. 3). [17]



**Abb. 3:** Herstellungs- und Strukturformelschema der Schmelzkondensation von Polycarbonat.

In Anwesenheit eines Katalysators (Alkalisalze bzw. Phosphorsalze) werden die Monomere bei niedrigem Druck und bei Temperaturen zwischen 190 - 220 °C zunächst bis zu einem Umsatz von 80 – 90 % polykondensiert. Danach wird unter weiterer Druckverminderung und Temperaturen im Bereich von 300 °C der vollständige Umsatz zum PC erreicht. Das während der Reaktion anfallende Phenol wird durch den vorhandenen Unterdruck entfernt. Im Laufe der Reaktion nimmt die Viskosität der Schmelze so stark zu, dass die Molmasse des Polycarbonats auf maximal 30.000 g/mol begrenzt ist. Ein wesentlicher Vorteil der Schmelzkondensation besteht darin, dass der Produktionsprozess ohne Einsatz von giftigem Phosgen abläuft. Zusätzlich weisen die durch die Schmelzkondensation hergestellten Polycarbonate eine erhöhte OH-Konzentration auf, sind dadurch chemisch reaktiver und für einige Anwendungen ungeeignet.

## 2.2. Eigenschaften von Polycarbonat im kompakten Zustand

Polycarbonate auf Basis von Bisphenol A (BPA-PC) gehören zur Klasse der amorphen thermoplastischen Werkstoffe. Die amorphe Beschaffenheit wird bei Polycarbonat durch eine sehr langsame Kristallisationskinetik ermöglicht. Unter den richtigen Bedingungen, wie z.B. eine sehr langsame Abkühlung unter Druck, kann eine Kristallinität eingestellt werden.

Polycarbonat zeichnet sich durch hohe Transparenz, hohe Wärmeformbeständigkeit und durch eine gute Schlagzähigkeit aus. Die mittlere bis hohe Festigkeit und Härte, verbunden mit einem hohen Kriechmodul, sorgen bei Schlagbeanspruchungen für eine sehr hohe Arbeitsaufnahme, sodass Polycarbonate in vielen Anwendungsbereichen vertreten sind. [22] Allerdings besitzen Polycarbonate keine hohe Abriebfestigkeit (kerbempfindlich) und müssen daher mit Zusatzstoffen wie Kratzfestlacken modifiziert werden (z.B. für die Anwendung in Scheinwerfern).

Das Molekulargewicht von Polycarbonat beeinflusst stark die Prozessierbarkeit, sodass kommerziell verfügbare Systeme auf über 40.000 g/mol begrenzt sind. Bei hohen Molekulargewichten ist die Schmelzeviskosität von PC so hoch, dass keine sinnvolle Verarbeitung möglich ist. Unterhalb von einem Molekulargewicht von 18.000 g/mol verschlechtern sich im Allgemeinen die mechanischen und thermischen Eigenschaften. Die Dauereinsatztemperatur liegt für ein Bisphenol-A-Polycarbonat ( $T_g \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) im Bereich zwischen  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$  (bei entsprechender Schlagzähmodifikation) und  $+120 \text{ }^\circ\text{C}$ . [23]

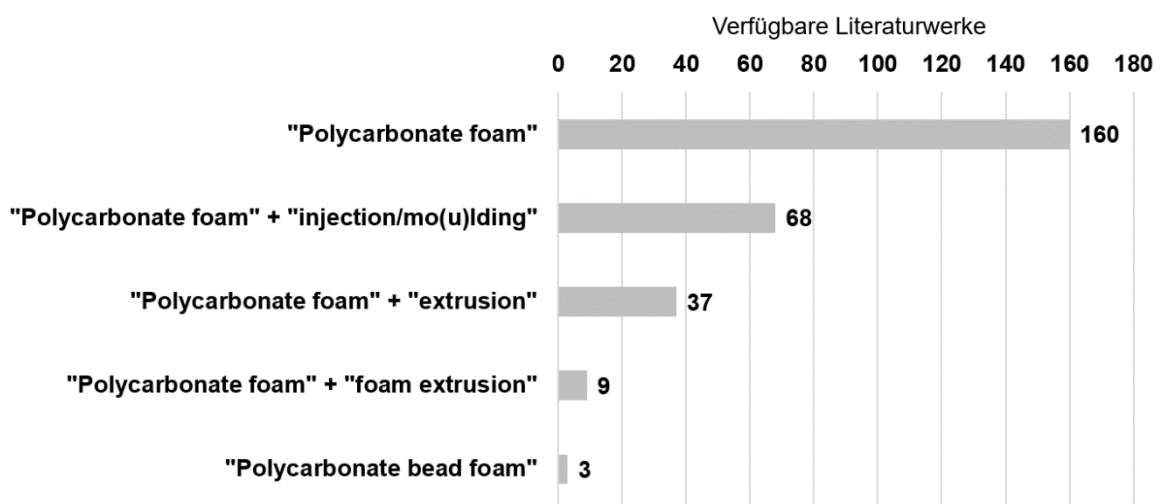
Einer der wesentlichen Schwachpunkte von PC besteht in der geringen chemischen Beständigkeit und Hydrolyseempfindlichkeit. Gegenüber verdünnten Säuren, Ölen und Fetten zeigt dieses Material noch ausreichende Stabilität, allerdings ist es gegenüber Basen, halogenierten und aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr unbeständig. Die mechanischen Eigenschaften werden durch Hydrolyse und dem damit verbundenen Molekulargewichtsabbau verschlechtert, außerdem vergilbt die Farbe des Polymers. PC absorbiert nahezu vollständig UV-Strahlung, was bei längerer Einwirkung vergilbte Oberflächen verursacht. Die UV-Strahlung bewirkt zunächst eine photochemische Umlagerung der Carbonatgruppen zu o-Mono- und o,o-Dihydroxybenzophenonen. Die Benzophenone sind selbst wieder als UV-Absorber aktiv und beschleunigen den Molekulargewichtsabbau durch Oxidation. Zusätzlich werden hydrolysierte phenolische Kettenenden langsam oxidiert, die eine Farbvertiefung herbeiführen. Darum muss PC entsprechend additiviert werden (UV-Stabilisatoren) um die Witterungsbeständigkeit zu verbessern. [11]

Polycarbonat eignet sich für den Lebensmittelkontakt und medizinische Einsatzgebiete nach den Richtlinien des Deutschen Bundesgesundheitsamtes, sofern bei der Herstellung keine Weichmacher verwendet werden. Polycarbonate auf Bisphenol A-Basis sind geschmacks- und geruchsfrei. [18] Der PC-Grundbaustein Bisphenol A (BPA) ist wegen der mutmaßlich hormonverändernden Wirkungsweise umstritten. BPA wird als die Ursache vieler Krankheiten wie Brustkrebs, Fettleibigkeit oder Diabetes angenommen und ist daher in der Vergangenheit in Verruf geraten. Die Reaktion war ein Verbot der Verwendung von PC in Babyflaschen durch mehrere Zulassungsbehörden (2011). Es gibt allerdings keine wissenschaftliche Grundlage für diese Beschränkung, sodass die EU das Verbot als eine reine Vorsichtsmaßnahme definiert. Die Europäische Behörde für Nahrungsmittelsicherheit (EFSA) bestätigte 2015, dass kein Gesundheitsrisiko für Verbraucher durch BPA-Exposition besteht. Weiter bestätigte die EFSA diese Ergebnisse in einer Studie im Jahr 2017 und 2019. Die tolerierbare tägliche Aufnahmemenge (TDI) für BPA wurde von 50 auf  $4 \text{ } \mu\text{g}$  pro kg Körpergewicht (tägliche Dosis) reduziert. [24,25]

### 2.3. Polycarbonatschäume

Die Herstellung eines Schaums aus amorphem Polycarbonat kann analog zur Herstellung eines Schaums aus amorphem Polystyrol über einen diskontinuierlichen Autoklavprozess oder einen kontinuierlichen Extrusionsprozess realisiert werden. Dabei wird unterschieden in die Herstellung von bereits **expandierten** PC-Schaumpartikeln (verschweißfertig) und Treibmittel-beladenen **expandierbaren** PC-Granulaten, welche in einem weiteren Prozessschritt (Vorschäumen) zu Schaumpartikeln verarbeitet werden. Die Herstellung der **expandierbaren** Granulate zeichnen sich durch eine höhere logistische Wirtschaftlichkeit und einer einfacheren Prozessführung aus. In geschlossenen Räumen dürfen Formteile aus expandierbaren Partikeln (z.B. Styropor®) nicht zum Einsatz kommen wegen der Gefahr der Emission alkaner Treibmittel.

Eine Recherche zum Stand der Forschung laut „Google Scholar“ zeigt zum Schlagwort „Polycarbonate foam“, dass nur 160 Werke in der Literatur (ohne Patente) bekannt sind (Abb. 4). Werden die Arbeiten zum Schlagwort „injection mo(u)lding“ ausgeschlossen, verbleiben 92 Veröffentlichungen. In den verbleibenden Veröffentlichungen beschreiben die meisten Arbeitsgruppen die Herstellung einfacher PC-Schäume im Autoklavprozess. Diese Arbeiten sind prozesstechnisch von geringer Relevanz, können jedoch für die Betrachtung physikalischer Grundlagen herangezogen werden. Die relevantesten Abfassungen werden im weiteren Verlauf betrachtet.



**Abb. 4:** Übersicht der Literatur zum aktuellen Forschungsstand auf „Google Scholar“.

Stand: 21.08.2022

Der Stand der Forschung zum Schlagwort „Polycarbonate bead foam“ ergibt drei Literaturstellen, davon sind zwei Werke Eigenliteratur. Die einzige noch überbleibende Publikation beschäftigt sich mit der Herstellung von PC-Partikeln im Batchverfahren. Zur Darstellung des

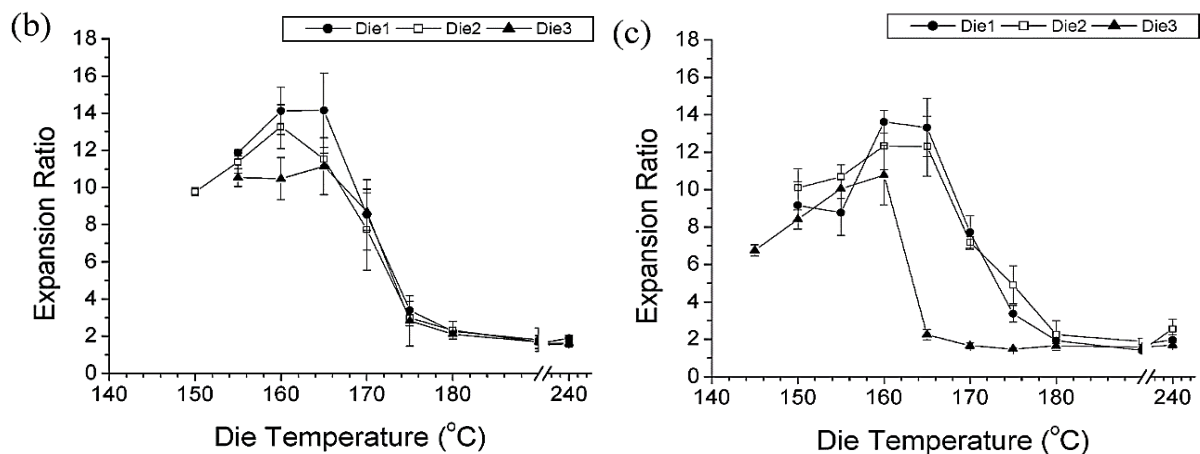
Standes der Forschung für diese Arbeit werden daher auch Publikationen zu Extrusionsschäumen aus Polycarbonat mit herangezogen und wichtige prozess- und rezepturtechnische Erkenntnisse diskutiert. Die nachfolgende Diskussion der Literatur ist von geringster zu höchster Relevanz im Hinblick auf den Stand der Forschung sortiert.

Die erste literaturbekannte Herstellung von Polycarbonatschäumen (Lexan 9030) geht auf *Kumar et al.* [26] zurück. Anfang der 90er Jahre gelang es *Kumar* durch das Batch-Verfahren nach der Temperatursprungmethode bei Temperaturen von 60 - 160 °C im Glycerinbad homogene mikrozelluläre Strukturen mit Zelldichten im Bereich von 1 bis  $10 \times 10^9$  Zellen pro  $\text{cm}^3$  herzustellen. Innerhalb dieses Experiments wurde Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) als geeignetes physikalisches Treibmittel verwendet. Zusätzlich hat *Kumar et al.* Sorptionsversuche durchgeführt und die maximale  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit in PC auf 9 Gew.-% (22 °C, 50 bar, 70 h Beladung) bestimmt und den weichmachenden Effekt der Gasaufnahme quantifiziert. Dabei gelang es *Kumar et al.* durch Variation der Expansionstemperatur mikrozelluläre Schäume mit Dichten im Bereich von  $110 \text{ kg/m}^3$  bei 160 °C zu produzieren. [26] Eine detaillierte Beschreibung des Zellwachstumsprozesses veröffentlichte *Kumar* etwa 10 Jahre später. [27] Die Herabsetzung des Glasüberganges von PC durch  $\text{CO}_2$  (weichmachender Effekt durch Vergrößerung des freien Volumens zwischen den Polymerketten) ist ein wichtiger Aspekt für die Materialverarbeitung und kann auf einen kontinuierlichen Prozess übertragen werden.

Auch *Ma et al.* [28] beschäftigten sich mit der Herstellung geschäumter Polycarbonate (unbekannte Makrolon Type). In ihrer Veröffentlichung beschreiben sie die Herstellung von mikrozellulären PC-Schäumen mit unimodalen und bimodalen Zellgrößenverteilungen nach dem Batchschaumverfahren mit super-kritischem  $\text{CO}_2$  als geeignetes physikalisches Treibmittel. Zur Darstellung unimodaler Schaumstrukturen variierten sie genau wie *Weller et al.* [29] vier Jahre zuvor einige Prozessparameter, wie den Sättigungsdruck, die Expansionstemperatur und die Expansionszeit, und untersuchten daraufhin deren Einfluss auf die Schaummorphologie. *Weller* und *Ma* [28,30] erhalten in ihren Untersuchungen sehr ähnliche Ergebnisse und fassen die von ihnen festgestellten Abhängigkeitsverhältnisse folgendermaßen zusammen: Mit zunehmendem Sättigungsdruck des superkritischen  $\text{CO}_2$  ist mehr Treibgas im Material gelöst, dementsprechend werden mehr Schaumzellen nukleiert, sodass folglich die Zelldichte steigt und die relative Dichte sinkt. Gleichzeitig nimmt die Zellgröße etwa linear mit steigendem Sättigungsdruck ab, solange die Viskosität der Matrix nicht zu gering ist, da sonst Zellkoaleszenz oder Zellzusammenbrüche auftreten. Wird die Expansionstemperatur erhöht, nimmt auch die durchschnittliche Zellgröße zu, gleichzeitig wird die Zellwanddicke reduziert. Zurückzuführen sind diese Ergebnisse auf eine verringerte Schmelzefestigkeit des PC mit zunehmender Temperatur, sodass die Zellen leichter reißen (Zellkoaleszenz). Mit zunehmender Expansionszeit

werden die Zellen größer, die Zellwände benachbarter Schaumzellen werden immer dünner, bis schließlich Zellwandbrüche auftreten können. Dementsprechend nimmt die Zellgröße mit der Expansionszeit zu, während die Zelldichte und die relative Dichte abnehmen. [28] Die grundlegenden physikalische Zusammenhänge können teilweise auf den kontinuierlichen Partikelschaumprozess sowie auf das Vorschäumen von expandierbaren PC übertragen werden.

Verglichen zum Batchprozess ist in der Literatur sehr viel weniger zu der Entstehung der Schaumstruktur im Extrusionsprozess zu finden. In ihrer Veröffentlichung beschäftigt sich *Park et al.* [31] sehr umfassend mit der Schaumextrusion von Polycarbonat (Lexan 101-112, MFI = 7 g/10 min bei 300 °C und 1,2 kg) und den dafür notwendigen Prozessparametern (mit statischer Mischeinheit). Es wurden das Expansionsverhalten von PC-Schäumen und das Nukleierungsverhalten einer CO<sub>2</sub>-beladenen PC-Schmelze in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern wie der Treibmittelkonzentration, der Düsengeometrie, der Düsentemperatur und dem Druckabfall an der Düse untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse aus dieser Arbeit sind hohe Expansionsverhältnisse bis zum Faktor 14 (Dichte von 85 kg/m<sup>3</sup>) in einem Temperaturbereich an der Düse von 160-165 °C bei Drücken um die 155 bar (Abb. 5(c)). Höhere Düsentemperaturen von 180 – 200 °C sind für die Schaumherstellung aus Polycarbonat laut ihrer Arbeit zu hoch.

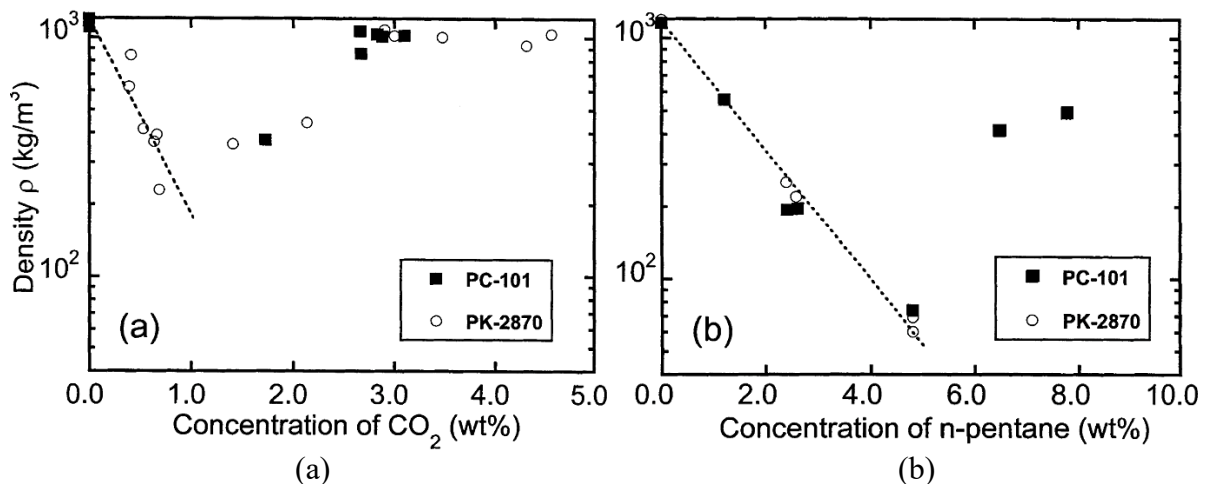


**Abb. 5:** Einfluss der Düsentemperatur auf die Schaumdichte von PC bei (b) 5 Gew.-% und (c) 7 Gew.-% CO<sub>2</sub> nach [31].

Den wichtigsten Stand der Forschung für kontinuierlich hergestellte PC-Schäume stellt die Arbeit von *Gendron* [32] dar. Sie berichten den Prozess und die Herstellung mikrozellulärer PC-Schäume durch Extrusion und korrelieren den Zusammenhang zwischen Treibmittelkonzentration und Schaumdichte. Als geeignete physikalische Treibmittel wurden CO<sub>2</sub> und n-Pentan betrachtet. Die wichtigste Erkenntnis aus der Arbeit von *Gendron et al.* ist die stark begrenzte Gaslöslichkeit von CO<sub>2</sub> im Schaumextrusionsprozess von Polycarbonat (Lexan 101-112,



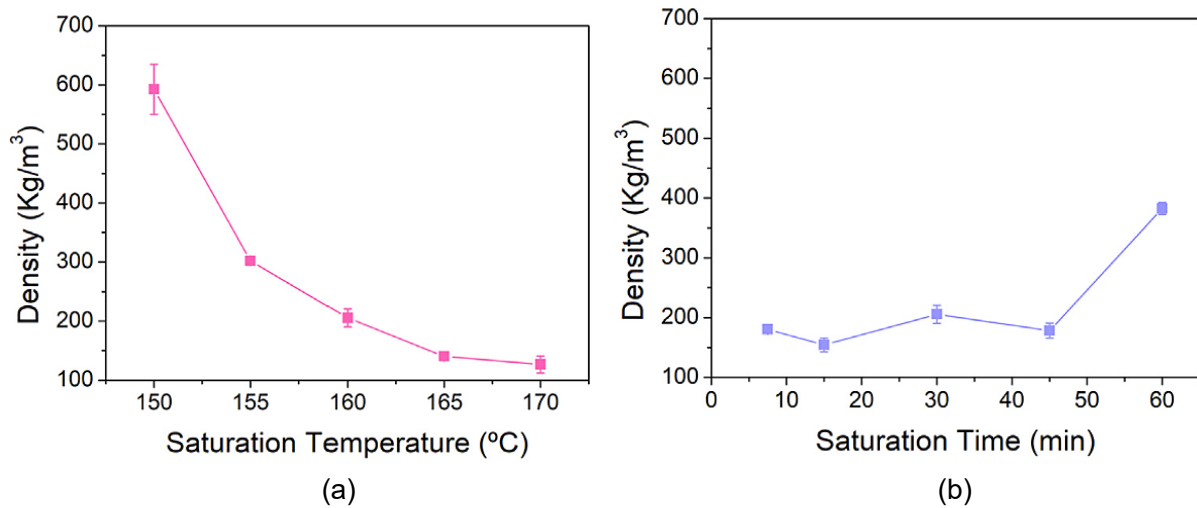
MFI = 7 g/10 min bei 300 °C und 1,2 kg; PK-2870, MFI = 2,5 bei 300 °C und 1,2 kg). In einer Löslichkeitsstudie konnten bei 50 bar und 225 °C 4 Gew.-% CO<sub>2</sub> und bei 50 bar und 250 °C lediglich 2,6 Gew.-% CO<sub>2</sub> in PC eingebracht werden. Schlussfolgernd sind während der kontinuierlichen Schaumextrusion maximal 2 - 3 Gew.-% CO<sub>2</sub> in PC bei üblichen Prozesstemperaturen für PC von 220 - 260 °C löslich (Abb. 6). Dabei wurde bei 1,5 Gew.-% CO<sub>2</sub> die niedrigste Schaumdichte von 400 kg/m<sup>3</sup> bei einem Zelldurchmesser von 5 µm erreicht. Eine Erhöhung des Treibmittelgehaltes führte zu einer Verschlechterung des Schaumes und der Prozessstabilität. Das verdeutlicht das Löslichkeitsoptimum der Treibmittel in seiner Arbeit. Bedingt durch die höhere Löslichkeit, längere Diffusionswege und ausgeprägten weichmachenden Effekt von n-Pentan im Vergleich zu CO<sub>2</sub>, werden mit n-Pentan geringere Schaumdichten von 60 kg/m<sup>3</sup> mit einem Zelldurchmesser von 1 mm bei gleichen Prozesstemperaturen, einem Druck von 30 bar und 5 Gew.-% Pentan berichtet. [32] Die Analysen von *Gendron* und seiner Arbeitsgruppe bezüglich der Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in PC korrelieren in guter Näherung mit der Literaturrecherche in Tab. 1.



**Abb. 6:** Korrelation zwischen Treibmittelgehalt und PC-Schaumdichte in kontinuierlicher Schaumextrusion nach [32].

Die einzige bekannte Fremdliteratur, die explizit Polycarbonat-Partikelschäume beschreibt, wurde 2021 von *Sánchez-Calderón et al.* [33] veröffentlicht. In seiner Arbeit wird ein PC-Partikelschaum (Lexan 105, MFI=7 g/10 min bei 300 °C und 1,2 kg) aus Mikrogranulat in einem Rührautoklav im diskontinuierlichen Batchprozess realisiert und dabei eine Kristallinität in Polycarbonat eingestellt. Für die Herstellung wurden 4 g PC-Mikrogranulat und grenzflächenaktive Additive (Laurylsulfat, Calciumstearat) in 440 ml Wasser vorgelegt und bei 120 bar mit CO<sub>2</sub> beladen. Eine Treibmittelkonzentration wird durch die Autoren nicht angegeben, aber anhand verfügbarer Daten bei diesen Gegebenheiten bei 1,4 - 3,6 Gew.-% CO<sub>2</sub> erwartet. Studiert wurden die Einflüsse von Beladungszeiten (bis zu 60 min) und Prozesstemperatur

(150 - 175 °C) auf die Schaumdichte und Zellmorphologie. Das beste Ergebnis ist ein PC-Partikelschaum mit einer Dichte von rund 120 kg/m<sup>3</sup> und einem Zelldurchmesser von rund 5,5 µm und einer Kristallinität von 0,6 – 4 % (Abb. 7). Obwohl dies die einzige Publikation ist, die explizit EPC beschreibt, bleibt die Relevanz für diese Arbeit gering. Der diskontinuierliche Prozess ist mengentechnisch nur im Kleinstmaßstab anwendbar, sowie anlagentechnisch bei 120 bar industriell kaum umsetzbar.



**Abb. 7:** Auszug der Ergebnisse für Korrelation zwischen Sättigungstemperatur, Dichte und Sättigungszeit bei 120 bar nach [33].

Eine umfassende, weiterführende Literaturrecherche zum Thema PC-Schäume ist in Tab. 1 nach dem Herstellungsprozess gegliedert und nach absteigender Relevanz zusammengetragen.

**Tab. 1:** Literaturbekannte Forschung geschäumter Polycarbonate. Stand: 22.08.2021

| Autor                                       | Material         | Versuch                          | Prozessparameter   | Schaumkennwerte  |
|---|------------------|----------------------------------|--|--|
| <b>Kontinuierlicher Prozess (Extrusion)</b> |                  |                                  |  |  |
| Weingart et al. [34]                        | Makrolon ET 3113 | Schaumextrusion mit Granulierung | Treibmittelkonzentration: 1,5 Gew.-% CO <sub>2</sub><br>Düsentemperatur: 220 - 260 °C,<br>Druck an der Düse: 140 bar                               | ρ: 0,20 g/cm <sup>3</sup><br>Zell-Ø: 81 µm                                       |
| Gendron et al. [32]                         | Lexan 101 2870   | Schaumextrusion                  | Treibmittelkonzentration: 0 - 4,5 Gew.-% CO <sub>2</sub><br>(0 - 8 Gew.-% n-Pentan)<br>Düsentemperatur: 220 - 260 °C,<br>Druck an der Düse: 50 bar | ρ: 0,4 - 0,7 g/cm <sup>3</sup><br>(ρ: 0,06 g/cm <sup>3</sup> )<br>Zell-Ø: 2-5 µm |
| Park et al. [31]                            | Lexan 101-112    | Schaumextrusion                  | Treibmittelkonzentration: 3 - 7 Gew.-% CO <sub>2</sub><br>Düsentemperatur: 150-240 °C,<br>Druck an der Düse: 155 bar                               | ρ: 0,09 g/cm <sup>3</sup><br>Zell-Ø: < 10 µm                                     |

| Diskontinuierlicher Prozess (Batch)    |                         |              |   |   |
|--|-------------------------|--------------|---|---|
| <i>Sánchez-Calderón et al.</i><br>[33] | Lexan 105               | Rührautoklav | Beladung bei: 175 °C, 120 bar<br>Beladung für 15 - 30 min<br>Treibmittelkonzentration:<br>~ 1,4 - 3,6 Gew.-% CO <sub>2</sub>                              | $\rho$ : 0,12 g/cm <sup>3</sup><br>Zell-Ø: 5,4 µm               |
| <i>Kumar et al.</i><br>[26]            | Lexan 9030              | Autoklav     | Beladung bei: 22 °C, 50 bar<br>Schäumen bei: 60 - 160 °C<br>Beladung für: 70 h<br>Treibmittelkonzentration:<br>9 Gew.-% CO <sub>2</sub>                   | $\rho$ : 0,1 - 1,2 g/cm <sup>3</sup><br>Zell-Ø: 2 - 11 µm       |
| <i>Ma et al.</i><br>[28]               | (Material der Bayer AG) | Autoklav     | Beladung bei: 60 °C, 100 - 200 bar<br>Beladung für: 6 h<br>Schäumen: 110 - 160 °C, 5 - 30 s<br>Treibmittelkonzentration:<br>8 - 11 Gew.-% CO <sub>2</sub> | $\rho$ : 0,05 - 0,35 g/cm <sup>3</sup><br>Zell-Ø: 7,2 - 10,7 µm |
| <i>Weller et al.</i><br>[30]           | Lexan 9030              | Autoklav     | Beladung bei: 27 °C, 10 - 60 bar<br>Beladung für: 60 h<br>Schäumen bei: 105-139 °C, 3 min<br>Treibmittelkonzentration:<br>0 - 9 Gew.-% CO <sub>2</sub>    | $\rho$ : 0,56 g/cm <sup>3</sup><br>Zell-Ø: 2,6 - 37,1 µm        |
| <i>Kumar et al.</i><br>[35]            | Lexan 9030              | Autoklav     | Beladung bei: 20 °C, 50 bar<br>Beladung für 6 h<br>Schäumen bei 110 °C, 30 s,<br>Treibmittelkonzentration:<br>0 - 8 Gew.-% CO <sub>2</sub>                | $\rho$ : -<br>Zell-Ø: -   |
| <i>Kumar et al.</i><br>[36]            | Lexan 9030              | Autoklav     | Beladung bei: 22 °C, 55 bar<br>Beladung für: 60 h<br>Schäumen bei: 60-180 °C, 30 s<br>Treibmittelkonzentration:<br>9 Gew.-% CO <sub>2</sub>               | $\rho$ : 0,12 - 1,16 g/cm <sup>3</sup><br>Zell-Ø: 1,6 - 8,9 µm  |
| <i>Bureau et al.</i><br>[37]           | GE Lexan 9034           | Autoklav     | Beladung bei 22 °C, 4 & 5 bar<br>Beladung für: 240 - 336 h<br>Schäumen bei: 86 & 89 °C, 10 min<br>Treibmittelkonzentration:<br>~ 9 Gew.-% CO <sub>2</sub> | $\rho$ : 0,7 - 0,9 g/cm <sup>3</sup><br>Zell-Ø: 10 µm           |
| <i>Seeler et al.</i><br>[38]           | Lexan 9030              | Autoklav     | Beladung bei: 22 °C, 7-55 bar<br>Beladung für: 60 h<br>Schäumen bei: -<br>Treibmittelkonzentration:<br>0 - 9 Gew.-% CO <sub>2</sub>                       | $\rho$ : -<br>Zell-Ø: -   |

Für die zweite Methode (Treibmittel-beladene Granulate) zur Herstellung von **expandierbaren** PC-Partikelschäumen wurde ebenfalls eine Literaturrecherche durchgeführt. Laut Recherche gibt es nur eine Patentfamilie. Diese ist von der BASF SA und beschäftigt sich mit der Herstellung von **expandierbaren** Partikelschäumen aus einem PC/PBT-Blend in einem kontinuierlichen Prozess [39]. Die bereits oben diskutierte Arbeit von *Gendron et al.*, ist das einzige bekannte Werk über einen kontinuierlichen Prozess zum Herstellen von PC-Schäumen mit n-Pentan [32].

Mit dieser Dissertation soll daher der Kenntnisstand zur Thematik der Herstellung von Partikelschäumen aus Polycarbonat (über zwei Ansätze) erweitert werden und im Sinne von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sollen Zusammenhänge zwischen der Verarbeitung, der Struktur der Schäume und den Eigenschaften aufgezeigt werden.

## 2.4. Chemische Modifikation von Polycarbonat

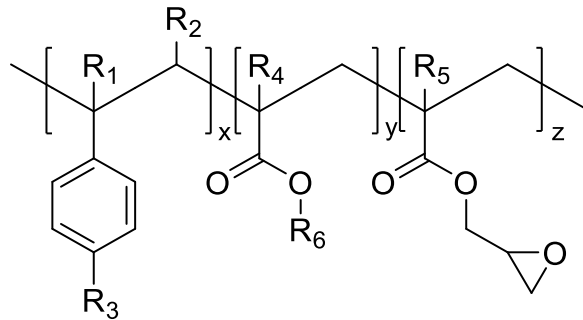
Durch eine Reihe von Zusatzstoffen kann PC sowohl chemisch als auch physikalisch modifiziert werden [18]. Zur physikalischen Modifizierung haben sich vor allem zahlreiche Blends (z.B. ABS, PBT) und PC-Typen mit Additiven (Flammschutzmittel, Licht- und UV-Stabilisatoren, Pigmente und Färbemittel) bewährt [21][23]. Zur chemischen Modifizierung von PC, die für diese Arbeit relevant ist, eignen sich in der Regel Verzweiger-Monomere, Co-Monomere und Molmassenregler [21]. Reines, lineares Polycarbonat hat zum Schäumen eine zu geringe Schmelzfestigkeit. Mit dem Wachstum von Schaumblasen sind Dehnströmungen verbunden, sodass bei geringer Schmelzfestigkeit keine ausreichende Stabilisierung der Blasenstruktur stattfindet, weil die Moleküle einfach voneinander abgleiten können. [40]

Das Ziel der chemischen Modifizierung ist es durch reaktive Extrusion von PC mit reaktiven Makromonomeren eine ausreichende Festigkeit der Polymerschmelze beim Schäumen zu gewährleisten. Dabei wird durch einen kontrollierten Molekulargewichtsaufbau eine verzweigte / teilvernetzte Polymertopologie eingestellt, welche eine bessere Verschlaufung der Makromoleküle bei der Expansion beim Schäumen möglich macht.

Eine verbreitete Methode zum Molekulargewichtsaufbau (z.B. Recyclingindustrie) ist die chemische in-line Modifikation von Polyestern durch Kettenverlängerung. Die Verarbeitung von thermoplastischen Polykondensaten wie z.B. Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polyamiden (PA6, PA66) oder Polycarbonaten (PC) geht mit hohen Prozesstemperaturen ( $> 200\text{ °C}$ ) einher, welche Zersetzungsreaktionen hervorrufen können. Thermische, oxidative oder hydrolytische Reaktionen bewirken Spaltungen der Polymerketten und verursachen dadurch eine drastische Molekulargewichtsabnahme. Diese Abnahme bewirkt verschlechterte thermische und mechanische Eigenschaften des Endproduktes. Deswegen werden reaktive Makromonomere eingesetzt, die während des Recyclings / Downcyclings das Molekulargewicht erhöhen. [41]

Während der Kettenverlängerung reagieren bi- oder multifunktionale Verbindungen, die im Bereich der Schmelztemperatur des Polymers thermisch stabil sind, mit den Endgruppen des zu verarbeitenden Polykondensats und bewirken eine Molekulargewichtserhöhung. Unterschieden werden lineare, nicht-lineare und polymere Kettenverlängerer (abgekürzt als KV). Lineare Kettenverlängerer sind bifunktionelle Verbindungen (z. B. für  $z = 2$  in Abb. 8), die genau zwei Polymerketten miteinander verbinden und lineare Polymere ergeben. Daher wird eine große Menge an linearen KV benötigt, um das Molekulargewicht des resultierenden kettenverlängerten linearen Polykondensats signifikant zu steigern. Nichtlineare Kettenverlängerer sind

multifunktionale Verbindungen, die den Nachteil eines begrenzten Verarbeitungsfensters besitzen, da eine mögliche Überdosierung des zugesetzten Additivs schnell zur Gelierung und Vernetzung des Materials führt. Sehr häufig wird in der Literatur über die Verwendung der BASF Joncryl<sup>®</sup> Kettenverlängerer (Abb. 8) berichtet. Es handelt sich um multifunktionale KV-Systeme auf Basis von Styrol-Acryl basierten Polymeren. [42–45]

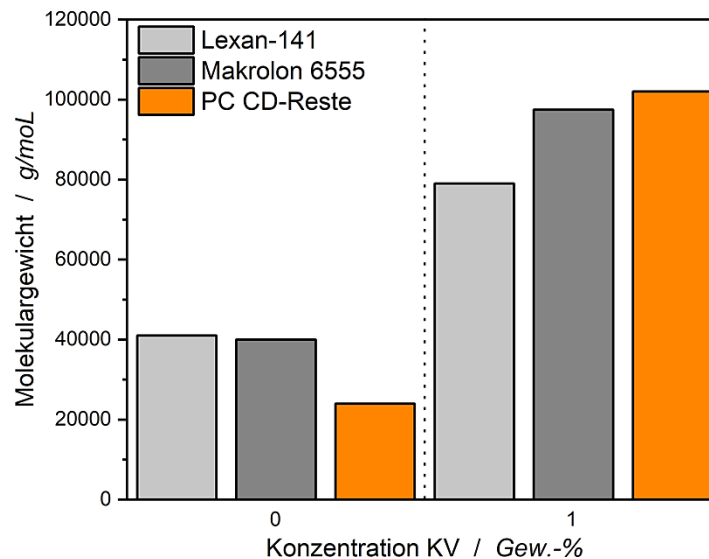


**Abb. 8:** Allgemeine chemische Struktur des Styrol-Acryl basierten multifunktionalen Kettenverlängerers [41].

Die organischen Reste  $R_1$ - $R_5$  können H,  $\text{CH}_3$  oder längere Alkylgruppen sein bzw. Kombinationen aus ihnen. Der Rest  $R_6$  besteht aus einer Alkylgruppe und  $x$ ,  $y$  und  $z$  können zwischen 1 - 20 variieren. Im Anhang ist in Abb. 60 - Abb. 63 der Mechanismus der Kettenverlängerung, für den Fall a) dass zwei PC-Ketten miteinander linear verbunden werden, b) dass durch den Kettenverlängerungs- Prozess ein verzweigtes Polymer entsteht, c) dass der Kettenverlängerer eine Nebenreaktion bewirkt und d) dass der KV eine Selbstreaktion eingeht, dargestellt. Das mehrfach funktionalisierte Oligomer verlängert bzw. verbindet die Polymerketten durch Ringöffnungs-, Umesterungs- oder Additionsreaktion mit der Epoxidgruppe. In Polycarbonaten wird die Kettenverlängerung über die Veretherung der phenolischen Kettenenden reguliert. Die Funktionalität bzw. Anzahl der reaktiven Epoxygruppen ist für den in Abb. 8 dargestellten Kettenverlängerer größer als 4 ( $f_n > 4$ ). [41]

Eine andere weit verbreitete Methode zur Darstellung linearer Polykondensate mit hohem Molekulargewicht stellt die Festphasenpolymerisation (solid-state polymerization (SSP)) dar. Im Gegensatz zur Kettenverlängerung erfordert die Festphasenpolymerisation einen viel größeren apparativen Aufwand und ist daher mit höheren Betriebs- und Energiekosten verbunden, verglichen zum kleineren Investitions- und Kostenaufwand beim reaktiven Extrusionsprozess. [42] Die Kupplungsreaktion zum kettenverlängerten Polykondensat nach dem Verlängerungsprozess findet im Vergleich zur Festphasenpolymerisation innerhalb von wenigen Minuten im Extruder statt und bedarf keines zusätzlichen Prozessschrittes. [43] Über die Anwendung von Kettenverlängerer in PC ist in der Literatur wenig bekannt. In ihrer Veröffentlichung berichten Villalobos et al. über die Umsetzung des kommerziellen KV (Joncryl<sup>®</sup>-ADR-4368, BASF SE)

mit verschiedenen recycelten PC-Proben und den dadurch hervorgerufenen Molekulargewichtsaufbau (Abb. 9). Ihren Ergebnissen zufolge bewirkt die Modifikation der verschiedenen recycelten PC-Typen mit 1 Gew.-% KV einen MW-Aufbau zwischen 95 % und 300 %. [41]



**Abb. 9:** Effekt von 1 Gew.-% Joncryl-ADR-4368 auf das Molekulargewicht von drei verschiedenen rezyklierten PC-Typen. [41]

Daraus wird deutlich, dass der verwendete KV auf effektive Weise mit PC reagiert. Im Zusammenhang mit anderen Kondensationspolymeren bzw. Polyestern ist in der Literatur wesentlich mehr über den Einsatz von Epoxy-funktionalisierten Kettenverlängerern bekannt. [45,46]

## 2.5. Expandierte und expandierbare Polycarbonat Partikelschäume

Der einfachste kontinuierliche Prozess besteht aus einem Doppelschneckenextruder mit Gasdosierung, einer Schmelzpumpe, einem statischen Wärmetauscher zum Kühlen und einer Granuliereinheit. Die prozesstechnisch flexibelste Anlage für eine Schaumherstellung ist eine Tandem-Extrusionsanlage bestehend aus einem schnell-laufenden Doppelschneckenextruder mit Gasdosierung und einem angeschlossenen, langsamen Einschneckenextruder mit einer großen Zylinderoberfläche zur Kühlung und Förderung der Schmelze. Die Schmelzpumpe am Ende des Einschneckenextruders fördert die Schmelze in die Granuliereinheit. Beim Granulieren wird der Treibmittel-beladene Schmelzestrang in kleine runde Partikel durch ein rotierendes Messer in einen Wasserkreislauf abgelängt, getrocknet und ausgegeben. Die Unter-Wasser-Granulierung ist dabei der Stand der Technik.

Je nach Polymerwerkstoff und Prozessführung können **expandierte** oder **expandierbare** Partikel hergestellt werden [11]. Der einzige Unterschied ist, dass bei expandierbaren Partikeln die Expansion durch hohen Wasserdruck von 15 – 30 bar unterbunden wird. Das Verfahren im

Tandemaufbau ist in der Literatur detailliert von *Köppl et al.* beschrieben [47]. Der detaillierte Mechanismus der Schaumbildung läuft über vier Schritte (1) **Homogenisierung**, (2) **Nukleierung**, (3) **Zellwachstum** und (4) **Schaumstabilisierung** ab. Die Schaumtheorie und ihre physikalischen Grundlagen sind bekannt und bereits sehr detailliert in der Literatur dargestellt, so dass auf eine erneute Wiedergabe an dieser Stelle, unter Verweis auf Literatur, verzichtet wird [1,48–52].

Eine wesentliche Voraussetzung für die Herstellung von **expandierbaren** Partikelschäumen ist eine amorphe Polymermatrix mit einer hohen Glasübergangstemperatur ( $> 100\text{ °C}$ ). Bei einer teilkristallinen Polymermatrix haben die amorphen Bereiche eine niedrige Glasübergangstemperatur und damit eine hohe Beweglichkeit, wodurch die Gasmoleküle in den amorphen Bereichen nicht gehalten werden können. Die kristallinen Bereiche speichern praktisch kein Gas.

Eine Betrachtung der Literatur zur Herstellung von expandierbarem Granulat zeigt, dass die Information nur in Patentform zu finden ist. Am weitesten verbreitet ist der als „Styropor<sup>®</sup>“ bekannte Partikelschaum, welcher aus Polystyrol besteht und in der öffentlichen Forschung noch immer von großem Interesse ist (Startup SUMTEQ GbR). Seit der Erfindung in 1950 wurden zahlreiche Patente und Publikationen dazu veröffentlicht. Neben der Herstellung mittels Suspensionspolymerisation, bietet die BASF auch ein Treibmittel-beladenes extrudiertes Granulat an, welches 2003 patentiert wurde. *Dietzen et al.* [53] beschreiben darin die kontinuierliche Herstellung eines expandierbaren PS-Granulats mit hohem Molekulargewicht von 220.000 - 300.000 g/mol und hoher Durchsatzrate von 100 kg/h. Als Treibmittel wird n-Pentan verwendet (6 Gew.-%). Die Schmelze wird dabei bei 160 - 200 °C verarbeitet und vor der UWG auf 120 °C heruntergekühlt. Je nach Schmelztemperatur, Düsengeometrie und Düsenplattengeometrie entstehen Granulatkörner mit 0,5 - 1 mm Durchmesser. [53,54]

Ein weiterer, durch einen kontinuierlichen Prozess hergestellter, expandierbarer Partikelschaum basiert auf einem Blend aus Polylaktid (PLA) und Polybutylensuccinat (PBS). Polylaktide sind aus biobasierten Ressourcen hergestellte Polyester, die nach EN 13432 als biologisch abbaubar gelten [55]. Durch den erhöhten Bedarf an nachhaltigen Lösungen, wird es als potenzieller Ersatz für PS, PP und PET bewertet [56]. Die Herstellung von PLA Schäumen in einem kontinuierlichen Prozess ist in der Literatur umfassend beschrieben [57–61]. Das expandierbare PLA / PBS Blend wird seit 2016 als „*ecovio* <sup>®</sup> EA“ von der BASF kommerziell vertrieben. [62] Das Verfahren zur Herstellung dieses expandierbaren Partikelschaumes aus PLA und PBS (75/25) wurde von *Lohmann et al.* [62] veröffentlicht. Neben PLA / PBS sind in der Formulierung 0,1 - 2 Gew.-% Kettenverlängerer und 0,5 - 1 Gew.-% Talkum enthalten. Als Treibmittel werden n-Pentan und iso-Pentan eingesetzt. Das Gemisch wird bei einer Temperatur von

260 °C durch eine Düsenplatte mit 50 Löchern mit 0,65 mm Durchmesser mit einem Durchsatz von 70 kg/h hergestellt. Die Wassertemperatur der UWG beträgt 40 °C bei einem Druck von 20 bar. Eine Besonderheit dieses Verfahrens ist der Einsatz eines zweiten Treibmittels. Das Co-Treibmittel, in diesem Fall 0,15 Gew.-% Stickstoff, führt zu einer Verbesserung der Zellstruktur, indem eine „Vornukleierung“ von Zellkeimen bei der Unterwassergranulierung verursacht wird. [62] Bei der 24-stündigen Nachlagerung entweicht das Treibmittel vollständig und hinterlässt zusätzliche Nukleierungskeime in den expandierbaren Partikeln. Auf diesem Weg sind kürzere Vorschäumzeiten, minimale Schaumdichten und eine Reduzierung des benötigten Haupttreibmittels möglich. Eine weitere Auffälligkeit dieses Verfahrens ist das Beschichten der PLA-Granulate bei 20 - 40 °C mit einer dünnen Schicht (0,25 - 0,5 Gew.-%) aus amorphem PLA, mittels einer wässrigen Dispersion. Dieser zusätzliche Schritt sorgt für einen niedrigeren Pentanverlust und eine bessere Verschweißqualität des Schaumes. Das Material lässt sich mit herkömmlichen EPS- und EPP-Formteilautomaten zu Formteilen mit Dichten bis zu 25 kg/m<sup>3</sup> verarbeiten. [63]

Neuere Entwicklungen sind vor allem im Bereich Hochtemperaturthermoplaste zu finden. Sie ermöglichen eine Wärmeformbeständigkeit oberhalb von 200 °C und Flammwidrigkeit. Sie sind somit für Luft- und Raumfahrt besonders interessant [64]. Die Forschungsgruppe um *Queroz DaFonseca* [65] entwickelte ein expandierbares Granulat auf der Basis von Polyethersulfon (PESU) mit Aceton als Treibmittel. Das Aceton wird dem kontinuierlichen Prozess gekühlt zugeführt. Als Nukleierungsmittel (NA) enthält die Schmelze zudem Talkum, Grafit oder TiO<sub>2</sub>. Die Schmelze wird bei 300 - 350 °C im Extruder homogenisiert, additiviert und auf 180 - 250 °C heruntergekühlt. Anschließend wird die Schmelze in 75 - 99 °C heißes Wasser mit einem Druck von 10 - 20 bar zu 1 mm großen Partikeln extrudiert. Die Durchsatzrate beträgt dabei lediglich 5 kg/h. Das Vorschäumen findet in einem Umluftofen bei 220 - 250 °C für 10 - 150 s statt und ermöglicht Schaumdichten von 40 - 150 kg/m<sup>3</sup> mit einem mittleren Zelldurchmesser unter 150 µm. [65]

Neben den gerade beschriebenen Verfahren, sind auch Patente zu expandierbaren Partikeln zu finden, die noch nicht im groß-industriellen Maßstab produziert werden. E-PEI [66] und EPA [67] gehören zu dieser Kategorie. Im Fall von Expandierten Polyamiden (EPA) besteht die Matrix aus 55 % oder mehr Polyamid (teilkristallin) und 45 % oder weniger aus amorphen PS / SAN / ABS. Dabei dient der amorphe Bestandteil als Treibmittelspeicher und gibt es beim Vorschäumen frei. Eine Übersicht zu allen beschriebenen Verfahren und deren Parameter ist in Tab. 2 dargestellt.



**Tab. 2:** Übersicht ausgewählter Patentreiteratur über expandierbare Partikelschäume mittels kontinuierlicher Herstellung über Extrusion & UWG. Stand: 22.08.2021

| Autor   | Material<br>Handelsname                          | Parameter Extruder + UWG   | Ergebnisse  |
|---|--|--|---|
| <i>Dietzen et al.</i><br>BASF<br>WO2003/106544<br>[53]            | PS<br>"Styropor®"                                | 6 Gew.-% n-Pentan<br>$T_{\text{melt}} = 120 - 240 \text{ °C}$<br>Düsen = 300 x 0,4-0,6 mm<br>$T_{\text{Wasser}} = 50 \text{ °C}$ , 1 – 10 bar<br>Durchsatz = 100 kg/h                | Partikel $\varnothing = 0,55 - 1 \text{ mm}$<br>$\rho = 15 - 90 \text{ kg/m}^3$ |
| <i>Schips et al.</i><br>BASF<br>WO2008/125250<br>[68]             | PS (amorph) / PE<br>(teilkristallin)<br>„E-Por®“ | 8 Gew.-% Pentan S<br>$T_{\text{melt}} = 180 - 240 \text{ °C}$<br>Düsen = 4 x 0,65 mm<br>$T_{\text{Wasser}} = 45 \text{ °C}$ , 12 bar<br>Durchsatz = 4 – 50 kg/h                      | Partikel $\varnothing = 1,2 \text{ mm}$<br>$\rho = 15 - 25 \text{ kg/m}^3$      |
| <i>Kriha et al.</i><br>BASF<br>WO2011/134996<br>[67]              | PA (min. 55 %)<br>PS/ABS/SAN<br>(45 % max.)      | <1 Gew.-% iso-Pentan<br>+ 4 Gew.-% Wasser<br>$T_{\text{melt}} = 170 - 280 \text{ °C}$<br>Düsen = 1 x 0,75 mm<br>$T_{\text{Wasser}} = 42 \text{ °C}$ , 5-20 bar<br>Durchsatz = 3 kg/h | Partikel $\varnothing = 1,25 \text{ mm}$<br>$\rho = 60 - 200 \text{ kg/m}^3$    |
| <i>Lohmann et al.</i><br>BASF<br>WO2016/096481<br>[63]            | PLA/PBS<br>"ecovio®"                             | iso-/n-Pentan + N <sub>2</sub><br>$T_{\text{melt}} = 160 - 240 \text{ °C}$<br>Düsen = 50 x 0,65 mm<br>$T_{\text{Wasser}} = 5 - 20 \text{ °C}$ , 20 bar<br>Durchsatz = 70 kg/h        | Partikel $\varnothing < 2 \text{ mm}$<br>$\rho = 25 \text{ kg/m}^3$             |
| <i>Queiroz De Fonseca et al.</i><br>BASF<br>WO2019/025245<br>[65] | PESU<br>"Ultrason®"                              | 3 – 10 Gew.-% Aceton<br>$T_{\text{melt}} = 180 - 350 \text{ °C}$<br>Düsen = 1 x 1 mm<br>$T_{\text{Wasser}} = 75 - 99 \text{ °C}$ , 10 - 20 bar<br>Durchsatz = 5 kg/m <sup>3</sup>    | Partikel $\varnothing = 0,9 - 1,0$<br>$\rho = 40 - 150 \text{ kg/m}^3$          |
| <i>Traßl et al.</i><br>Evonik<br>WO2019/038213<br>[66]            | PEI  | 0,5 – 10 Gew.-% Aceton / Alkane / etc.<br>$T_{\text{melt}} = 250 - 360 \text{ °C}$<br>$T_{\text{Foaming}} = 200 \text{ °C}$  | Partikel $\varnothing = -$<br>$\rho = 50 - 150 \text{ kg/m}^3$                  |

Nach der Herstellung der **expandierbaren** Partikel werden diese zunächst vorgeschäumt und anschließend in Formteilautomaten zu Bauteilen verschweißt. *Raps et al.* [11] fassen die dabei verwendete Standard-Heißdampfmethodem am Beispiel EPS und EPP zusammen: Das **expandierbare** PS-Mikrogranulat wird unter Rühren mit Heißdampf und Druck vorgeschäumt. Beim anschließenden Nachlagern findet ein Gasausgleich statt und es entstehen stabile Schaumperlen. Die geschäumten Perlen werden anschließend im Formteilautomat zum Bauteil verschweißt (Diffusionsschweißen). Die Schaumperlen werden über Druckluft ins Werkzeug gefüllt, um eine gute Flächenpressung zwischen den Partikeln zu gewährleisten. Nachfolgend strömt über die Siedetemperatur und bei Druckbeaufschlagung erhitzter, gesättigter Wasserdampf (Heißdampf) unter Druck in die Form und die Schaumpartikel versintern. Bei der Herstellung von EPP-Schaumteilen entfällt der Schritt des Vorschäumens, da hier beim ersten Herstellungsschritt schon **expandierte** Perlen entstehen. [11] Dabei entstehen Formteile mit maximaler Dauergebrauchstemperatur von 80 °C (EPS) und 110 °C (EPP) [69].

Im Vergleich dazu haben Hochtemperatur-Thermoplaste Erweichungstemperaturen von 180 - 250 °C. Mit kommerziellen Anlagen kann das Vorschäumen bzw. Verschweißen mit Wasserdampf oberhalb von Temperaturen von 140 °C bzw. 190 °C technisch nicht realisiert werden. Für einen Betrieb bei Dampfdrücken oberhalb von 12 bar (190 °C) ist eine aufwendige Anlagentechnik notwendig, sodass europaweit nur wenig bekannte Anlagen existieren. In den letzten Jahren stieg die Nachfrage nach temperaturbeständigen Partikelschäumen z.B. für den Luftfahrt- und Automobilsektor enorm, sodass Verfahren entwickelt wurden, die zum Vorschäumen und Verschweißen elektromagnetische Strahlung im Kurzwellenbereich statt Wasserdampf nutzen. Diese Methoden eröffnen neue Chancen, Partikelschäume aus Hochleistungspolymeren energieeffizient herzustellen. Ein weiterer, in der nachfolgend beschriebenen Literatur immer wieder genannter Vorteil, ist der homogene Energieeintrag. Beim klassischen Verfahren im Formteilautomat erhitzt der Schaumpartikel ungleichmäßig von außen nach innen. Mit Kurzwellenstrahlung geschieht dies gleichmäßiger durch den Probendurchschnitt, weil diese viel schneller in die Tiefe des Partikels eintritt. Besonders hinsichtlich der Zykluszeit, des Energieeinsatzes und der Produktqualität könnte Strahlung den traditionellen Verfahren überlegen sein. [70]

Die hohe Glasübergangstemperatur von Polycarbonat bei 150 °C macht das Vorschäumen mittels IR-Strahlung anlagentechnisch relevant und notwendig für die vorliegende Arbeit. Jenseits des sichtbaren Lichts besteht das Spektrum elektromagnetischer Wellen mit größerer Wellenlänge aus Infrarotstrahlung (0,78 µm - 1 mm), Mikrowellenstrahlung (1 mm - 30 cm) und Radiowellen (> 30 cm). Wellen können, je nach Beschaffenheit der Materialoberfläche, reflektiert, absorbiert, gestreut oder transmittiert werden. [71] Für expandierbare Schäume ist die Absorption von Bedeutung. Dafür wird die Energie der Strahlung durch Anregungen von Bewegungen auf atomarer Ebene in Wärmeenergie  $E$  umgewandelt. Durch Valenz- und Deformationsschwingungen, die die Winkelstellung oder Abstand der Atome schwingend verändern, entstehen charakteristische Absorptionskanten. Jede Atombindung hat ihre eigene, charakteristische Eigenfrequenz. Das Frequenzband von naher und mittlerer IR-Strahlung trifft die Eigenschwingungen organischer Verbindungen, wie beispielsweise die C-C-, C-H-, C-O-, C=C-Bindung. Diese sind in Tabellenwerken festgehalten und werden vor allem bei der IR-Spektroskopie eingesetzt. [71]

Beim Vorschäumen ist die zugeführte Energie über Zeit (Leistung) ausschlaggebend für die Zellnukleierung und wird im Standard-Prozess über die Temperatur vom Heißdampf realisiert. Beim Schäumen durch IR-Strahlung wird diese Energiezufuhr über die Strahlungsenergie und der daraus resultierenden Wärme erbracht. *Bernhard et al.* [72] beschreiben in ihrer Erfindung eine kontinuierliche Anlage zum Aufschäumen expandierbarer Partikelschäume mit IR-

Strahlung am Beispiel PMI. Die IR-Vorschäum-Anlage besteht aus einem Fließband, auf dem eine einlagige Schicht beladenes Granulat liegt, welches unter den IR-Strahlern durchfährt. Der Energieeintrag wird durch die Fließbandgeschwindigkeit (Zeit), den Abstand der Strahler zum Fließband und die Intensität der Strahler (Leistung) geregelt, wohingegen der Wellenlängenschwerpunkt nicht verändert werden kann. Im Patent werden in 1 - 4 mm großen PMI-Partikeln Temperaturen zwischen 170 und 250 °C durch Strahlung mit einem Wellenlängenschwerpunkt von 1,2  $\mu\text{m}$  (2350 K) erzeugt und ermöglichen nach 5 min Bestrahlung Dichten von 130  $\text{kg/m}^3$ . Eine vergleichbare Simulation des Vorschäumens von E-PMI im Konvektionsofen der Autoren ergibt bei 175 °C nach 30 Minuten Verweilzeit Schaumdichten von 360 - 400  $\text{kg/m}^3$ . Dies verdeutlicht die Vorteile und das Potential des IR-Vorschäumens. [72]

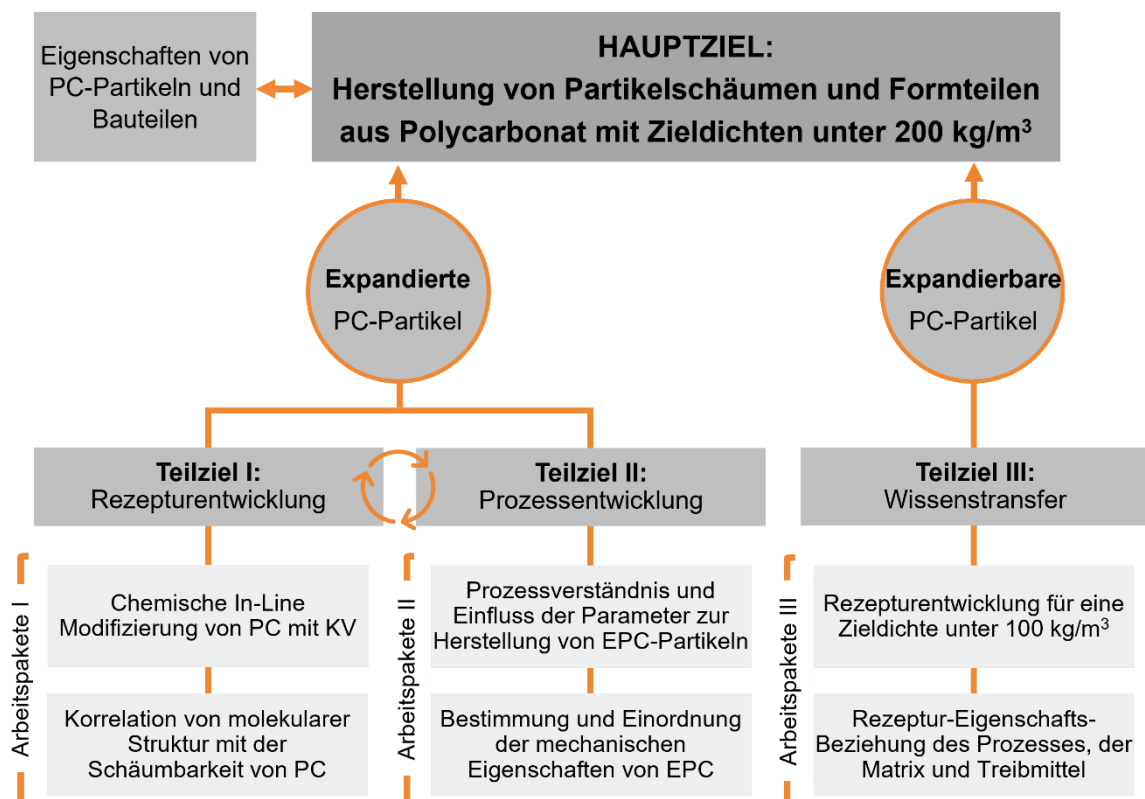
### 3. Zielsetzung und Struktur der Arbeit

#### Übergeordnete Zielsetzung

Polycarbonat ist ein wichtiger thermoplastischer Konstruktionswerkstoff mit guten mechanischen Kennwerten, einer hohen Dauergebrauchstemperatur bis 130 °C und einem selbstlöschendem Brandverhalten. Eine Übertragung des vorteilhaften Eigenschaftsprofils von PC auf geschäumte Polycarbonat Partikel und die daraus hergestellten Formteile würde ein ausgewogenes Material mit einem breiten Einsatzspektrum ergeben. Die erschwerte und komplexe Prozessführung erklärt, warum es bisher weder in Literatur noch in der industriellen Umsetzung gekommen ist. Darum ist das übergeordnete **Hauptziel** dieser Arbeit sowohl einen **expandierten** wie auch einen **expandierbaren** Partikelschaum auf Polycarbonatbasis (EPC) zu entwickeln. Randbedingungen sind ein stabiles Prozessfenster für eine kontinuierliche Herstellung und eine Verschweißbarkeit der Partikel im dampfbasierten Prozess zur Formteilherstellung für den Dichtebereich  $< 200 \text{ kg/m}^3$ .

#### Teilziele

Aus dem übergeordneten **Hauptziel** lassen sich drei Teilziele und daraus resultierende Arbeitspakete ableiten. Eine graphische Einordnung ist in Abb. 10 veranschaulicht.



**Abb. 10:** Graphische Zusammenfassung der vorliegenden Ziele und Arbeitspakete.

Wie in der Literatur beschrieben, lässt sich PC in seiner unmodifizierten Reinform aufgrund der geringen Schmelzfestigkeit bei den notwendigen Prozesstemperaturen und seinem geringen Molekulargewicht von rund 31.000 *g/mol* nur mangelhaft schäumen. Für ein stabiles Zellwachstum muss ein geeigneter Polycarbonat-Typ vor allem eine hohe Schmelzfestigkeit und Schmelzedehnbarkeit besitzen, um die biaxiale Dehnungen der Zellwände und Zellstege beim Schäumen zu ermöglichen. Die hohe Schmelzfestigkeit in Kombination mit einer hohen Dehnviskosität hilft Zellkollaps und Zellkoaleszenz zu vermeiden. Die Grundviskosität von Polycarbonat wird durch das Molekulargewicht bestimmt. Dieses ist bei reinem PC zu gering. Im **Teilziel I** wird daher schwerpunktmäßig der Einfluss des Molekulargewichts und der Kettentopologie von Polycarbonat auf die Schäumbarkeit untersucht.

Die zugehörigen Arbeitspakete sind so untergliedert, dass die folgenden Fragestellungen beantwortet werden:

- Wie ist der Einfluss der Prozessparameter (KV-Konzentration, Schmelztemperatur und CO<sub>2</sub>-Konzentration) im kontinuierlichen In-line-Prozess auf die Kettenverlängerung (Aufbau der molaren Masse) von PC während der Partikelschaumextrusion?
- Wie wird die Schäumbarkeit von Polycarbonat im Molekulargewichtsbereich 30.000 bis 100.000 *g/mol* von einer chemischen Modifikation mit einem Kettenverlängerer beeinflusst?

Für die Bestimmung des dehnreologischen Verhaltens gibt es zwei verschiedene Messmethoden: das Zug-Prüfsystem Rheotens zur Erfassung der dehnelastischen Eigenschaften von Polymerschmelzen (Göttfert) und die Universal-Dehnhalterung UXF (AntonPaar).

- Welche Methode beschreibt am besten die Schmelzfestigkeit und die chemische Aufbaureaktion von PC mit dem Kettenverlängerer in einem Konzentrationsbereich von 0 - 1,5 Gew.-% KV?

**Teilziel II** beschäftigt sich schwerpunktmäßig mit der Entwicklung eines kontinuierlichen Prozesses für die Herstellung von EPC. Die zugehörigen Arbeitspakete sind so untergliedert, dass die folgenden Fragestellungen beantwortet werden:

- Lässt sich mit der **Unter-Wasser-Granulierung** ein stabiler, kontinuierlicher Verarbeitungsprozess einstellen und welche Dichten sind möglich?

Wenn der treibmittelbeladene Schmelzestrang aus der Extrusionsdüse austritt, darf er nicht sofort erstarren, da sonst kein Schäumen mehr möglich ist. Wasser als Umgebungsmedium mit seiner großen Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit führt zu einer hohen Abkühlrate des

Schmelzestrangs. Luft als Umgebungsmedium bietet hier eine geringere Abkühlrate und gibt damit dem Treibmittel-beladenen Schmelzestrang mehr Zeit zum Schäumen. Eine Alternative zum wasserbasierten Prozess ist die Herstellung der EPC-Partikelschäume über eine neuartige luftbasierte Granulierung (ULG). Das umgewälzte Medium ist Raumluft ohne eine Temperaturlimitierung im Kreislauf.

- Lässt sich mit der **Unter-Luft-Granulierung** ein stabiler kontinuierlicher Verarbeitungsprozess einstellen und welche Dichten sind möglich? Erfordert die neuartige Methode zur Granulierung eine Anpassung der EPC-Formulierung?

Zur Herstellung von Formteilen ist es erforderlich, dass die hergestellten Partikel durch das Diffusionsschweißen miteinander versintert werden können. Da für das neuartige Material und den entwickelten Herstellungsprozess noch keine Erfahrungswerte vorliegen, ergeben sich folgende Fragestellungen:

- Lassen sich die in den alternativen Prozessen hergestellten Partikel in einem Formteilautomaten im Bereich 4 - 12 bar verschweißen? Welche Zusammenhänge bestehen zwischen der Partikelgröße und dem notwendigen Verschweißdruck?

Für relevante Anwendungen gibt es Mindestanforderungen an die mechanischen Kennwerte (z. B. Druckfestigkeit, Schlagzähigkeit und Wärmeleitfähigkeit). Das Eigenschaftsprofil der EPC-Formteile ist bisher unbekannt, sodass folgende Frage beantwortet werden soll:

- Wie sind die thermischen und thermo-mechanischen Eigenschaften von EPC-Formteilen in Abhängigkeit von der Herstellungsmethode im Vergleich zu kommerziellen EPP und EPET-Partikelschäumen einzuordnen?

Das **Teilziel III** dieser Studie ist den amorphen Kunststoff Polycarbonat, analog zum Referenzmaterial Polystyrol, zu einem **expandierbaren** Partikelschaum mit alkanen Treibmitteln zu verarbeiten. Die Eignung von amorphen Thermoplasten dazu ist in der Literatur grundsätzlich bekannt, jedoch wird in dieser Arbeit erstmalig **expandierbares** PC hergestellt und untersucht. Dazu werden für einen definierten Polycarbonat-Typ die Konzentration des Kettenverlängerers, des alkanen Treibmittels (n-Pentan oder Cyclopentan) sowie des Nukleierungsmittels (Farbpigmente und Titandioxid) variiert. Die Verarbeitung der **expandierbaren** PC-Partikel erfolgt in Ofenversuchen (Nachstellung einer IR-Expansion) zu geschäumten Partikeln. Das Ziel ist es eine geeignete Formulierung und ein Prozessparameterverständnis zu erarbeiten sowie folgende Fragestellungen zu beantworten:

- Wie hoch ist die Treibmittelaufnahme und die Lagerstabilität von n-Pentan und Cyclopentan beladener expandierbarer PC-Partikel?

- Wie hoch ist der weichmachende Effekt in Polycarbonat durch eine Pentan / Cyclopentan Aufnahme?
- Welche Prozess-Eigenschafts-Beziehungen bestehen zwischen der Dauer sowie Temperatur der Schaumexpansion und Dichte der jeweiligen Polycarbonat-Formulierung?
- Wie hängt die Schaummorphologie **expandierbarer** PC-Partikel von den Vorschäumparametern und der Additivierung ab?

## 4. Materialien

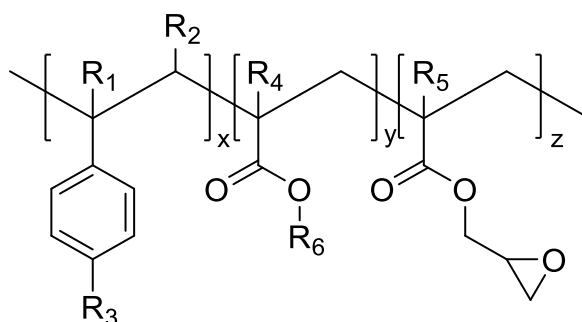
### 4.1. Basismaterialien zur EPC-Herstellung

Im Rahmen dieser Arbeit werden kommerziell erhältliche PC-Typen (Tab. 3 Covestro Deutschland AG) mit einem unterschiedlichen Molekulargewicht und Herstellverfahren betrachtet. Die untersuchten Polycarbonate wurden mittels Schmelzkondensation (SPC) oder Grenzflächenkondensation (LPC) hergestellt. LPC-Typen haben eine niedrige Konzentration an terminalen OH-Endgruppen und sind unreaktiv. SPC-Typen sind hingegen durch eine höhere Konzentration an terminalen OH-Endgruppen deutlich reaktiver und chemisch vielseitiger.

**Tab. 3:** Übersicht verwendeter Polycarbonat Typen und Materialkennwerte.

| PC-Typ®          | Definierte Bezeichnung | Topologie | MVR / cm <sup>3</sup> /10 min | MW / g/mol | Synthese | Terminale OH-Konzentration / ppm |
|------------------|------------------------|-----------|-------------------------------|------------|----------|----------------------------------|
| Makrolon 2608    | M 2608                 | linear    | 12                            | 26.000     | LPC      | ~ 80                             |
| Makrolon 3108    | M 3108                 | linear    | 6                             | 31.000     | LPC      | 60                               |
| Makrolon WB 1239 | WB 1239                | verzweigt | 2                             | 31.000     | LPC      | 100                              |
| Makrolon 2800    | M 2800                 | linear    | 10                            | 28.000     | SPC      | 500                              |
| Makrolon ET 3113 | M 3113                 | linear    | 6                             | 31.000     | SPC      | 450                              |

Zur Modifizierung von PC wurde ein Epoxy-funktionalisiertes, reaktives Polyoligomer (Joncryl® 4468 BASF SE), in dieser Arbeit bezeichnet als Kettenverlängerer (KV), mit einem Molekulargewicht von 7250 g/mol, einer Glasübergangstemperatur von 59 °C, einer Zersetzungstemperatur von 320 °C und einem Epoxid-Äquivalentgewicht von 310 g/mol verwendet (Abb. 11). Die organischen Reste R<sub>1</sub>-R<sub>5</sub> können H, CH<sub>3</sub> oder längere Alkylgruppen sein bzw. Kombinationen aus ihnen. Der Rest R<sub>6</sub> besteht aus einer Alkylgruppe und x, y und z können zwischen 1 - 20 variieren.



**Abb. 11:** Chemische Struktur des Styrol-Acryl basierten multifunktionalen KVs [41].



Das verwendete Treibmittel CO<sub>2</sub> (Kohlendioxid 3.0 E51 Riesner Gase GmbH) hatte eine Reinheit von  $\geq 99,9\%$  und N<sub>2</sub> (Stickstoff 2.8 N53 Riesner Gase GmbH) hatte eine Reinheit von  $\geq 99,8\%$ . Die Reinheit von n-Pentan (158941-M Sigma-Aldrich) betrug  $\geq 98\%$  und  $\geq 95\%$  von Cyclopentan (Thermo Scientific Acros Fisher Scientific GmbH).

Als Nukleierungsmittel wurde Diketopyrrolopyrrol-basiertes organisches Pigment (PV-Echtrot D3G Clariant AG), in dieser Arbeit als DPP abgekürzt, mit einem Color Index Pigment Red 254, einer Partikelgröße von 117 nm, und einer Dichte von 1,6 kg/m<sup>3</sup> betrachtet. Ein weiteres Nukleierungsmittel war Titandioxid (Grade 2211 Kronos International Inc.) mit einer Partikelgröße von 280 nm und einer Dichte von 4,1 kg/m<sup>3</sup>.

## **4.2. Referenzschäume für Einordnung der mechanischen Charakterisierung**

Für die Einordnung der mechanischen Eigenschaften von EPC wurden kommerziell verfügbare, diskontinuierlich hergestellte Schaumpartikel aus EPP (Neopolen<sup>®</sup> HD 130 BASF SA) mit einer Ruß-Additivierung und einer Schüttdichte von 130 g/L verwendet. Ein weiterer Referenzpartikelschäume war kommerziell verfügbarer, kontinuierlich hergestellte Schaumpartikel EPET (ArmaPET<sup>®</sup> Shape P Armacell GmbH) mit einer Schüttdichte von 200 g/L. Aus beiden Referenzpartikeln wurden Formteile einer Dimension 300 x 200 x 15 mm<sup>3</sup> auf einem Formteilautomat (TVZ162/100PP Teubert Maschinenbau GmbH) bei einem Dampfdruck von 4 bar für EPP und 20 bar für EPET der Zieldichten von 200 ± 10 kg/m<sup>3</sup> hergestellt.

## 5. Experimentelle Methoden

### 5.1. Kontinuierliche Partikelschaumherstellung

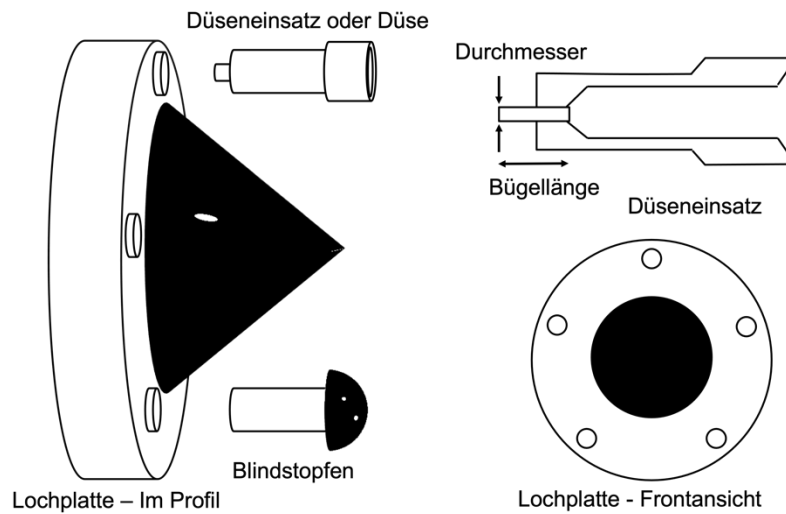
#### 5.1.1. Herstellung expandierter PC-Partikel und chemische Reaktivmodifizierung

Die Partikelherstellung wurde an einer Tandem-Extrusionsanlage (RN0200007 Reifenhäuser GmbH & Co. KG) bestehend aus einem gleichdrehenden Doppelschneckenextruder (A-Extruder) und einem Einschneckenextruder (B-Extruder) durchgeführt (Abb. 16). Der A-Extruder hat eine Zylinderlänge von 1857,5 mm (43 D), einen Zylinderinnendurchmesser von 42,85 mm und 11 Heizzonen. Die Schmelze wird durch ein nicht-zwangsförderndes, beheiztes, 600 mm langes Übergaberohr mit einem Innendurchmesser von 22 mm in den B-Extruder transportiert. Der Druckverlust durch das Übergaberohr wurde als Differenz des Druckes zwischen dem Druck an der Spitze des A-Extruders (D11) und dem Einzug des B-Extruders (D13) bestimmt. Der B-Extruder ist ein sogenannter Kühlextruder mit einer Zylinderlänge von 1067,85 mm (30 D), einem Innendurchmesser von 50,85 mm, einer doppelt eingeschnittenen 50 mm Förderschnecke (34 mm Kerndurchmesser) und 5 Heizzonen.

Das Temperaturprofil (Zylindertemperatur) im A-Extruder ist im Standardprozess 140 - 180 °C im Einzugsbereich (T0 - T2), 260 - 280 °C im Aufschmelzbereich (T3 - T5) und ab der Gasinjektion (T6) bis zur Lochplatte (T24) (in B-Extruder, Schmelzepumpe und Anfahrweiche) durchgehend 280 °C. Der Druckverlauf ist 55 - 65 bar an der Gasinjektion (D6), 300 - 320 bar an der Spitze des A-Extruders (D11), 180 bar im Einzug B-Extruder (D13), 120 bar an der Spitze des B-Extruders (D15), 110 bar vor der Schmelzepumpe (D16) und 160 - 180 bar an der Lochplatte (D17). Der Durchsatz ist 35 kg/h bei einem relativen Drehmoment von 48 % (110 U/min) im A-Extruder und 20 % (34 U/min) im B-Extruder. Die Verweilzeit über die gesamte Anlage zwischen Einzug im A-Extruder und Austritt aus der Düse beträgt knapp 10 min. Das Treibmittel ist superkritisches CO<sub>2</sub> bei einer Konzentration von 1,3 - 1,5 Gew.-% im Standardprozess. Dieses wird durch eine Dosierstation (LEWA ecofoam<sup>®</sup> LEWA GmbH) in den A-Extruder eingebracht. Es wird immer gewährleistet, dass das Treibgas superkritisches ist, da der Druck im Zylinder an der Injektionsstelle (D6) 55 - 65 bar bei 280 °C ist. Detaillierte Parameter der Prozessentwicklung werden in Tab. 5 (Kapitel 6.2.1) beschrieben.

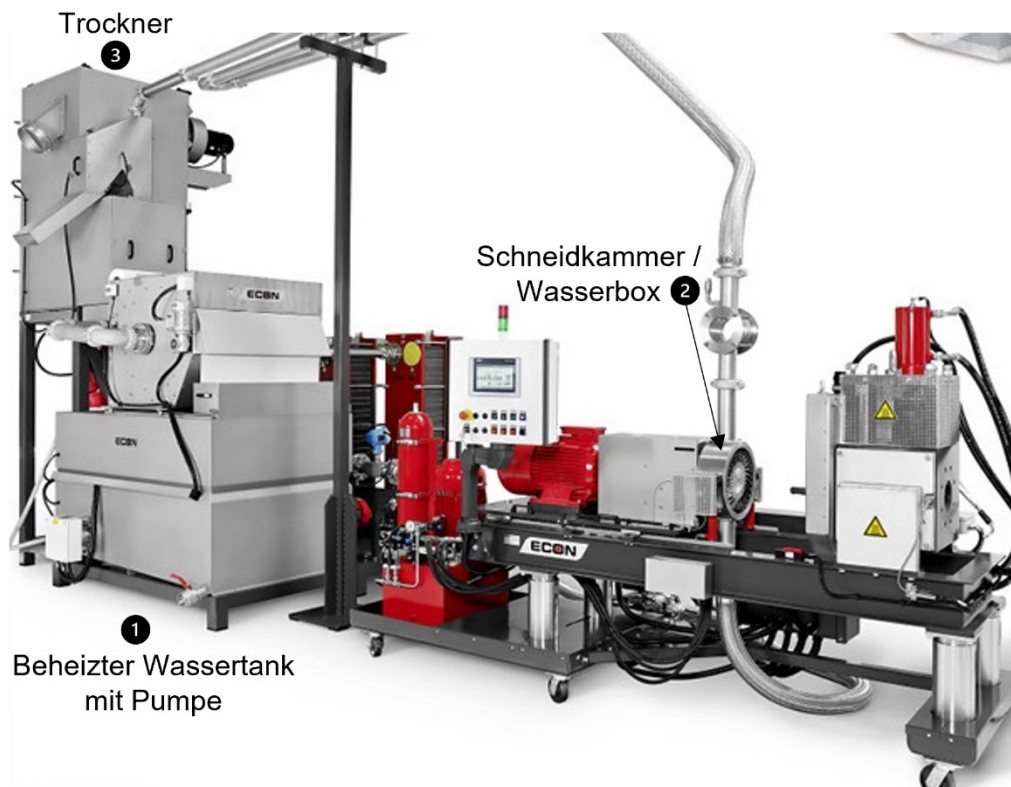
Die Unterwasser-Granuliereinheit (EUP 50 ECON GmbH) besteht aus einer Schmelzepumpe und einer Unter-Wasser-Granuliereinheit (UWG). Die Schmelzepumpe fördert die Schmelze in die UWG. Die Verwendete Granuliereinheit (Abb. 13) wurde bei einem Wasserdurchsatz von 28,4 m<sup>3</sup>/h, einer Wassertemperatur von 75 - 80 °C und einem Druck an der Lochplatte von

160 - 180 bar und ohne Überdruck auf dem Quetschventil (Wasserdruck) betrieben. Die Lochplatte ermöglicht es bis zu 5 Düsen zu verwenden (vgl. Abb. 12).



**Abb. 12:** Schema der ECON EUP 50 Lochplatte. Bei EWA 150 ist es eine 8-Loch Ausführung.

Es wurden drei Düsen mit einem Durchmesser von 2,2 mm und einer Bügelänge von 3,49 mm verwendet. Die Granulierung erfolgte mit einem vollbesetzten 5-fach Messerblock bei 1500 U/min.



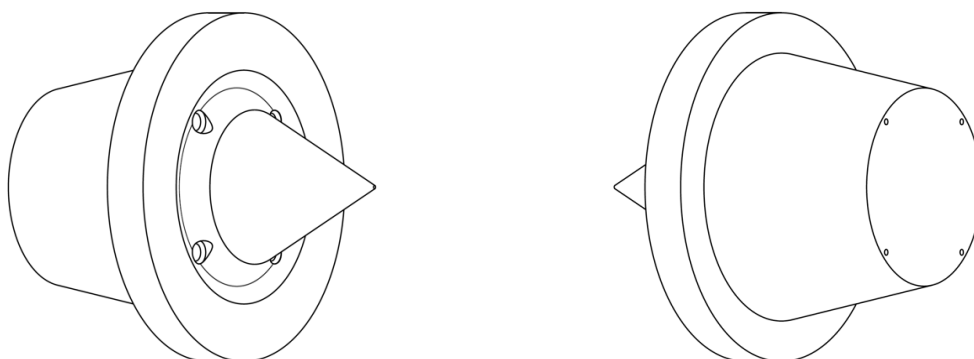
**Abb. 13:** Darstellung einer Unter-Wasser-Granulierung der Firma ECON. Quelle: Econ.eu

Die Studie zur Reaktivmodifizierung der PC-Komponente in Kapitel 6.1.2 erfolgte ebenfalls mit dem oben genannten Anlagenaufbau mit UWG. Die Verweilzeit in der gesamten Anlage betrug ca. 10 Minuten bei einem Durchsatz von 20 kg/h (bei Drehzahlen von 100 U/min im A-Extruder und 28 U/min im B-Extruder) und einer variierten Temperatur (ab T6 - T24) von 270, 280 und 290 °C Zylindertemperatur (tatsächliche Schmelzetemperatur 10 °C höher). Die detaillierte Versuchsmatrix für die KV-Modifizierung des Reinmaterials M 3113 an der Tandem-Extrusionsanlage kann dem Anhang in Tab. 17 - Tab. 19 entnommen werden.

Die nachexpandierbaren, kleinen EPC Partikel (vierte Entwicklungsstufe) aus dem Kapitel 6.2.1 wurden extern an einer Schaumextrusionsanlage bestehend aus einer Doppelschnecke (ZSK 26 MC, 44D Coperion GmbH), einem statischen Mischer (MAAG Group), einer Schmelzpumpe (MAAG Group) und einer Unter-Wasser-Granulierung (LPU<sup>®</sup> Labor-Granuliersystem MAAG Group) hergestellt.

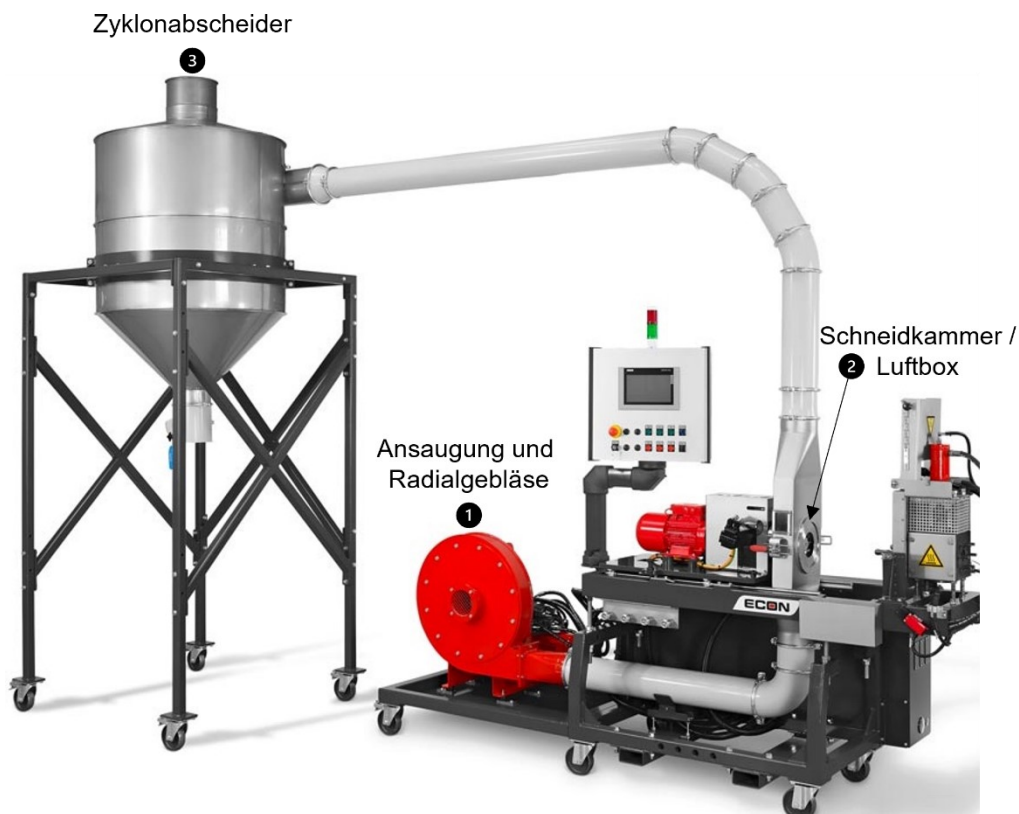
Im Doppelschneckenextruder wurde ein Durchsatz von 20 - 25 kg/h, Gehäusetemperatur (ab der Aufschmelzzone) von 280 °C und eine Schneckendrehzahl von 180 - 280 rpm bei einem Drehmoment von 40 - 70 % eingestellt. Die homogenisierte Gas-Polymer-Schmelze hatte eine Temperatur von 280 °C und wurde in den statischen Mischer (Profiltemperatur von 280 °C) zwangsgefördert. Die Verweilzeit in diesem Mischer betrug 6 - 8 Minuten. Das Treibmittel CO<sub>2</sub> wurde in der Mitte der Doppelschnecke über eine Gasdosierstation (NC350, Promix-Solutions AG) in Konzentrationen von 1,3 bis zu 1,5 Gew.-% dosiert.

Die Unterwasser-Granuliereinheit (LPU<sup>®</sup> Labor-Granuliersystem MAAG Group) besteht aus einer Schmelzpumpe und einer Unter-Wasser-Granuliereinheit (UWG). Die Schmelzpumpe fördert die Schmelze in die UWG. Die verwendete Granuliereinheit wurde bei einem Wasserdurchsatz von 14 m<sup>3</sup>/h, einer Wassertemperatur von 80 - 90 °C und einem Druck an der Lochplatte von 160 - 180 bar und ohne Überdruck auf dem Quetschventil (Wasserdruck) betrieben. Die verwendete Lochplatte verfügt über 4 Düsen (vgl. Abb. 14). Es wurden zwei Düsen mit einem Durchmesser von 2,4 mm und einer Bügellänge von 12 mm verwendet. Die Granulierung erfolgte mit einem vollbesetzten 4-fach Messerblock bei 4500 U/min

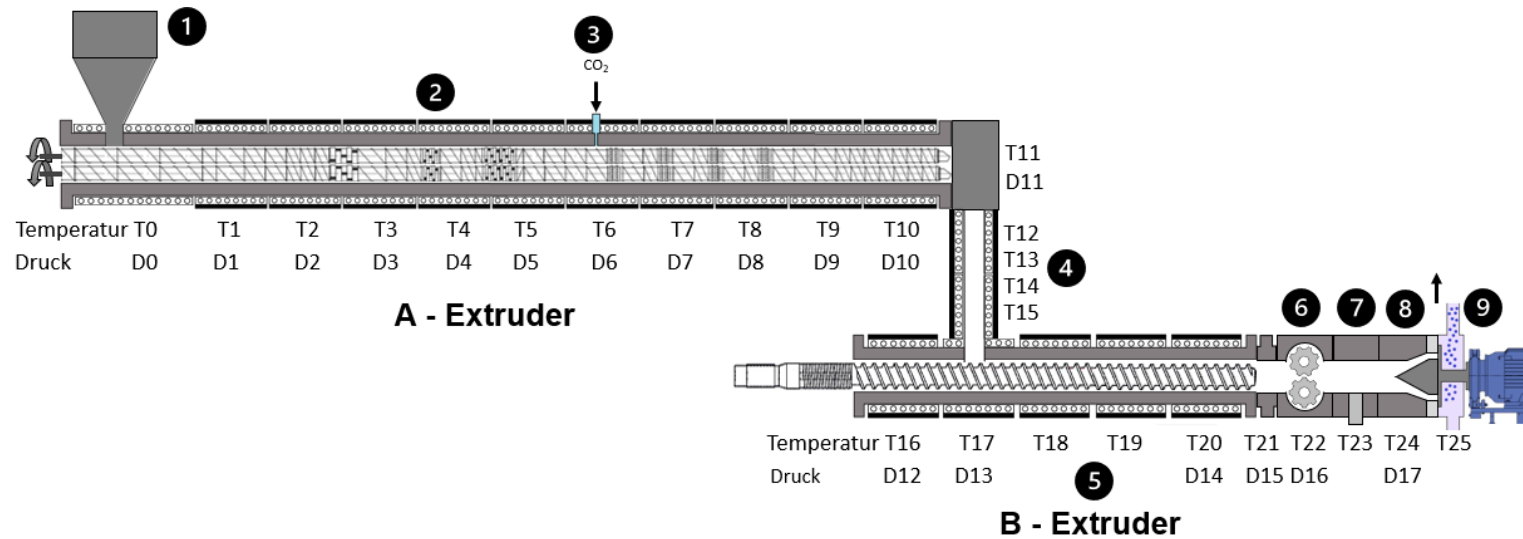


**Abb. 14:** Schematische Darstellung der LPU<sup>®</sup> Labor-Granuliersystem Lochplatte.

Als Alternative zur UWG wurde eine Unter-Luft/Wasser-Granulierung (ULG) (EWA 150 ECON GmbH) verwendet (Abb. 15). Diese ist für die Partikelschaumherstellung noch gänzlich unbekannt und ungetestet. Die Anlage ist kleiner, 50 % günstiger in der Beschaffung und besteht ebenfalls aus einer Schmelzepumpe, einem Granulator und einer Lochplatte. Das zirkulierende Medium ist Raumluft ( $1300 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $20 - 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Zusätzlich kann Wasser ( $2 - 6,4 \text{ L/h}$ , in Form von Sprühnebel) durch zwei feine Sprühnebeldüsen unter der Lochplatte eingebracht werden. Die verwendeten Düsen in der Lochplatte hatten einen Durchmesser von  $1,0 \text{ mm}$ , eine Bügellänge von  $2,5 \text{ mm}$  mit 8 offenen Löchern (vgl. Abb. 12). Es wurde ein 3-fach besetzter 12-fach Messerblock bei  $1400 \text{ U/min}$  verwendet. Die Erkenntnisse aus dem UWG-Prozess können hier teilweise eingebracht werden. Die Prozessführung (Temperatur- und Druckprofile) sowie die EPC-Formulierung müssen an die geänderte Granulierung angepasst werden und werden im Ergebnisteil thematisiert.



**Abb. 15:** Darstellung einer Unter-Luft/Wasser-Granulierung der Firma ECON. Quelle: Econ.eu



| Legende – Reifenhäuser Tandem-Schaumextrusionsanlage |   |   |                             |  |   |
|--|---|---|-----------------------------|--|---|
| Anlagenkomponenten                                   | Charakteristika   | Einstellbare Parameter  | Anlagenkomponenten          | Charakteristika  | Einstellbare Parameter  |
| 1 Dosierstation                                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>Zwei Granulatdosierer</li> <li>Eine Pulverdosierung</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Durchsatz</li> <li>Komposition / Additivierung</li> </ul>                              | 6 Schmelzepumpe             |  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Temperatur</li> <li>Masse-Staudruck</li> </ul>   |
| 2 Doppelschneckenextruder                            | <ul style="list-style-type: none"> <li>Schneckenlänge: 1857,5 mm</li> <li>Zylinder Innendurchmesser: 42,85 mm</li> <li>Schneckendurchmesser: 42,3 mm</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Temperatur</li> <li>Schneckendrehzahl</li> </ul>                                       | 7 Anfahrweiche              |  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Temperatur</li> </ul>  |
| 3 Gasinjektion                                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>Zwei Injektionsstellen</li> <li>Gasdosierung (Maximator) und/oder Flüssig/Gasdosierung (LEWA)</li> </ul>                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>Treibmittegehalt</li> <li>Treibmittelkomposition</li> <li>Flüssige Additive</li> </ul> | 8 Lochplatte                | <ul style="list-style-type: none"> <li>5-fach Lochplatte</li> <li>3 Löcher mit 2,2 x 3,49 mm</li> <li>5 Löcher mit 1,5 x 3,0 mm</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Temperatur</li> <li>Anzahl offener Löcher</li> <li>Düsengeometrie (Einsätze)</li> </ul>  |
| 4 Übergaberohr (Bypass)                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>Länge 600 mm</li> <li>Innendurchmesser 22 mm</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Temperatur</li> </ul>  | 9 Unter-Wasser-Granulierung | <ul style="list-style-type: none"> <li>ECON EUP 50</li> <li>Max. Wassertemperatur 75 °C</li> <li>Max. Wasserdruck 3 bar</li> </ul>         | <ul style="list-style-type: none"> <li>Wasserdurchsatz</li> <li>Druck auf Übergaberohr</li> <li>Wassertemperatur</li> <li>Messerbesatz und -zahl</li> <li>Messerdrehzahl</li> </ul> |
| 5 Einschneckenextruder                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>Schneckenlänge: 1067,85 mm</li> <li>Zylinder Innendurchmesser: 50,85 mm</li> <li>Schneckendurchmesser: 50 mm</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Temperatur</li> <li>Schneckendrehzahl</li> </ul>                                       |                             |  |   |

Abb. 16: Schematische Darstellung der Reifenhäuser Schaumextrusionsanlage.

### 5.1.2. Herstellung der expandierbaren Polycarbonatschäume

Die expandierbaren PC-Partikel mit n-Pentan und Cyclopentan wurden kontinuierlich mit einer Tandem-Extrusionsanlage (ZK 25 P / E 45 M Collin Lab & Pilot Solutions GmbH) in Verbindung mit einer Unter-Wasser-Granulierung (LPU<sup>®</sup> Labor-Granuliersystem MAAG Group) hergestellt. Der Durchsatz war 7 kg/h bei einer Masstemperatur von 280 °C und einem Masse- druck von 138 bar an der Spitze des A-Extruders und 280 °C sowie 50 bar an der Spitze des B-Extruders. Die Düsentemperatur ( $T_{\text{Düse}}$ ) betrug 280 - 290 °C bei einem Druck an der Düse von 180 - 220 bar. Die Düsen hatten einen Durchmesser von 1,2 und 1,8 mm. Der Druck auf dem Quetschventil (Wasserdruck) war 9 bar. Für diese Versuchsreihe wurde eine Materialmatrix aus 48 Kombinationen generiert, wie in Abb. 17 dargestellt.

|                                   |  |   |
|-----------------------------------|--|---|
| <b>M 3113</b>                     | <b>Ohne NA + Cyclopentan</b><br>CP-Anteil: 1   2   3   4   5   6   7   8 Gew.-%  | <b>Ohne NA + n-Pentan</b><br>nP-Anteil: 1   2   3   4   5   6   7   8 Gew.-%  |
|                                   | <b>Mit NA + 6 Gew.-% Cyclopentan</b><br>DPP-Anteil: 0,3   0,5   0,7 Gew.-%<br>TiO <sub>2</sub> -Anteil: 0,3   0,5   0,7 Gew.-% | <b>Mit NA + 4 Gew.-% n-Pentan</b><br>DPP-Anteil: 0,3   0,5   0,7 Gew.-%<br>TiO <sub>2</sub> -Anteil: 0,3   0,5   0,7 Gew.-% |
| <b>M 3113<br/>+ 0,7 Gew.-% KV</b> | <b>Ohne NA + Cyclopentan</b><br>CP-Anteil: 4   5   6   7 Gew.-%  | <b>Ohne NA + n-Pentan</b><br>nP-Anteil: 4   5   6   7 Gew.-%  |
|                                   | <b>Mit NA + 6 Gew.-% Cyclopentan</b><br>DPP-Anteil: 0,3   0,5   0,7 Gew.-%<br>TiO <sub>2</sub> -Anteil: 0,3   0,5   0,7 Gew.-% | <b>Mit NA + 4 Gew.-% n-Pentan</b><br>DPP-Anteil: 0,3   0,5   0,7 Gew.-%<br>TiO <sub>2</sub> -Anteil: 0,3   0,5   0,7 Gew.-% |

**Abb. 17:** Übersicht über die Materialmatrix für die Studie der expandierbaren PC-Formulierung.

### 5.1.3. Vorschäumen von expandierbaren Polycarbonat

Die Nachstellung eines Vorschäumens mittels IR wurde in einem Umluftofen (VO 400 Memmert GmbH & Co. KG) bei Expansionstemperaturen von 130, 140, 150, 160 und 170 °C und einer Expansionszeit von 30, 45, 60, 90, 120, 180 und 240 s durchgeführt. Das experimentelle Vorgehen zum Schäumen bestand aus folgenden Schritten: Vorheizen auf Zieltemperatur, minimales Öffnen des Konvektionsofens, Positionierung des Granulats in eine Aluminiumschale, Schließen des Ofens und Partikelentnahme nach Ablauf der Expansionszeit. Die Abweichung in der Temperatur während der Expansion betrug  $\pm 2^\circ\text{C}$  der Soll-Temperatur.

## 5.2. Materialcharakterisierung

### 5.2.1. Molekulargewichtsbestimmung mittels Gel-Permutations-Chromatographie (GPC)

Die Gel-Permeation-Chromatographie-Messungen (GPC) wurden extern von der Firma Currenta GmbH jeweils an einer Lösung aus mehreren EPC-Partikeln über eine Styragelsäule (PL-PC6) mit einer Porengröße  $10^7$  Å und Dichlormethan (DCM) als Laufmittel mit einer Flussrate von 1 mL/min bei Raumtemperatur vermessen. Zur Detektion wurde ein Brechungsindexdetektor (S 2020 Schambeck SFD GmbH) mit einer konstanten Temperaturregelung verwendet.

### 5.2.2. Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften

Dehnrheologische Messungen wurden an einem Rotationsrheometer (MCR 702 TwinDrive® Anton Paar Group AG) mit einem UXF Dehnrheologie-Tool bei einem Rollenabstand von 14 mm, bei Dehnraten von 1/s; 3/s; 10/s und einer Temperatur von 210 °C durchgeführt. Die Prüfröhlings wurden mit einer Heizpresse (PW 10 P/O-Weber) bei 260 °C und 50 kN mit Presszeiten von 5 Minuten hergestellt und vor der Prüfung zwölf Stunden lang bei 80 °C getrocknet.

Rheotensmessungen wurden an einem Hochdruck Kapillarviskosimeter (Rheograph 75 GÖTTERT Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH) bei einer Schmelzetemperatur von 250 °C, einem Stempeldurchmesser von 12 mm, einer Stempelgeschwindigkeit von 0,278 mm/s, mit Abzugsgeschwindigkeiten im Bereich von 7,2 - 21 mm/s durchgeführt. Polycarbonat-Granulat wurde 4 h bei 120 °C vorgetrocknet.

### 5.2.3. Thermoanalytische Charakterisierung

#### *Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)*

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC 1 Mettler Toledo AG) wurde in einem Temperaturintervall von 25-250 °C, unter N<sub>2</sub> (50 ml/min), mit einer Heizrate von 10 K/min in 40 µL Al-Tiegel mit 5-10 mg Substanz durchgeführt und mit der *STARe*-Software ausgewertet. Die Integration und die Auswertung wurden nach den Vorgaben von *Khanna et al.* durchgeführt. [73]

#### *Thermogravimetrische Analyse (TGA)*

Die thermogravimetrische Analyse (TG 209 F1 Libra NETZSCH GmbH & Co. KG) wurde in einem Temperaturintervall von 25 - 600 °C, unter N<sub>2</sub>, mit einer Heizrate von 10 K/min und 10 - 16 mg Substanz durchgeführt und mit der *Proteus*-Software ausgewertet.



#### 5.2.4. Dichtecharakterisierung

Die Schüttdichten der Schaumpartikel wurden mit einem genormten 1 L Behälter nach DIN EN ISO60:1999 bestimmt. Die Dichte wurde nach der ISO 1183 mit einer Dichtewaage (AG245 Mettler Toledo AG) anhand von 5 - 7 Schaumpartikel pro Versuch und bei Formteilen anhand von entnommenen Proben ohne Deckschicht bestimmt. Die Deckschicht wurde manuell durch Polieren entfernt.

#### 5.2.5. Mechanische Charakterisierung

Für die Charakterisierung der Bauteile wurden Druck- und Dreipunkt-Biegeversuche sowie Durchstoßversuche bei 23°C, 80°C und 110°C durchgeführt (sofern nicht anders angegeben). Die Druckprüfung erfolgte gemäß DIN EN ISO 844 auf einer Universalprüfmaschine (Zwick Z020, Zwick & Roell AG) mit einer Probengeometrie von  $15 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$  und einer 10 kN Kraftmessdose (bis zu 60 % Kompression). Die Dreipunkt-Biegeprüfung wurde nach ISO 1209-1 mit derselben Prüfmaschine, einer Geschwindigkeit von 10 mm/min und einer 20 kN Kraftmessdose durchgeführt. Die äußeren Schichten der Probekörper wurden entfernt und die Geometrie wurde auf  $120 \times 25 \times 10 \text{ mm}^3$  angepasst. Die Durchstoßversuche erfolgten auf einem *Falling Impact Tester* (Fractovis Plus, Instron GmbH) mit maximal 40 J Energie und einer Aufprallgeschwindigkeit von 4,4 m/s (gemäß DIN EN ISO 6603-2) an  $60 \times 60 \times 15 \text{ mm}^3$  Proben. Alle mechanischen Experimente wurden an Proben mit vergleichbaren Dichten nach einer 10-minütigen Wartezeit für die Temperaturanpassung durchgeführt. Wärmeleitfähigkeitsmessungen wurden mit einem Black-Box-Gerät (HFM 446 Lambda, NETZSCH GmbH) bei -10, 10, 25, 50 und 70 °C vorgenommen.

#### 5.2.6. Morphologische Charakterisierung

Dünnschnitte (1 mm) der Schaumpartikel wurden mit einer Rasierklinge hergestellt und auf der Probenhalterfolie mit einer ca. 13 nm dünnen Lage Gold (Sputter Coater 207HR Cressington) besputtert. Die REM-Aufnahmen (JSM-6510 JEOL; EVO MA15 Carl Zeiss AG) wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV bzw. 10 kV und einem Arbeitsabstand von 10 bis 20 mm angefertigt.

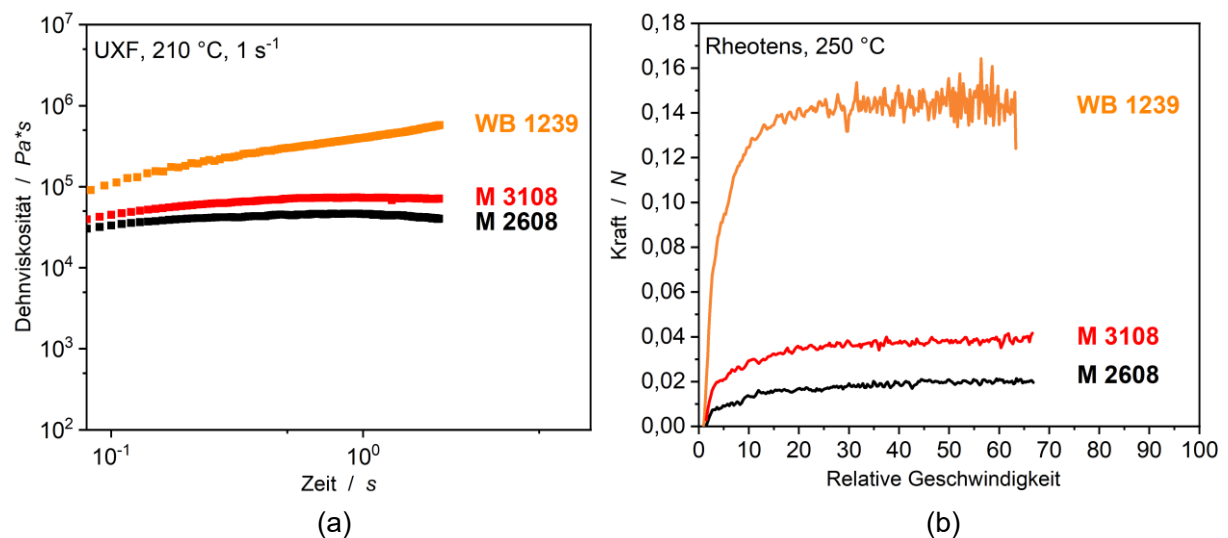
Die Zellauswertung erfolgte mittels der Bildanalyse Software *ImageJ* anhand von mindestens 200 einzelnen Zellen pro Partikel nach der „Länge und Breite“-Methode unter Bestimmung des mittleren Zelldurchmessers und der Standardabweichung. Bei Materialien mit sehr inhomogener Zellgrößenverteilung wurden 3 - 4 Aufnahmen ausgewertet. Die Bestimmung der Zelldichte erfolgte nach Okolieocha et al. [1].

## 6. Ergebnisse und Diskussion

### 6.1. Grundlagen für die Material- und Prozessentwicklung eines expandierten Polycarbonat-Partikelschaums

#### 6.1.1. Erste Vorversuche, Schäumbarkeit und Grundcharakterisierung von kommerziellen Polycarbonaten im kontinuierlichen Prozess

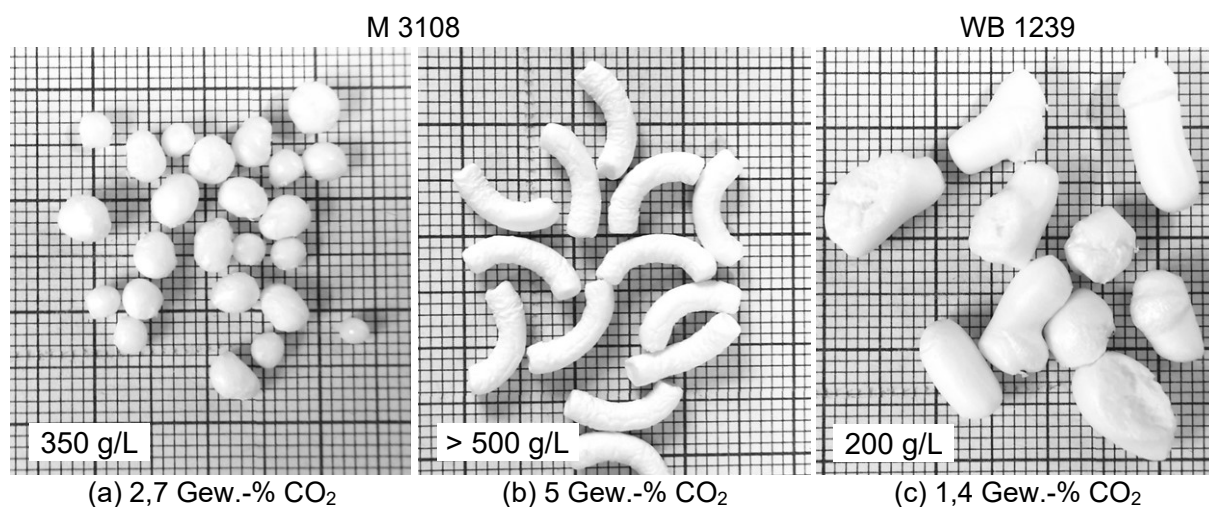
Für die ersten Vorversuche auf einer Tandem-Extrusionsanlage wurden mehrere Polycarbonat-Typen vorab auf ihre Eignung zum Schäumen untersucht. Die linearen Typen M 2608 (LPC) und M 3108 (LPC) sowie das Kurzketten verzweigte WB 1239 (LPC) wurden zunächst dehnreologisch (UXV-Versuche und Rheotens-Messungen) betrachtet, um eine Vorauswahl zu treffen. Die Materialtypen WB 1239 (kurzkettenverzweigt) und M 3108 (linear) sind durch die höhere Dehnviskosität, in Korrelation mit einer höheren Schmelzefestigkeit, besser zum Schäumen geeignet (Abb. 18). Die Dehnviskosität der Polycarbonate aus den UXF-Experimenten korreliert qualitativ mit der Schmelzefestigkeit bestimmt durch Rheotens. Damit erlauben die experimentell einfacheren UXF-Messungen eine Aussage über die Viskosität, Polymertopologie und Schmelzefestigkeit, sodass diese Methode im weiteren Verlauf der Arbeit verwendet wird. [74] Eine hohe Dehnviskosität der Polymerschmelze bedeutet für den Schaumprozess, dass die Schmelze einer Dehnung einen höheren Widerstand entgegensetzt. Eine höhere Schmelzefestigkeit wirkt der Koaleszenz einzelner Zellen beim Schäumen entgegen und trägt damit zu einer homogeneren Schaummorphologie bei.



**Abb. 18:** Dehnreologische Charakterisierung der PC-Typen und Korrelation zwischen Dehnviskosität (a) aus UXF-Versuchen und Schmelzefestigkeit (b) bestimmt mittels Rheotens.

Anhand der rheologischen Voruntersuchung (Abb. 18) wurden das lineare PC mit dem höchsten Molekulargewicht (M 3108 medical-grade) und das kurzkettenverzweigte (WB 1239 blow-molding grade) mit der höchsten Schmelzefestigkeit für Schäumversuche an der Tandem-Extrusionsanlage ausgewählt.

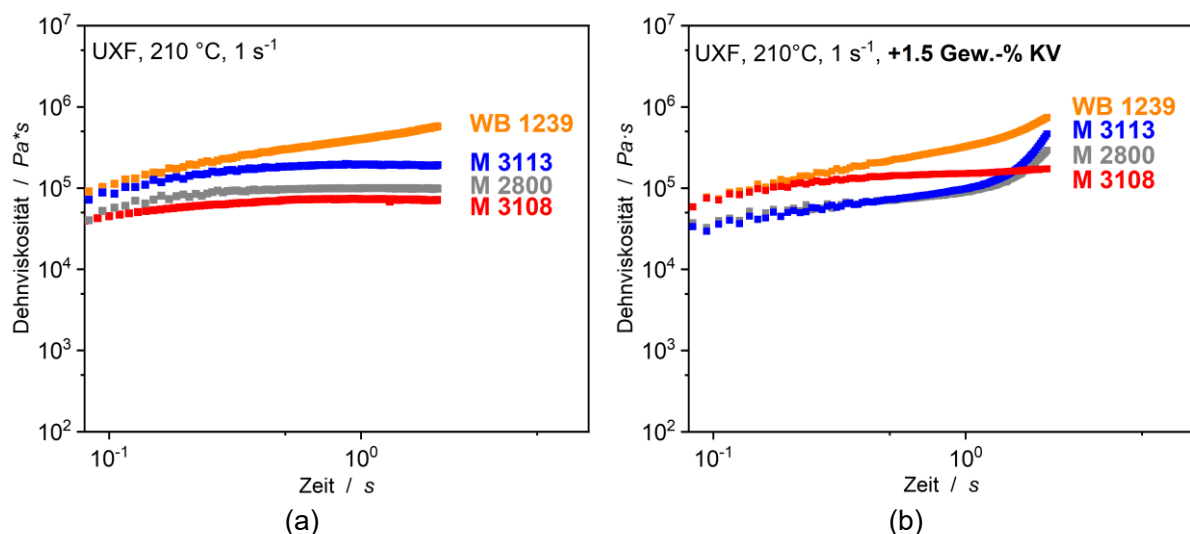
Bei der Schaumherstellung mit M 3108 betrug die Zylindertemperatur im A-Extruder 260 °C. Im B-Extruder wurde entsprechend dem Stand der Technik die Schmelze soweit wie möglich abgekühlt mit dem Ziel eine möglichst hohe Schmelzefestigkeit beim Schäumen einzustellen [47]. Die Zylindertemperatur im Einzugsbereich des B-Extruders betrug 240 °C und konnte bis zur Düse, bedingt durch ein sehr hohes Drehmoment, nur auf 220 °C gekühlt werden. Der Grund dafür ist die hohe Viskosität von Polycarbonat bei niedrigeren Temperaturen. Die im A-Extruder injizierte CO<sub>2</sub>-Menge wurde im Bereich von 2,3 - 5 Gew.-% variiert bei 240 °C Zylindertemperatur und einem Druck an dem Gasinjektionspunkt zwischen 55 - 65 bar. Die untere Konzentration der CO<sub>2</sub>-Menge orientierte sich an der Löslichkeitsgrenze aus der Literatur von 2,3 - 2,7 Gew.-% [75,76]. Es hat sich gezeigt, dass das lineare M 3108 sich nur unzureichend schäumen lässt. Die Partikel sind rund, sehr klein und haben eine minimale Schüttdichte von 350 g/L (Abb. 19(a)). Die schlechte Schaumexpansion wird durch einen niedrigen Druck an der Lochplatte von knapp 90 bar und damit einer unzureichenden Druckabfallrate bedingt. Eine Erhöhung der Gasmenge bis zu 5 Gew.-% CO<sub>2</sub> führt zu keiner Verbesserung des Druckes an der Lochplatte. Die verringerte Schmelzeviskosität führt zu länglichen Partikeln mit einer höheren Dichte > 500 g/L (Abb. 19(b), detaillierte Reihe in Tab. 20). Die Erkenntnis aus diesen Versuchen war, dass eine lineare Kettentopologie für die Herstellung eines PC-Partikelschaumes ungeeignet ist.



**Abb. 19:** Vorversuche zur EPC-Herstellung aus M 3108 (350 g/L,  $T_{\text{Düse}} = 220 \text{ °C}$ ) und WB 1239 (200 g/L,  $T_{\text{Düse}} = 240 \text{ C}$ ).

Bei dem kurzkettenverzweigten WB 1239 konnte durch die höhere Viskosität und die hohe Schmelzefestigkeit (Abb. 18) die Schmelze nicht auf 220 °C gekühlt werden. Die niedrigste Temperatur im B-Extruder betrug 240 °C bei einem Grenzdruck an der Düse von 200 bar. Die Partikel hatten eine Schüttdichte  $> 400$  g/L und waren entlang ihrer Länge aufgeplatzt. Das Aufplatzen verdeutlicht die vorhandene Triebkraft für die Expansion von innen nach außen. Die Triebkraft wird allerdings durch das schnelle Erstarren der Haut in Folge der Abkühlung im Wasserkreislauf behindert. Eine Erhöhung der Temperaturprofile in beiden Extrudern auf 300 °C zeigte nur eine mäßige Verbesserung (Abb. 19(c)). Die Partikel hatten eine niedrigere Schüttdichte von 200 g/L bei gleichem Partikelbild (aufgeplatzt). Daraus wurde geschlussfolgert, dass mit WB 1239 keine EPC-Herstellung bei Temperaturen unterhalb von 300 °C auf der Tandem-Extrusionsanlage möglich ist. WB 1239 wurde wegen einer zu hohen Schmelzefestigkeit und einer hohen Schmelzeviskosität als Basis für den PC-Partikelschaum verworfen.

Neben dem Molekulargewicht wird die Polymertopologie als ein Kriterium zur guten Schäumbarkeit näher betrachtet. Eine Kurzkettenverzweigung in PC (WB 1239) führt zu einer hohen Schmelzeviskosität und Druckabfallrate an der Düse, die jedoch eine schlechte Verarbeitung verursacht. Folglich wird für eine geeignete PC-Formulierung eine Dehnviskosität und Schmelzefestigkeit zwischen dem Typ WB 1239 und M 3108 benötigt. Andere verzweigte PC-Typen werden von Covestro nicht vertrieben, sodass eine chemische Modifikation notwendig wird. LPC-Typen wie M 3108 gelten aufgrund ihrer geringen terminalen OH-Konzentration von 60 ppm als unreaktiv. SPC-Typen wie M 3113 zeichnen sich durch eine hohe OH-Endgruppenkonzentration bei gleichen MW von 31.000 g/mol aus und eignen sich damit zur chemischen Modifikation (Abb. 20(a)). Durch eine reaktive Extrusion mit einem KV kann die Schäumbarkeit von linearen Polyestern wie PLA [77,78], PBT [47,79] oder PC [41] verbessert werden.



**Abb. 20:** Dehnrheologische Charakterisierung der (a) unmodifizierten und (b) modifizierten PC-Typen mit einem Molekulargewicht von 28.000 - 31.000 g/mol mittels UXF-Versuche.

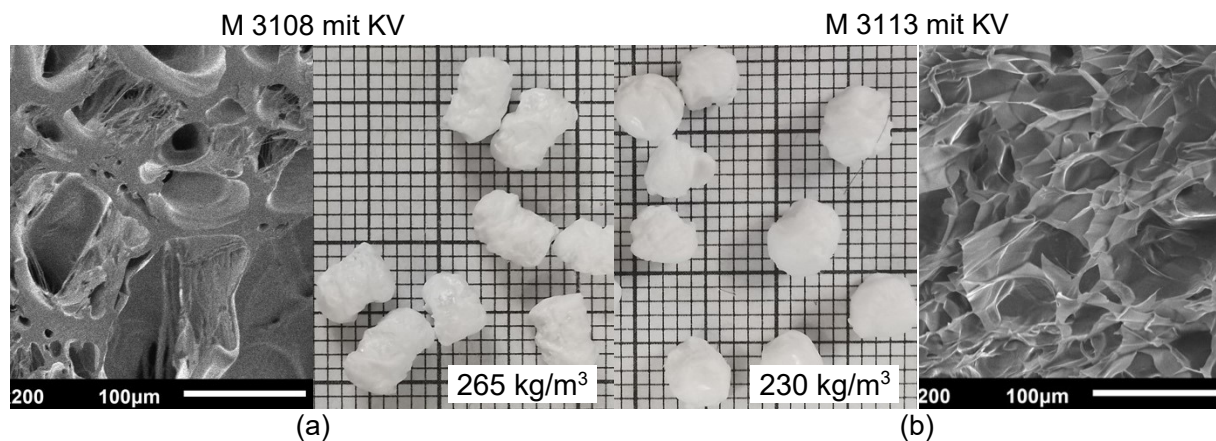
Die Modifizierbarkeit der PC-Typen WB 1239, M 3108 sowie M 2800 und M 3113 mit dem KV wurde durch eine reaktive Extrusion evaluiert und anhand von dehnverfestigendem Verhalten durch UXF-Experimente verifiziert. Eine Dehnverfestigung der Schmelze kann durch eine verzweigte und/oder vernetzte Topologie der Polymerkette ausgelöst werden. Das M 3108 hat mit 60 ppm eine besonders geringe Menge an OH-Endgruppen und das WB 1239 besitzt eine höhere OH-Konzentration von 100 ppm. Beide Typen werden über eine Grenzflächenpolykondensation hergestellt, wobei die Reaktion durch Phenol-Zugabe abgebrochen wird (LPC). Ein unveränderter Kurvenverlauf in Abb. 20(b) von M 3108 und WB 1239 gibt, trotz eines hohen KV-Gehalts, keinen Hinweis auf eine Dehnverfestigung der Schmelze (linear bzw. kurzkettenverzweigt). Damit kann bestätigt werden, dass mit diesen LPC-Typen keine chemische Reaktion zwischen der reaktiven Epoxy-Gruppe des Kettenverlängerers mit den terminalen OH-Endgruppen in PC auftrat. Bei WB 1239 erschweren zusätzlich die Kurzketten im Polymerrückgrat (sterisch) eine chemische Reaktion.

Das M 2800 und M 3113 werden über ein Schmelzeumesterungsverfahren gewonnen (SPC) und haben eine hohe Konzentration von terminalen OH-Gruppen von 500 und 450 ppm. Beide SPC-Typen reagieren stark mit dem Kettenverlängerer und zeigen in den UXF-Experimenten (Abb. 20(b)), eine deutlich ausgeprägte Dehnverfestigung, die aus Verzweigungen und/oder Vernetzungen der Polymerketten resultiert. Im direkten Vergleich hat das M 3113 (31.000 g/mol) die höchste Viskosität (bedingt durch das Molekulargewicht) und zeigt anhand der Dehnverfestigung eine starke Reaktion mit dem Kettenverlängerer. M 2800 reagiert gleich oder schlechter bei gleicher Konzentration an Kettenverlängerer. Es wird daher als Matrixmaterial ausgeschlossen. Nachfolgend wird daher nur noch über M 3113 in Kombination mit dem Kettenverlängerer (gilt immer, sofern nicht anders angegeben) gesprochen.

Die Ergebnisse aus den rheologischen Vorversuchen wurden vorsichtshalber nochmal auf der Tandem-Extrusionsanlage verifiziert. Es wurden Partikel aus dem LPC-Typen M 3108 mit 2 Gew.-% KV und 3 Gew.-% CO<sub>2</sub> hergestellt. Wie durch rheologische Experimente vorhergesagt, wurden im Extrusionsprozess mit M 3108 keine Veränderung der Drücke (Lochplatte bei 92 bar) und folglich der Viskosität beobachtet. Die Partikel weisen eine leicht längliche Form (niedrige Viskosität) und stark kollabierte Morphologie (Abb. 21(a)) mit einer Schüttdichte von 150 g/L und einer Dichte von 265 kg/m<sup>3</sup> auf. Auch die Zellmorphologie gleicht durch sehr dicke Zellstege einem porösen Kompaktmaterial.

Im Vergleich dazu zeigte der SPC-Typ M 3113 direkt eine Reaktion mit dem Kettenverlängerer. Daraus resultierte ein Druckanstieg im A-Extruder auf knapp 250 bar und an der Lochplatte auf 230 bar. Wegen der starken Viskositätserrhöhung musste die KV-Konzentration, zur

Herstellung von EPC-Partikeln aus M 3113, auf 1,5 Gew.-% sowie die CO<sub>2</sub> Menge auf 2,3 Gew.-% reduziert werden. Zusätzlich wurde die Zylindertemperatur im B-Extruder (T17 - T21) auf 280 °C und an der Lochplatte (T24) auf 330 °C erhöht. Die Partikel sahen runder aus und hatten eine niedrigere Schüttdichte von 127 g/L (Dichte von 230 kg/m<sup>3</sup>). Die Morphologie ist inhomogen und teilweise kollabiert, weist jedoch deutlich erkennbare Schaumzellen und ausgebildete dünne Zellstege auf (Abb. 21(b)).



**Abb. 21:** Reaktivmodifiziertes (a) M 3108 (2 Gew.-% KV, 150 g/L,  $T_{\text{Düse}} = 220$  °C) und (b) M 3113 (1,5 Gew.-% KV, 127 g/L,  $T_{\text{Düse}} = 330$  °C).

Damit zeigt die chemische Modifizierung von PC die Vorteile auf und ermöglicht vielversprechende Ergebnisse. Die in Vorversuchen erarbeitete PC-Formulierung kann bei Zylindertemperaturen von 270 - 290 °C sowie einer CO<sub>2</sub> Konzentration von ~2,3 Gew.-% geschäumt werden. Die reaktive Schaumextrusion von EPC sowie die PC-Schaumpartikel werden in weiterführenden Untersuchungen optimiert.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass eine kontinuierliche Partikelschaumherstellung mit linearen PC-Typen (wie M 3108) auf Grund ihrer niedrigen Schmelzefestigkeit und der daraus resultierenden geringen Druckabfallrate an der Düse nicht realisiert werden kann. Kommerziell verfügbare kurzkettenverzweigte Polycarbonate haben eine zu hohe Viskosität und Schmelzefestigkeit, sodass keine ausreichende Expansion der Schaumpartikel bei einer Verarbeitungstemperatur < 300 °C möglich ist. Ein literaturbekannter Ansatz über eine chemische inline-Reaktion (Molekulargewichtsaufbau und Kettenverzweigung) von Polyestern mit einem Epoxyfunktionalisierten Kettenverlängerer führte zum Erfolg [77–79]. Grundvoraussetzung dafür sind PC-Typen mit einem hohen terminalen OH-Endgruppengehalt. Diese werden mit dem Schmelzestereungsverfahren (SPC) hergestellt. Der Typ M 3113 wurde anhand von rheologischen Untersuchungen (UXF-Experimente) und realen Reaktivextrusion an der Tandem-Extrusionsanlage als Grundlage für die Formulierung ausgewählt. M 3113 ist aufgrund seiner hohen Molmasse von 31.000 g/mol und der Möglichkeit der chemischen Reaktion mit dem KV unter Molekulargewichtsaufbau besonders geeignet.

### 6.1.2. Chemische Inline-Modifikation von Polycarbonat und Rezepturoptimierung

Der im letzten Kapitel beschriebene PC-Typ M 3113 wird als Basis für EPC gewählt, wobei die bisherige Formulierung aber keine gute Schaummorphologie ergibt und die Dichte der Partikel noch zu hoch ist (Abb. 21(b)). Der Fokus in diesem Kapitel liegt auf der Optimierung der Konzentration an Kettenverlängerer und der Treibmittelmenge, sowie einer passenden Prozesstemperatur. Es wird eine hohe Schaumexpansion mit daraus resultierenden niedrigen Dichten angestrebt, die gute Schaumeigenschaften gewährleisten. Mit Hilfe von GPC-Analysen der prozessierten Formulierungen werden wichtige Kenntnisse über die Prozessparameter (KV-Konzentration, Schmelztemperatur und Treibmittelkonzentration) gewonnen und ihr Einfluss auf den hervorgerufenen Molekulargewichtsaufbau und die -verteilung herausgearbeitet. Tab. 22 im Anhang gibt einen umfassenden Überblick über die an der Tandem-Extrusionsanlage hergestellten PC-Kompaktmaterialien und PC-Schäume mit Angabe der verwendeten Prozessparameter (KV-Konzentration, Schmelztemperatur und CO<sub>2</sub>-Menge) und ihrer mittels GPC ermittelten Gewichtsmittel  $M_w$ , Zahlenmittel  $M_n$  und Dispersitäten. Im Folgenden werden die wichtigsten Einflüsse aus dieser Matrix auf den Molmassenaufbau diskutiert.

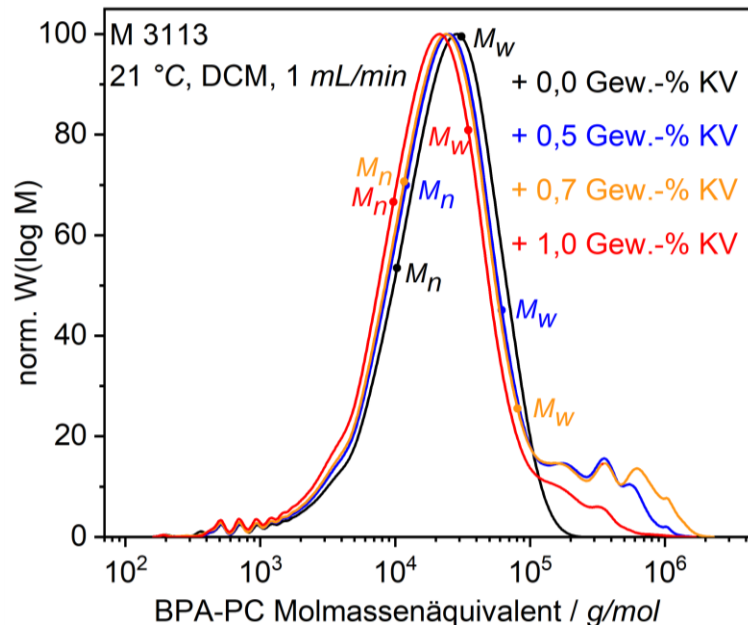
#### 6.1.2.1. Einfluss der KV-Konzentration und Verarbeitungstemperatur auf den Molekulargewichtsaufbau und die -verteilung im ungeschäumten Kompaktmaterial

Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, wurde eine geeignete Verarbeitungstemperatur von PC mit dem Kettenverlängerer zwischen 270 und 290 °C (Zylindertemperatur) festgestellt. Für diese Experimente wird die Zylindertemperatur ab der Gasinjektionsstelle im A-Extruder (T6) bis zur Lochplatte im B-Extruder (T24) konstant gehalten. Diese betrug entweder 270 oder 280 oder 290 °C (ohne Kühlung der Schmelze). Damit war für jedes Experiment eine einheitliche Reaktionstemperatur gewährleistet.

Für verschiedene Formulierungen wird zunächst der Einfluss der KV-Konzentration auf den Molekulargewichtsaufbau und die Molekulargewichtsverteilung bei einer konstanten Zylindertemperatur von 280 °C ohne CO<sub>2</sub> betrachtet. In Abb. 22 sind die GPC-Kurven von M 3113, welches bei 280 °C modifiziert wurde mit verschiedenen Kettenverlängerer-Konzentrationen (0 / 0,5 / 0,7 / 1,0 Gew.-% KV), zum Vergleich gegenübergestellt.

Das unmodifizierte, bei 280 °C prozessierte Reinmaterial (schwarze Kurve) zeigt als Referenz einen ausgeprägten unimodalen Kurvenverlauf. Das Gewichtsmittel  $M_w$  liegt wie erwartet am Scheitelpunkt der Molekulargewichtsverteilung. Wird das Polycarbonat mit 0,5 / 0,7 und 1,0 Gew.-% KV bei 280 °C umgesetzt gibt es Hinweise auf Verzweigungen durch eine Nebenschulter zum höheren Molekulargewicht. Diese ist umso ausgeprägter je höher die

Kettenverlängerer-Konzentration ist. Der Rest der Molmassenverteilung wird gegenüber der Referenzkurve geringfügig beeinflusst.

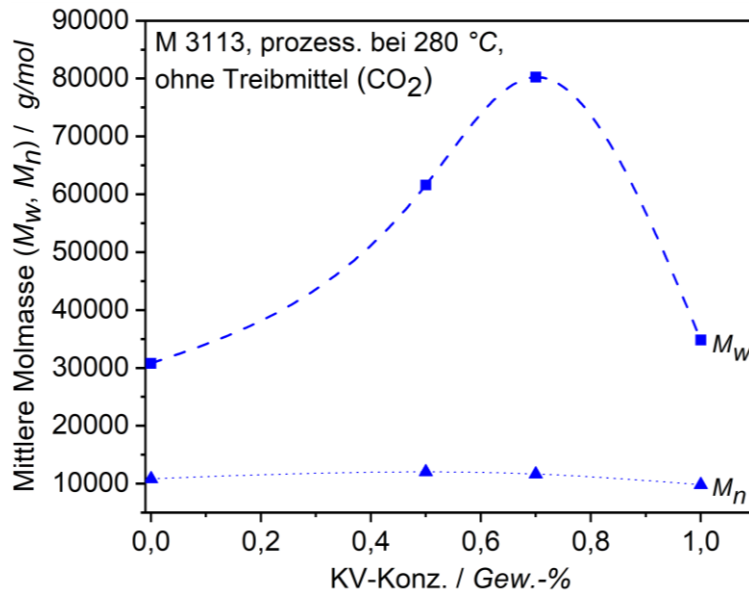


**Abb. 22:** Grafische Darstellung der GPC-Kurven der bei 280 °C mit KV prozessierten M 3113-Kompaktmaterialien.

Durch die ausgeprägte Nebenschultern im Bereich von Molekulargewichten größer  $10^5$  g/mol bei allen KV-modifizierten PC-Formulierungen stimmen, im Gegensatz zum unmodifizierten M 3113, die jeweiligen Zahlenmittel  $M_n$  und Gewichtsmittel  $M_w$  nicht mit den Maxima der jeweiligen Verteilungsfunktionen überein. Zudem gab es knapp 5 % unlösliche Fraktionen.

Interessant ist die Gegenüberstellung der resultierenden Zahlen- und Gewichtsmittel ( $M_n$ ,  $M_w$ ) von prozessierten Kompaktmaterialien aus der GPC in Abb. 23 zur KV-Konzentration. M 3113 weist im Reinzustand ein Molekulargewicht von  $M_w = 31.000$  g/mol auf. Nach der Prozessierung in der Tandem-Extrusionsanlage bei 280 °C in Abwesenheit des Treibmittels  $\text{CO}_2$  bleibt das Molekulargewicht mit rund 30.800 g/mol (keine KV-Modifizierung) gleich. Bei Betrachtung der Genauigkeit von GPC-Analysen bei der Bestimmung von Molmassen von  $\pm 3$  bis  $\pm 10$  %, kann davon ausgegangen werden, dass der vorliegende Temperatur- und Schereintrag einen kaum relevanten Einfluss (Kettenspaltungsreaktionen) auf das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung von M 3113 hat.





**Abb. 23:** Auftragung der mittleren Molmasse ( $M_w$ ,  $M_n$ ) gegen den KV-Anteil zur Bestimmung des Einflusses der KV-Konzentration auf den Molekulargewichtsaufbau und die Verteilung der prozessierten kompakten M 3113 Formulierungen. Die gestrichelte Linie dient als Orientierungshilfe.

Wird das PC hingegen unter den gegebenen Prozessbedingungen mit 0,5 Gew.-% KV umgesetzt, verdoppelt sich das Gewichtsmittel  $M_w$  von rund 30.800 g/mol auf rund 61.600 g/mol. Die Erhöhung der KV-Konz. auf 0,7 Gew.-% bewirkt einen weiteren Molekulargewichtsaufbau bis rund 80.200 g/mol. Wie in Abb. 23 ersichtlich ist, erreicht der Molekulargewichtsaufbau innerhalb dieser Versuchsreihe bei einer KV-Modifizierung von 0,7 Gew.-% ein Maximum. Wird der KV-Gehalt von 0,7 auf 1,0 Gew.-% erhöht, reduziert sich das Gewichtsmittel auf rund  $M_w = 34.800$  g/mol. Dabei liegt das Molekulargewichtmaximum zwischen 0,7 - 1,0 Gew.-% KV. Oberhalb einer KV-Konzentration von 0,7 Gew.-% (Abb. 23) konkurrieren zwei gegenläufige Prozesse, die in der Summe wieder zu einem Abfall der Molmasse führen. Der eine ist ein weiterer Molekulargewichtsaufbau. Der andere ist ein mechanischer Abbau des Molekulargewichtes durch einen erhöhten Schereintrag durch die Extruderschnecken aufgrund der zunehmenden Viskosität infolge der chemischen Reaktion. Bei einer KV-Konzentration von 1.0 Gew.-% ist dennoch ein gewisser Molekulargewichtsaufbau noch zu erkennen.

Allgemein ist bekannt, dass im Falle von linearen Ketten bei einer reaktiven Kettenverlängerung sowohl Gewichtsmittel  $M_w$  als auch das Zahlenmittel  $M_n$  proportional steigen (siehe Gleichungen (1) und (2)).

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} \quad (2)$$

$M_i$ : Molare Masse und  $n_i$ : Anzahl der molaren Massen der Polymere der jeweiligen Fraktion  $i$ ;  
 $n_i$ : Anzahl der molaren Massen der Polymere der jeweiligen Fraktion  $i$

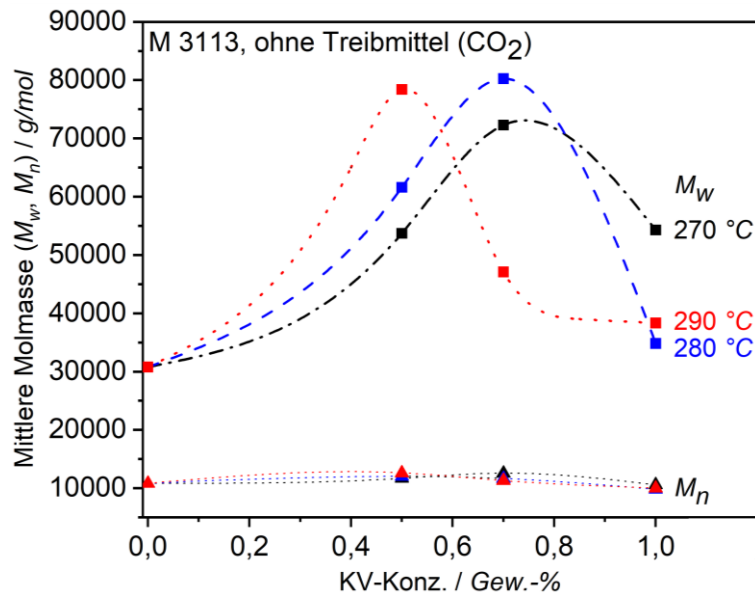
Treten Verzweigungen in der Polymerkette auf, ist die Proportionalität nicht mehr gegeben. Das äußert sich in einer veränderten Polydispersität (PD) (Verhältnis  $M_w/M_n$ ).

Aus Abb. 23 ist zu erkennen, dass  $M_w$  und  $M_n$  nicht proportional verlaufen und es damit wie erwartet durch den Kettenverlängerer zu Verzweigung und Vernetzung kommt. Bezogen auf die KV-Modifizierungen 0,0 / 0,5 / 0,7 Gew.-% KV wird mit steigendem KV-Gehalt ein steigendes Gewichtsmittel  $M_w$  erreicht, während der Wert des Zahlenmittels  $M_n$  ungefähr konstant bleibt. Dementsprechend wird mit steigendem KV-Gehalt auch ein größere Polydispersität hervorgerufen von 2,85 (0 Gew.-% KV) - 6,85 (0,7 Gew.-% KV). Die Zunahme der Polydispersität geht einher mit den oben beschriebenen konkurrierenden Prozessen. Gemäß Gleichung (2) ist ersichtlich, dass die Fraktionen längerer Ketten beim Gewichtsmittel  $M_w$  wesentlich stärker ins Gewicht fallen (quadratischer Eintrag) als beim Zahlenmittel (Gleichung (1)). Fraktionen kürzerer Ketten, die prozessbedingt durch die Kettenspaltung generiert werden, halten demnach das Zahlenmittel  $M_n$  konstant niedrig.

Neben einer Verarbeitungstemperatur von 280 °C wurden die chemische Reaktion auch bei Zylindertemperaturen von 270 °C und 290 °C inline im Reaktivprozess betrachtet. Im Folgenden sollen die durch die KV-Modifizierung hervorgerufenen Molekulargewichtsaufbaureaktionen und Verteilungsfunktionen für verschiedene Verarbeitungstemperaturen miteinander verglichen werden mit dem Ziel den Einfluss der Temperatur auf den Molekulargewichtsaufbau herauszuarbeiten. In Abb. 24 sind die Zahlen- und Gewichtsmittel ( $M_n$ ,  $M_w$ ) der bei 270, 280 und 290 °C prozessierten Kompaktmaterialien in Abhängigkeit des KV-Gehalts aufgetragen. Der Aufbau der Molmasse und der Kettenabbau folgen einem horizontal versetzten, aber sonst gleichen Verlauf. Es folgt zunächst ein Molekulargewichtsaufbau (Kurvenanstieg), der nach der Überschreitung der Grenzviskosität in einen mechanischen Kettenabbau übergeht.

Mit einem steigenden KV-Anteil findet in der reaktiven Schaumextrusion bei 270 °C bis zu einer Konzentration von 0,7 Gew.-% KV ein Molekulargewichtsaufbau statt (Abb. 24). Bei der Zylindertemperatur von 270 °C wird das Molekulargewichtmaximum bei 0,7 - 1,0 Gew.-% KV erwartet. Das höchste gemessene Molekulargewicht dieser Reihe liegt bei 72.300 g/mol. Der Wert des Zahlenmittels  $M_n$  bleibt annähernd konstant, sodass sich auch die PD mit steigendem KV-Gehalt deutlich vergrößert. Bei einem KV-Gehalt von 1,0 Gew.-% KV dominiert wieder der mechanische Kettenabbau der hochviskosen, stark verzweigten Polymerketten. Bei gleicher Verweilzeit läuft die Aufbaureaktion von PC mit dem KV (Funktion von Zeit und Temperatur) langsamer ab. Bis zum Austritt aus der Düse werden demnach bei 270 °C niedrigere Molekulargewichte erreicht und der auftretende Verzweigungsgrad fällt geringer aus. Durch die geringere Verzweigung der Ketten (Viskosität) wird, trotz einer höheren Scherung während

der Verarbeitung bei 270 °C im Vergleich zu 290 °C, ein signifikant höheres Molekulargewicht von  $M_w \approx 54.300$  g/mol im Vergleich zu anderen Verarbeitungstemperaturen erzielt.



**Abb. 24:** Auftragung der mittleren Molmasse ( $M_w$ ,  $M_n$ ) gegen die KV-Konzentration für versch. Prozesstemperaturen zur Bestimmung des Einflusses der Verarbeitungstemperatur auf den Molekulargewichtsaufbau und die Verteilung des prozessierten kompakten M 3113 Formulierungen. Die gestrichelten Linien dienen als Orientierungshilfen.

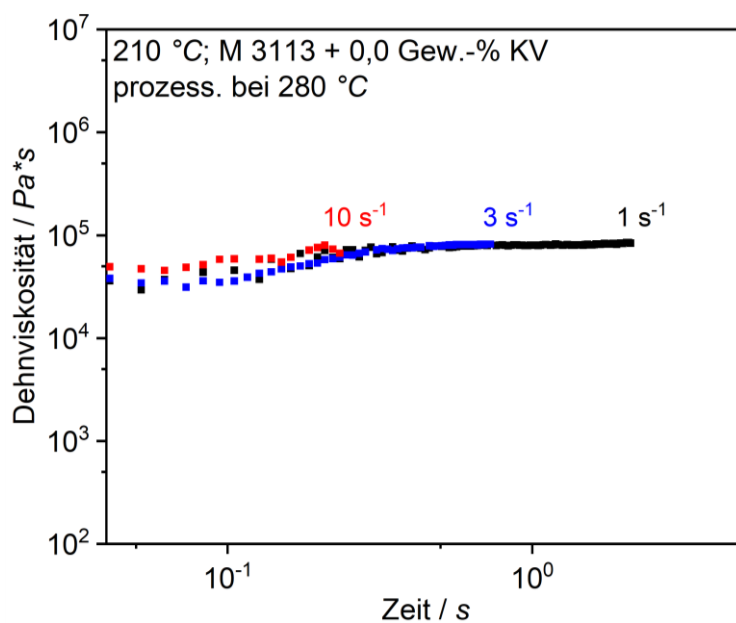
Der direkte Vergleich der Aufbaureaktionen bei 290 °C zeigt, dass eine Temperaturerhöhung die Reaktivität (Abb. 24) zwischen PC und KV wie erwartet erhöht. Das höchste Molekulargewicht ( $M_w \approx 78.400$  g/mol) bei der Verarbeitungstemperatur von 290 °C wird bei einer geringeren KV-Konzentration von 0,5 Gew.-% erreicht. Bei höheren KV-Konzentrationen dominiert der Anteil des mechanischen Kettenabbaus. Die tatsächliche Schmelztemperatur fällt durch die auftretenden Schereinträge in der Regel 10 °C höher aus als die eingestellte Zylindertemperatur. Bei einer Schmelztemperatur von etwa 300 °C sind bereits Zersetzungsreaktionen des Kettenverlängerers möglich ( $T_{dec} = 320$  °C) sowie die Zersetzung von PC. Darum sind die Modifizierungsreaktionen bei 290 °C am stärksten vom Abbau der Makromoleküle betroffen.

Zusammenfassend wurde bei dieser Betrachtung die chemische Aufbaureaktion zwischen PC und dem KV ohne Treibmittelbeladung bei Verarbeitungstemperaturen von 270 – 290 °C betrachtet. Es hat sich gezeigt, dass der Molekulargewichtsaufbau eine Temperatur-Zeit-Funktion ist mit konkurrierendem Kettenaufbau (KV) und einem mechanischen Kettenabbau. Das höchste Molekulargewicht von 80.200 g/mol wird bei einer Verarbeitungstemperatur von 280 °C erreicht, welche die optimale Prozesstemperatur bei einer festgelegten Verweilzeit in der Tandem-Extrusionsanlage darstellt. Höhere Temperaturen oder KV-Konzentrationen führen zu stark ausgeprägten Kettenabbaureaktionen.

### 6.1.2.2. Validierung der chemischen Reaktion durch Untersuchung des dehnverfestigenden Verhaltens mit dehnreologischen UXF-Experimenten

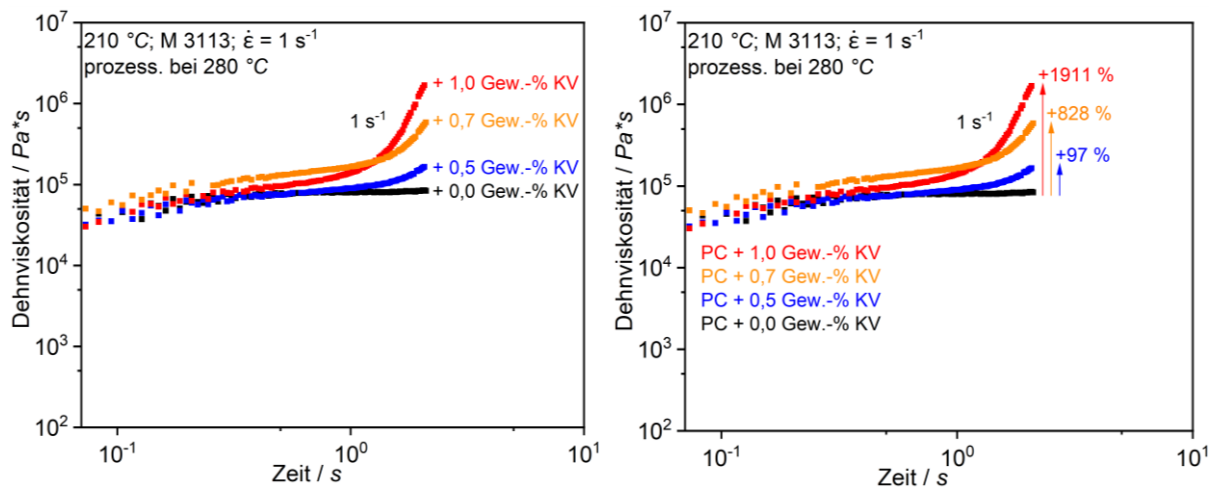
Alle dehnreologische UXF-Experimente dieser Studie wurden an prozessierten PC-Formulierungen ohne Treibmittelbeladung durchgeführt. Anhand des dehnverfestigenden Verhaltens wird die KV-Aufbaureaktion mit Polycarbonat überprüft und daraus eine qualitative Aussage über die Schmelzefestigkeit getroffen. In diesem Zusammenhang soll vor allem der Einfluss der chemischen Struktur (linear oder verzweigt), des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung auf den Verlauf der Dehnviskosität untersucht werden.

Das unmodifizierte M 3113 lässt sich aufgrund seiner geringen Viskosität und der geringen Schmelzefestigkeit nur unzureichend schäumen. Aufgrund der linearen Struktur von reinem PC zeigen in Abb. 25 alle drei Kurven der zeitabhängigen uniaxialen Dehnviskosität bei allen Dehnraten einen linearen Verlauf ohne sichtbare Dehnverfestigung.



**Abb. 25:** Dehnviskositätsverlauf des nicht KV-mod. M 3113 bei Dehnraten von 1s<sup>-1</sup>, 3s<sup>-1</sup>, 10s<sup>-1</sup> bei einer Temperatur von 210 °C.

Zum Vergleich sind in Abb. 26 die Dehnviskositäten der bei 280 °C KV-modifizierten Formulierungen dem linearen M 3113 gegenübergestellt. Es lässt sich erkennen, dass alle KV-modifizierten Formulierungen einen Viskositätsanstieg über den linear-viskoelastischen Bereich hinaus aufzeigen, welcher typisch ist für eine Dehnverfestigung. Die Ausprägung der Dehnverfestigung korreliert mit dem KV-Gehalt und lässt sich auf Verzweigungen und/oder Vernetzungen (Mechanismus siehe Abb. 60 - Abb. 63 im Anhang)) im PC, welche durch die KV-Modifizierung hervorgerufen werden, zurückführen.



**Abb. 26:** Dehnviskositätsverläufe der kompakten, KV-modifizierten M 3113-Formulierungen nach der Prozessierung bei 280 °C in der Tandem-Extrusionsanlage.

Gemäß dem Reptationsmodell von „de Gennes“ können verzweigte PC-Polymerketten schlechter aus ihren Reptationsröhren hinausgleiten und sie haften, durch ihre geringer werdende Verformbarkeit, an den Reptationsröhren. Ein steigender Verzweigungsgrad bedingt eine Zunahme von Verschlaufungs- und Verhakungspunkten [80], sodass der höchste Verzweigungsgrad bei einer KV-Konzentration von 1,0 Gew.-% erwartet wird. Die Kombination aus der GPC-Analyse und einer dehnreologischen Betrachtung bestätigt, dass die Formulierung mit 1,0 Gew.-% KV zunächst durch Verzweigung und Vernetzung ein hohes Molekulargewicht erreicht (höchste Ausprägung an Dehnverfestigung), welches gleichzeitig aber auch durch den mechanische Kettenabbau (starke Abnahme des Molgewichtes in der GPC) reduziert wird.

Im Folgenden werden die Dehnviskositäten aus den UXF-Experimenten der KV-modifizierten PC-Formulierungen miteinander verglichen. In Tab. 4 sind dazu für die Gewichts- und Zahlenmittel ( $M_w$ ,  $M_n$ ), die Molekulargewichtsverteilungen aus den GPC-Messungen und die Maxima der Dehnviskositäten bei einer Dehnrate von 1 s<sup>-1</sup> und bei der entsprechenden Verarbeitungstemperaturen gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass die Verarbeitungstemperatur die Molekulargewichtsaufbaureaktion und damit die Ausprägung der Dehnverfestigung sowie das Dehnviskositätsmaximum ( $\eta_{E \max}$ ) beeinflusst (Abb. 26). Dabei kann die Schmelzefestigkeit der Formulierungen qualitativ aus der maximalen Dehnviskosität abgeleitet werden.

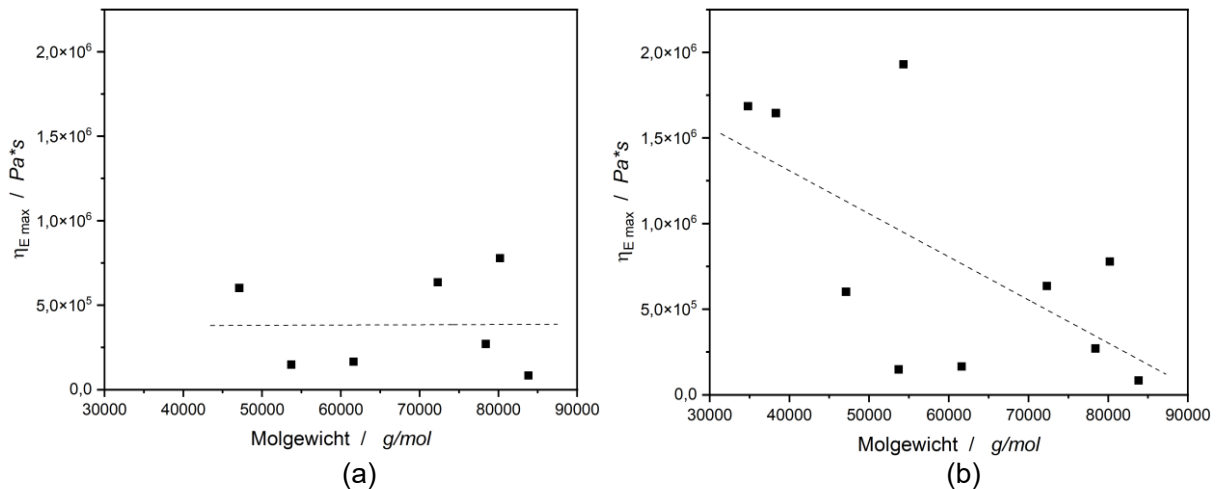
**Tab. 4:** Korrelation der Molgewichte (GPC) mit den max. Dehnviskositäten der KV-modifizierten PC-Formulierungen, hergestellt bei 270 / 280 / 290 °C.

| KV Gew.-% | $T / ^\circ\text{C}$ | $M_w / \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ | $M_n / \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ | PD          | $\eta_{E \max} / \text{Pa}\cdot\text{s}$ | $\Delta\eta_{E \max} / \%$ |
|-----------|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------|--|----------------------------|
| 0         | <b>280</b>           | 30.800                              | 10.800                              | 2,85        | 83.800                                   | 0                          |
| 0,5       | <b>270</b>           | 53.700                              | 11.700                              | 4,59        | 148.500                                  | 77                         |
| 0,5       | <b>280</b>           | 61.600                              | 12.000                              | 5,13        | 165.300                                  | 97                         |
| 0,5       | <b>290</b>           | <b>78.400</b>                       | 12.600                              | <b>6,22</b> | <b>270.700</b>                           | <b>223</b>                 |
| 0,7       | <b>270</b>           | 72.300                              | 12.600                              | 5,74        | 635.700                                  | 659                        |
| 0,7       | <b>280</b>           | <b>80.200</b>                       | 11.700                              | <b>6,85</b> | <b>778.000</b>                           | <b>828</b>                 |
| 0,7       | <b>290</b>           | 47.100                              | 11.300                              | 4,17        | 601.600                                  | 618                        |
| 1,0       | <b>270</b>           | <b>54.300</b>                       | 10.600                              | <b>5,12</b> | <b>1.929.400</b>                         | <b>2202</b>                |
| 1,0       | <b>280</b>           | 34.800                              | 9.800                               | 3,55        | 1.684.900                                | 1911                       |
| 1,0       | <b>290</b>           | 38.300                              | 10.000                              | 3,83        | 1.645.200                                | 1863                       |

Bei einer Modifizierung von PC mit 0,7 Gew.-% KV, wird bei einer Verarbeitungstemperatur von 280 °C der höchste Molekulargewichtsaufbau erreicht ( $M_w = 80.200 \text{ g/mol}$ ). Das Maximum der Dehnviskosität bei  $1 \text{ s}^{-1}$  korreliert mit dem Gewichtsmittel des Molekulargewichtes. Die bei 280 °C modifizierte Polymerschmelze hat die höchste Dehnviskosität ( $\eta_{E \max} = 778.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) mit einer Zunahme um 828 % durch die Dehnverfestigung und weist auch die höchste Schmelzefestigkeit in einem Dehnratenbereich von  $1 \text{ s}^{-1}$  bis  $10 \text{ s}^{-1}$  auf. Die gemessenen Molekulargewichte bei einer Verarbeitungstemperatur von 290 °C ( $M_w = 47.100 \text{ g/mol}$ ) und einer KV-Konzentration von 0,7 Gew.-% sind am geringsten. Daher zeigt das System auch das niedrigste Dehnviskositätsmaximum ( $\eta_{E \max} = 601.600 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) dieser Reihe.

Das Maximum der Viskosität hängt sowohl von dem Molekulargewicht  $M_w$  als auch von dem Verzweigungs- und Vernetzungsgrad der Makromoleküle ab (Abb. 27(a) und (b)). Anhand der Trendlinie (Abb. 27(a)) lässt sich ableiten, dass bei Konzentrationen von 0,5 – 0,7 Gew.-% KV vorwiegend eine Kettenverlängerung mit einzelnen Verzweigungen abläuft. Die Streuung um die Trendlinie ist auf die Topologie der Polymerketten zurückzuführen. Bei einer Konzentration von 1,0 Gew.-% finden sehr ausgeprägte Verzweigungsreaktionen (Vernetzungsreaktionen können nicht ausgeschlossen werden) statt, die einen enormen Anstieg der Dehnviskosität erklären können. In Abb. 27(b) weisen die mit 1,0 Gew.-% KV modifizierten Formulierungen trotz der höchsten max. Dehnviskositäten die niedrigsten Molmassen aus der GPC auf. Damit kann geschlussfolgert werden, dass der Verzweigungsgrad bzw. die Vernetzung zu hoch war und die Polymerketten durch die Extruderschnecken mechanisch zerkleinert wurden. Weiter berücksichtigt die dehnreologische Betrachtung alle vorhandenen Polymerketten in der Schmelze, während mittels GPC die hochverzweigten / hochvernetzten Fraktionen nicht

betrachtet werden können (unlöslich). Darum kann bei 1,0 Gew.-% KV eine größere Abweichung der mittleren Molmassen nicht ausgeschlossen werden.



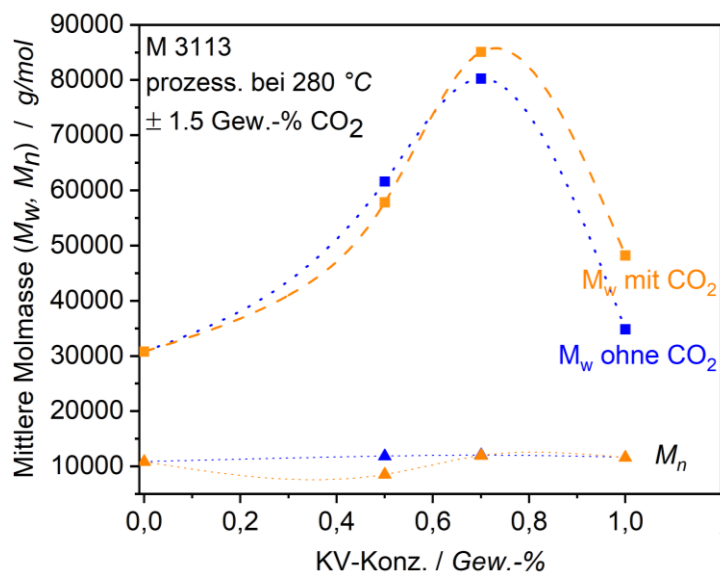
**Abb. 27:** Graphische Korrelation der max. Dehnviskositäten von KV-modifiziertem PC mit den Molgewichten ohne (a) und mit (b) 1,0 Gew.-% KV Datensatz mit Trendlinie.

Zusammenfassend konnte die Wirkungsweise eines KV anhand dehnreologischer Experimente nach der Prozessierung des Materials im Extruder interpretiert werden. Die gewonnenen Erkenntnisse ergänzen die GPC-Molekulargewichtsbestimmungen und erlauben qualitative Aussagen zur vorliegenden Verzweigungs- und Vernetzungsstruktur in der Polymerschmelze. Weiter können Aussagen zur Schmelzefestigkeit der Formulierungen getroffen werden. Kettenverzweigungen und Vernetzungen des Makromoleküls bedingen beim Verstrecken durch reversible Verschlaufungspunkte einen Viskositätsanstieg über den linear-viskoelastischen Bereich hinaus (Ausprägung der Dehnverfestigung). Diese korrelieren gut mit der verwendeten KV-Konzentration und mit der Reaktivität im Inline-Prozess. Die Reaktion des KV ist eine Funktion von Temperatur und Zeit im Extruder. Bei einer Verarbeitungstemperatur von 290 °C wurde die intensivste Verzweigungs- und Vernetzungsreaktion in PC bei allen Konzentrationen von KV identifiziert. Trotzdem haben diese Formulierungen niedrige Molgewichte in der GPC aufgrund der mechanischen Abbaureaktion im Extruder und der Unlöslichkeit von hochverzweigten / hochvernetzten Fraktionen. Die alleinige Betrachtung der Molmassen in der GPC gibt keinen Aufschluss über die Polymertopologie. Die dehnreologische Betrachtung ergänzt diesen Aspekt bei der Betrachtung des Kettenabbaus im Extruder und ermöglicht eine präzisere Aussage zur Reaktivität des KV.

### 6.1.2.3. Einfluss der KV-Konzentration und der Verarbeitungstemperatur in Anwesenheit von CO<sub>2</sub> auf den Molekulargewichtsaufbau und -verteilung

Im tatsächlichen Prozess findet die chemische Modifikation inline in einer Reaktivextrusion unter Treibmittelbeladung mit CO<sub>2</sub> statt. Durch die Treibmittelbeladung der Schmelze erniedrigt sich das Viskositätsniveau je nach Treibmittelkonzentration erheblich (weichmachender Effekt). Durch die Weichmachung der Schmelze wird ein verringerter, scherinduzierter mechanischer Kettenabbau im Prozess erwartet. Es werden Ergebnisse aus der GPC herangezogen und anhand derer der Aufbau des Molekulargewichtes des geschäumten Polymers dem ungeschäumten, kompakten PC gegenübergestellt. Auf der Grundlage dieses Vergleichs können Erkenntnisse über den Einfluss des Treibmittels (CO<sub>2</sub>) auf die resultierenden Gewichts- und Zahlenmittel ( $M_w$ ,  $M_n$ ) und die Polydispersitäten herausgearbeitet werden.

In Abb. 28 sind die bei einer Prozesstemperatur von 280 °C erhaltenen Werte der mittleren Molmassen ( $M_w$ ,  $M_n$ ) der KV-modifizierten Kompaktmaterialien und der KV-modifizierten PC-Schäume bei einer CO<sub>2</sub>-Treibmittelbeladung von 1,5 Gew.-% aufgetragen. Im Prinzip zeigen alle Formulierungen einen ähnlichen Kurvenverlauf. Bis zu einem KV-Gehalt von 0,7 Gew.-% findet zunächst ein Molekulargewichtsaufbau statt. Bei der Konzentration von 0,7 Gew.-% findet sich das Maximum der Molmasse. Danach wird ein Viskositätsgrenzwert im Prozess erreicht, bei dem der mechanische Kettenabbau wegen hoher Viskosität dominiert.



**Abb. 28:** Mittlere Molmasse ( $M_w$ ,  $M_n$ ) gegen den KV-Anteil, prozessiert bei 280 °C und 1,5 Gew.-% CO<sub>2</sub> zur Bestimmung des Einflusses des Treibmittels auf das MW und PD des geschäumten M 3113. Die gestrichelten Linien dienen als Orientierungshilfen.

Aus Abb. 28 ist klar ersichtlich, dass bei 0,7 und 1,0 Gew.-% KV-Konzentration durch CO<sub>2</sub>-Zugabe ein höheres Molekulargewicht erzielt wird. Dies erklärt sich aus der Gegenwart des



Treibmittels, welches ein höheres freies Volumen der Polymerschmelze und damit eine Verringerung der Glas temperatur bewirkt. Eine Treibmittelbeladung ermöglicht es demnach höhere Molmassen zu erzielen, bevor der Kettenabbau dominiert. Absolut gesehen nimmt das Molekulargewicht durch die Zugabe von 1,5 Gew.-% CO<sub>2</sub> um 6 % von  $M_w \approx 80.200$  g/mol auf 85.100 g/mol zu bei einer KV-Konzentration von 0,7 Gew.-%. Ausgehend von einer Messungengenauigkeit der GPC von  $\pm 5$  % liegt diese Zunahme außerhalb der Streuung. Bei einer höheren KV-Konzentration ist der Unterschied noch größer. Bei einer KV-Konzentration von 1,0 Gew.-% vergrößert sich das  $M_w$  um 38 % von rund 34.800 g/mol auf 48.200 g/mol.

Das Molekulargewicht nimmt bei einer Kettenverlängerer-Konzentration von 0,5 Gew.-% durch die Zugabe von 1,5 Gew.-% CO<sub>2</sub> um 8 % von  $M_w \approx 62.600$  g/mol auf 57.800 g/mol ab. Ausgehend von einer Messungengenauigkeit der GPC von  $\pm 5$  % liegt diese Abnahme außerhalb der Streuung. Aus der Literatur ist bekannt, dass Polymere mit Carbonylgruppen (PC und der KV) intermolekulare Wechselwirkungen mit den CO<sub>2</sub>-Molekülen ausbilden können. Diese agieren als Elektronendonator und wechselwirken durch die freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms mit dem Kohlenstoffatom des CO<sub>2</sub>. Diese polaren Wechselwirkungen können eine Reaktionsbarriere zwischen PC und KV darstellen. [81] Zusätzlich kann ein Wechselwirkungspotenzial zwischen dem Sauerstoffatom an der Acrylgruppe und CO<sub>2</sub> auftreten und die Reaktion beeinträchtigen. [82] Diese Reaktionsbarriere ist die Hypothese zur Erklärung des reduzierten Molekulargewichtsaufbaus bei niedrigen KV-Konzentrationen unter Treibmittelbeladung.

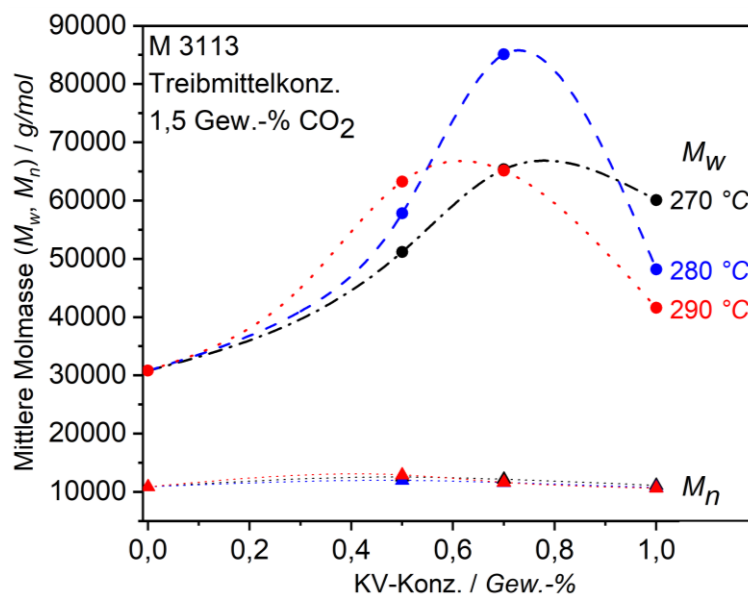
Beim Schäumen von Polycarbonat mit und ohne CO<sub>2</sub> ist die Sensibilität des Molekulargewichtes bezüglich der KV-Konzentration sehr ähnlich (Abb. 29). Es werden die drei Zylindertemperaturen (270, 280 und 290 °C) betrachtet. Der Aufbau der Molmasse und der Kettenabbau folgen einem ähnlichen Verlauf. Es folgt zunächst ein Molekulargewichtsaufbau (Kurvenanstieg), der nach einem Maximum in einen Kettenabbau übergeht.

Bei einer Verarbeitungstemperatur von 270 °C wird durch die Zugabe von 1,5 Gew.-% CO<sub>2</sub> ein um 11 % geringeres Molekulargewichtmaximum (65.300 g/mol) bei einer KV-Konzentration von 0,7 Gew.-% erreicht. Durch die geringere Reaktivität bei der niedrigeren Zylindertemperatur kann kein hohes Molekulargewicht, wie bei 280 °C diskutiert, erreicht werden. Zusätzlich kann die Reaktion zwischen PC und KV durch polare Wechselwirkungen mit dem CO<sub>2</sub> bei niedrigeren Zylindertemperaturen stärker behindert werden.

Der direkte Vergleich der Aufbaureaktionen bei 290 °C, zeigt, dass eine Temperaturerhöhung die Reaktivität (Abb. 29) zwischen PC und KV wie erwartet erhöht. Das höchste Molekulargewicht ( $M_w \approx 65.100$  g/mol) bei der Verarbeitungstemperatur von 290 °C wird bei einer KV-

Konzentration von 0,7 Gew.-% erreicht. Bei höheren KV-Konzentrationen dominiert der Anteil an mechanischen Kettenabbau.

Bei Betrachtung des Einflusses des Treibmittelgehaltes (0 % Abb. 24 und 1,5 % Abb. 29) bei einem KV-Gehalt von 1,0 Gew.-% bei den drei Verarbeitungstemperaturen (270, 280 und 290 °C) fällt systematisch auf, dass mit Treibmittelbeladung höhere Molekulargewichte erzielt werden. Durch die Treibmittelbeladung der Schmelze wird das Verarbeitungsfenster im Extruder im Hinblick auf die mögliche KV-Konzentration verbreitert, sodass viel genauer die optimale Kettenverlängerer-Konzentration ermittelt werden kann.

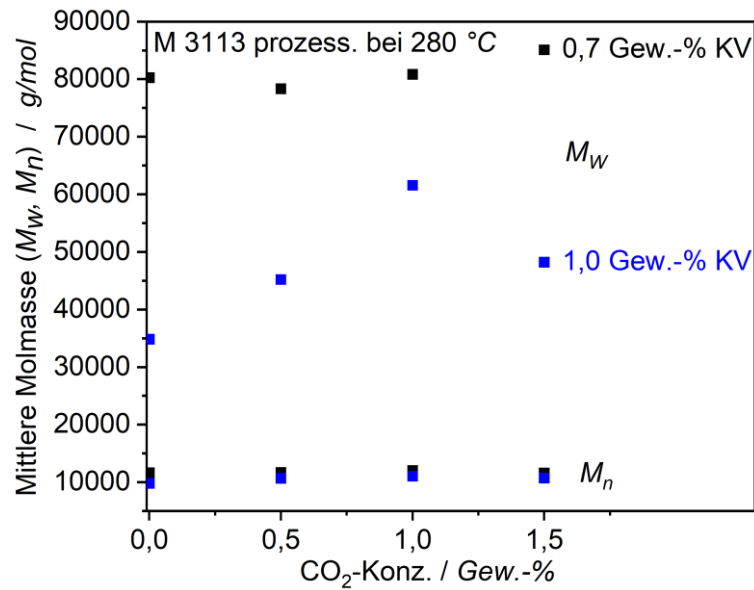


**Abb. 29:** Auftragung der Mittleren Molmasse ( $M_w$ ,  $M_n$ ) gegen den KV-Anteil für versch. Prozess-temperaturen zur Bestimmung des Einflusses der Verarbeitungstemperatur auf den Molekulargewichtsaufbau und die Verteilung der prozessierten M 3113-Schäume. Die gestrichelten Linien dienen als Orientierungshilfen.

Letztlich wird die Variation des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes und der Einfluss der Treibmittelkonzentration auf den Molekulargewichtsaufbau und die Molekulargewichtsverteilung betrachtet. Aus Abb. 30 geht hervor, dass bei einer KV-Konzentration von 0,7 Gew.-% mit steigendem  $\text{CO}_2$ -Gehalt von 0 bis 1,5 Gew.-% bei annähernd konstantem Zahlenmittel ( $M_n$ ) ein zunehmender Molekulargewichtsaufbau ( $M_w$ ) erfolgt. Folglich nimmt auch die Polydispersität zu. Mit steigendem Treibmittelgehalt wird das freie Volumen zwischen den Polymerketten zunehmend vergrößert und die Schmelzeviskosität herabgesetzt. Damit wird der Grenzwert der Viskosität für den Beginn des mechanischen Kettenabbaus zu höheren Werten verschoben.

Bei einer KV-Konzentration von 1,0 Gew.-% erfolgt ebenfalls ein starker Molekulargewichtsaufbau im Bereich zwischen 0 und 1,0 Gew.-%  $\text{CO}_2$ . Eine weitere Erhöhung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration auf 1,5 Gew.-% führt zu einem Abbau der Polymerketten und einem verringerten

Molekulargewicht. Bei Betrachtung des Kurvenverlaufes der MW-Zunahme bei 1,0 Gew.-% in Abb. 30 muss ein starker Molekulargewichtsaufbau bei 1,5 Gew.-% CO<sub>2</sub> stattgefunden haben, welcher mechanisch bei zu hoher Schmelzeviskosität reduziert wurde.



**Abb. 30:** Auftragung der mittleren Molmasse ( $M_w, M_n$ ) gegen den CO<sub>2</sub>-Anteil bei einer Verarbeitungstemperatur von 280 °C zur Bestimmung des Einflusses der Treibmittelkonzentration auf den Molekulargewichtsaufbau und die Verteilung der prozessierten M 3113-Schäume.

### 6.1.3. Zusammenfassung

In diesem Teilkapitel werden die chemische Inline-Reaktion und ihre Einflussfaktoren studiert. Das Ziel ist dabei den Aufbauprozess zu verstehen, um die Formulierung sowie den Herstellungsprozess für EPC zu optimieren. Untersucht werden die Molekulargewichte sowie die Verzweigungs- und Vernetzungsstruktur von modifiziertem PC in Abhängigkeit von der Prozesstemperatur, der KV-Konzentration und der Anwesenheit eines Treibmittels mittels GPC-Analysen. Die Erkenntnisse werden durch dehnrheologische Experimente verifiziert.

Bei der Betrachtung der Molekulargewichte von modifiziertem Polycarbonat in Abhängigkeit der Kettenverlängerer-Konzentration konnte gezeigt werden, dass die Reaktion von PC mit dem KV eine Funktion von Temperatur und Zeit im Extruder ist. Die Aufbaureaktion ist begleitet von einem Viskositätsanstieg der Polymerschmelze, welcher gleichzeitig durch Zerschering eines hochviskosen, stark verzweigten Anteils der Molekülketten im Extruder begrenzt wird.

Bei einer Verweilzeit von ~10 min wurde eine optimale KV-Konzentration von 0,7 Gew.-% und eine optimale Verarbeitungstemperatur bei 280 °C (Zylindertemperatur, Schmelzetemperatur bei 290 °C) identifiziert. Dieses Verarbeitungsfenster ermöglicht ein maximales Molekulargewicht (GPC) von ~80.000 g/mol. Bei zu hohen Verzweigungsgraden wird die stark viskose Schmelze durch die Extruderschnecken und die Zahnradpumpe mechanisch zerschert. Eine höhere KV-Konzentration bzw. höhere Verarbeitungstemperatur beschleunigt im Prinzip die Aufbaureaktion, resultiert jedoch durch Zerschering in geringeren, mittleren Molekulargewichten.

Das oben beschriebene Optimum ist die Grundlage zur Herstellung von EPC, da nur so eine ausreichende Schmelzefestigkeit zum Schäumen gegeben ist. Die beiden gegenläufigen Prozesse, Aufbaureaktion durch reaktive Extrusion und mechanischer Abbau durch zu hohen Viskositätsanstieg (Verlängerung, dann Vernetzung), konnten durch eine Korrelation zwischen der GPC-Analyse und dehnrheologischer Experimente validiert werden. Die GPC beschreibt allein den MW-Aufbau unabhängig von der Topologie des Makromoleküls. Ergänzend reagieren die UXF-Experimente sehr empfindlich auf die Topologie des Makromoleküls. Beide Methoden zusammen ermöglichen die KV-Modifizierung von PC nachzuvollziehen.

Der Zusatz von CO<sub>2</sub> im Prozess beeinflusst die chemische Aufbaureaktion. Das Treibmittel wirkt als Weichmacher und senkt die Viskosität der Schmelze ab (größeres freies Volumen zwischen den Polymerketten). Das ermöglicht den Grenzwert der Schmelzeviskosität, bevor mechanische Degradation dominiert, auf knapp 85.000 g/mol zu erhöhen. Folglich ermöglicht eine Inline-Modifizierung im Partikelschauprozess höhere Molgewichte in Gegenwart von Treibmittel als die analoge Herstellung von kompakten modifizierten Masterbatch.

## 6.2. Prozessentwicklung zur Herstellung von *expandierten* PC

### 6.2.1. Prozessentwicklung mit Unter-Wasser-Granulierung

Im Folgenden wird die Prozessentwicklung in ihrem zeitlichen Ablauf beschrieben. Letztendlich waren vier Entwicklungsstufen notwendig, um am Ende zu Partikeln mit einer geringen Dichte zu kommen, die mit einem herkömmlichen Formteilautomaten verschweißt werden können. Ausgehend von dem Stand der Technik wurde im ersten Schritt der Temperatureinfluss auf die Partikel untersucht, im zweiten Schritt der Einfluss des Kettenverlängerers bestimmt, im dritten Schritt wurde die CO<sub>2</sub>-Konzentration angepasst und im vierten Prozessschritt die Partikelgröße für die Verschweißung im Formteilautomaten optimiert.

Die kontinuierliche Herstellung von Polycarbonat-Schaumpartikeln erfolgt an einer Tandem-Schaumextrusionsanlage (Abb. 16). Die Anlage besteht aus neun wesentlichen Komponenten: ① Dosierstation, ② Doppelschneckenextruder, ③ Gasinjektion, ④ Übergaberohr, ⑤ Einzschneckenextruder, ⑥ Schmelzepumpe, ⑦ Anfahrweiche, ⑧ Lochplatte und ⑨ Unter-Wasser-Granulierung. Die entwickelte Formulierung sowie das erarbeitete Prozessfenster sind auf diese Anlage abgestimmt. Die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, die im Entwicklungsprozess aufgezeigt werden, sollen dazu beitragen die Erkenntnisse auch auf andere Schaumextrusionsanlagen zu übertragen. Die Korrelation zwischen den Prozessparametern und den Partikeleigenschaften soll möglichst allgemeingültig sein.

Im Jahr 2017 erfolgten die Vorversuche zur Herstellung von PC-Schaumpartikeln mit einem „**Stand-der-Technik-Prozess**“, angelehnt an Literaturstellen [31,32]. Die Schaumherstellung erfolgt in der Literatur in der Regel mit Laboranlagen und soll auf eine Technikumsanlage hochskaliert werden. Daraus wurden folgende Anfangsparameter abgeleitet: Ein Materialdurchsatz von 15 kg/h, Zylindertemperaturen im Doppelschneckenextruder in der Einzugszone bei 140 °C, in der Aufschmelzzone von 180 – 240 °C, in der Metering-Zone von maximal 260 °C bei einer Treibmittelkonzentration von 2,3 - 2,7 Gew.-% CO<sub>2</sub> nach [76]. An der Übergabestelle zwischen dem A und B-Extruder 240 – 220 °C. Im zweiten Extruder (Kühlextruder) wurde die Schmelze, analog zur Literaturvorgabe, bis zur Schmelzepumpe auf Temperaturen von 220 - 205°C gekühlt. Eine robuste Prozessführung war viskositätsbedingt bei niedrigeren Temperaturen im B-Extruder nicht möglich. Der weichmachende Effekt von CO<sub>2</sub> (Vergrößerung des freien Volumens zwischen den Polymerketten) hatte keinen weiteren Einfluss. Der Druck vor der Lochplatte war mit knapp 170 bar (Lochplattentemperatur von 230 - 240 °C) hoch und entsprechend auch die Druckabfallrate nach Austritt. Trotzdem zeigten die Partikel nur eine geringe Expansion und waren inkompressibel bei einer hohen Dichte um die 500 kg/m<sup>3</sup>

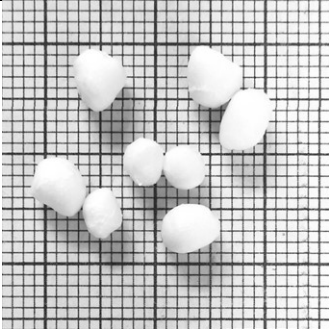
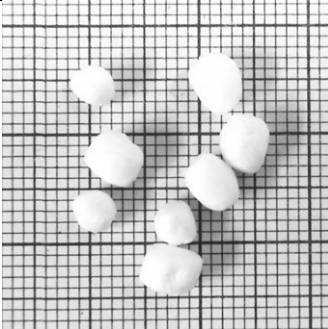
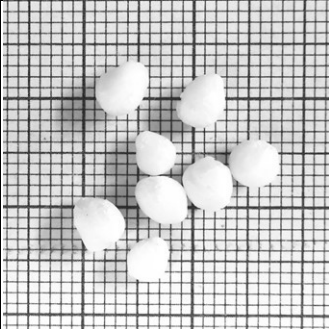
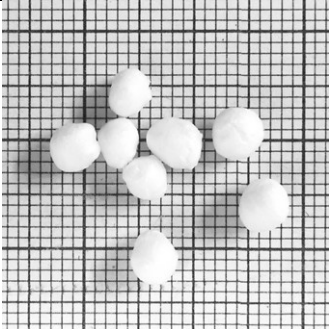
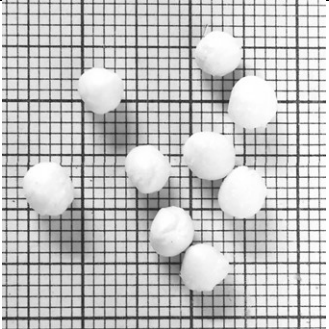
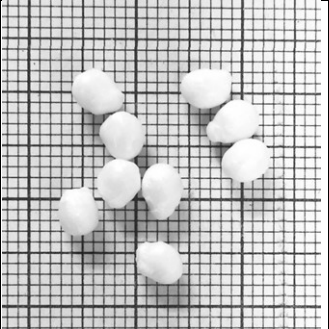
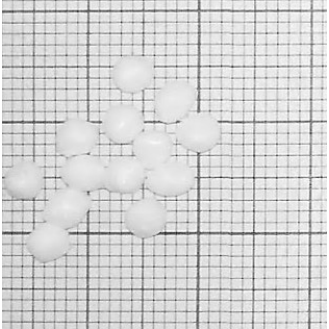
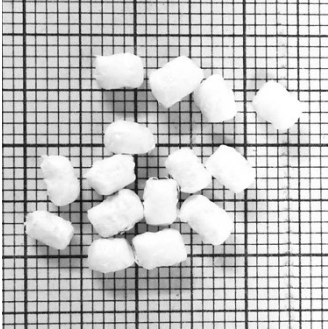
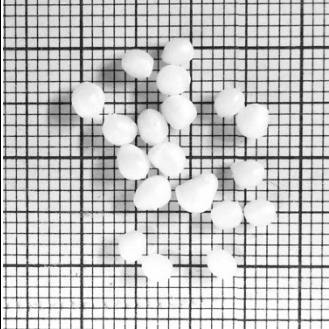
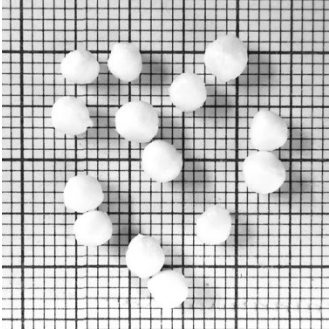
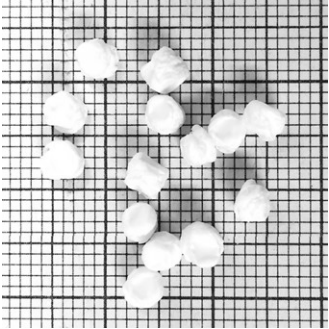
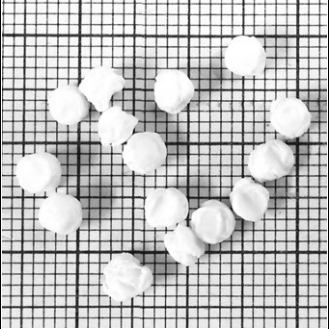
(Schüttdichten von 260 - 340 g/L) sowie einen Zelldurchmesser von  $79 \pm 53 \mu\text{m}$  (Tab. 5(a) und 5 (g)).

Aufbauend auf dem in der Literatur beschriebenen Laborprozess wurde im ersten Entwicklungsschritt auf der Tandem-Extrusionsanlage der Einfluss der Temperatur auf die Schaumdichte betrachtet. Die Schaumpartikel sind beim Austritt aus der Lochplatte nur kürzeste Zeit mit dieser in Kontakt. Die Temperatur an der Lochplatte wurde von 230 bis 280 °C variiert. Die sonstigen Prozessparameter wurden, bis auf den Durchsatz, konstant gehalten. Dieser wurde auf 20 kg/h erhöht, um eine präzise Dosierung zu ermöglichen (Tab. 5(1)). Das wichtigste Ergebnis war, dass eine höhere Lochplattentemperatur von 270 °C die niedrigste Schüttdichte von 220 g/L ermöglicht. Zusätzlich homogenisierte sich die Größenverteilung der Partikel. Selbst die besten PC-Partikel dieser Reihe wiesen jedoch eine unzureichende Dichte von knapp  $450 \text{ kg/m}^3$  auf und waren inkompressibel.


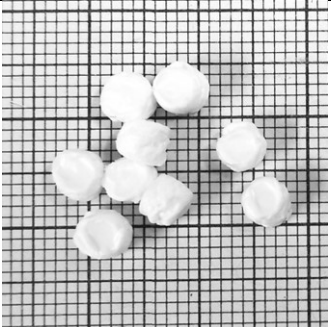
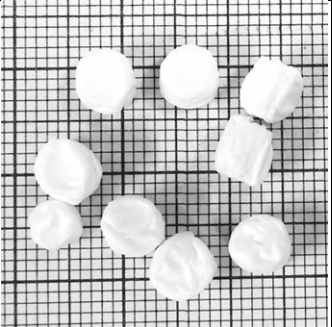
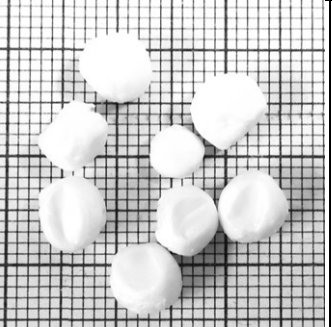

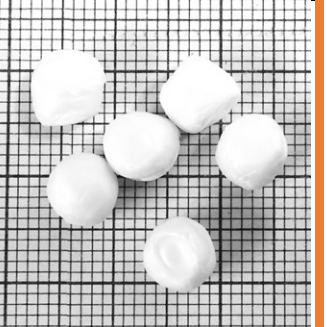
Um das Ziel von  $200 \text{ kg/m}^3$  als Partikeldichte zu erreichen, wurde im zweiten Entwicklungsschritt eine chemische Modifizierung mit einem Kettenverlängerer untersucht. Das Ziel ist es die Schmelzfestigkeit zu verbessern. Der Molekulargewichtsaufbau durch den KV erhöht die Viskosität und damit die Prozessdrücke, verbessert die Schmelzfestigkeit und trägt zur Schaumstabilisierung bei. Für einen direkten Vergleich wurde diese Versuchsreihe bei möglichst gleichen Prozesseinstellungen (20 kg/h, 260 °C im A-Extruder, 240°C an der LP) durchgeführt (Tab. 5(2)). Die Temperatur im B-Extruder konnten aufgrund der höheren Schmelzeviskosität und daraus resultierenden höhere Drücken nur auf 220 °C eingestellt werden. Die Erkenntnis aus dieser Betrachtung war, dass mit zunehmendem Gehalt an Kettenverlängerer die Schüttdichten auf rund 240 g/L (Tab. 5(j)) verbessert werden. Bei Überschreitung eines Optimums in der KV-Konzentration kollabieren die Partikel zunehmend, werden unförmig und eignen sich durch die grob-strukturierte Oberfläche nicht für eine Verschweißung im Formteilautomaten (Tab. 5(k-l)).

Zur Aufklärung des oben beschriebenen Zusammenhanges zwischen KV-Konzentration und Partikelschüttdichte wurden anschließend die bereits in Kapitel 6.1.2 beschriebenen rheologische Untersuchungen und GPC-Analysen durchgeführt. Aus diesen Untersuchungen leitet sich ab, dass ein optimaler Molekulargewichtsaufbau von PC mit dem KV bei einer Konzentration von 0,7 Gew.-% und einer eingestellten Temperatur (Zylindertemperatur) von 280 °C (Schmelztemperatur von 290 °C) stattfindet. Das Optimum der Treibmittelkonzentration konnte zwischen 1,0 – 1,5 Gew.-% (Abb. 30) eingegrenzt werden.

**Tab. 5:** Prozess und Partikelangaben für kontinuierliche expandierte Partikelherstellung mit M 3113 (PC).

| (1) LP-Temperaturreihe: A-Extruder bei 260 °C, B-Extruder bei 205 °C, Anfahrweiche bei 240 °C, Druck an Lochplatte (LP) 80-170 bar                            |   |   |   |   |   |
|---|---|---|---|---|---|
|   |    |   |    |    |    |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,3 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• LP: 230 °C</li> <li>• ρ<sub>Schütt</sub>: 260 g/L</li> </ul> <p><b>(a)</b></p>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,3 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• LP: 240 °C</li> <li>• ρ<sub>Schütt</sub>: 245 g/L</li> </ul> <p><b>(b)</b></p>    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,3 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• LP: 250 °C</li> <li>• ρ<sub>Schütt</sub>: 256 g/L</li> </ul> <p><b>(c)</b></p>    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,3 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• LP: 260 °C</li> <li>• ρ<sub>Schütt</sub>: 239 g/L</li> </ul> <p><b>(d)</b></p>    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,3 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• LP: 270 °C</li> <li>• ρ<sub>Schütt</sub>: 220 g/L</li> </ul> <p><b>(e)</b></p>    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,3 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• LP: 280 °C</li> <li>• ρ<sub>Schütt</sub>: 260 g/L</li> </ul> <p><b>(f)</b></p>    |
| (2) KV-Konzentrationsreihe: Extruder A bei 260 °C, Extruder B bei 220 °C, Lochplatte und Anfahrweiche bei 240 °C, Druck an Lochplatte (LP) 90-230 bar         |   |   |   |   |   |
|    |   |    |   |   |   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,3 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0 Gew.-% KV</li> <li>• ρ<sub>Schütt</sub>: 340 g/L</li> </ul> <p><b>(g)</b></p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,3 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0,3 Gew.-% KV</li> <li>• ρ<sub>Schütt</sub>: 260 g/L</li> </ul> <p><b>(h)</b></p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,3 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0,5 Gew.-% KV</li> <li>• ρ<sub>Schütt</sub>: 490 g/L</li> </ul> <p><b>(i)</b></p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,3 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0,7 Gew.-% KV</li> <li>• ρ<sub>Schütt</sub>: 237 g/L</li> </ul> <p><b>(j)</b></p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,3 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 1,0 Gew.-% KV</li> <li>• ρ<sub>Schütt</sub>: 265 g/L</li> </ul> <p><b>(k)</b></p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,3 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 1,5 Gew.-% KV</li> <li>• ρ<sub>Schütt</sub>: 280 g/L</li> </ul> <p><b>(l)</b></p> |

(3) CO<sub>2</sub>-Konzentrationsreihe: Extruder A bei 280 °C, Extruder B bei 280 °C, Lochplatte und Anfahweiche bei 280 °C, Druck an Lochplatte (LP) 90-160 bar

|  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|
|    |   |    |   |   |   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,3 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0,7 Gew.-% KV</li> <li>• 30 kg/h</li> <li>• <math>\rho_{\text{Schütt}}</math>: 220 g/L</li> </ul> <p>(m)</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,0 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0,7 Gew.-% KV</li> <li>• 30 kg/h</li> <li>• <math>\rho_{\text{Schütt}}</math>: 206 g/L</li> </ul> <p>(n)</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,7 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0,7 Gew.-% KV</li> <li>• 30 kg/h</li> <li>• <math>\rho_{\text{Schütt}}</math>: 186 g/L</li> </ul> <p>(o)</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,5 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0,7 Gew.-% KV</li> <li>• 30 kg/h</li> <li>• <math>\rho_{\text{Schütt}}</math>: 135 g/L</li> </ul> <p>(p)</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,4 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0,7 Gew.-% KV</li> <li>• 35 kg/h</li> <li>• <math>\rho_{\text{Schütt}}</math>: 135 g/L</li> </ul> <p>(q)</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,3 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0,7 Gew.-% KV</li> <li>• 35 kg/h</li> <li>• <math>\rho_{\text{Schütt}}</math>: 119 g/L</li> </ul> <p>(r)</p> |



Im dritten Entwicklungsschritt wurden die Erkenntnisse aus dem zweiten Prozessschritt und den nachfolgenden rheologischen Untersuchungen dahingehend genutzt, dass der Kühlextruder nur noch zur Förderung bei 280 °C genutzt wird und dabei gleichzeitig genügend Verweilzeit für die chemische Reaktion mit dem KV gewährleistet. Im verbesserten Herstellungsprozess wird vollständig auf eine Kühlung der Schmelze verzichtet und eine Temperatur von 280 °C im A-Extruder, im B-Extruder, in der Anfahrweiche und an der Lochplatte eingestellt. Die verringerte Viskosität von PC (und Treibgaslöslichkeit) bei diesen Temperaturen wird durch den MW-Aufbau mit dem KV und höhere Durchsätze von 30 - 35 kg/h (160 bar, D17) kompensiert. Mit der verbesserten Prozessführung wurde in der dritten Entwicklungsstufe (Tab. 5(3)) die optimale Konzentration von CO<sub>2</sub>, die im A-Extruder dosiert wird, untersucht. Dazu wurde schrittweise die Konzentration ausgehend von 2,3 Gew.-% auf 1,0 Gew.-% CO<sub>2</sub> verringert. Die Reduzierung des Treibmittels führte zu einer Verbesserung der Partikelgeometrie und zum Ausgleich der bimodalen Größenverteilung (Tab. 5(m)). Ab einer Konzentration von 1,5 Gew.-% (Tab. 5(p)) weisen die PC-Partikel eine sphärische Form auf. Ein weiterer Effekt war die Verringerung der Schüttdichten. Als optimale Treibmittelkonzentration wurden 1,3 Gew.-% CO<sub>2</sub> bestimmt, welche mit einer Schüttdichte der Partikel von rund 120 g/L und einer Dichte der Partikel von rund 200 kg/m<sup>3</sup> verbunden war. Der mittlere Zelldurchmesser dieser Partikel betrug  $81 \pm 39 \mu\text{m}$ . Auf einem Formteilautomaten ließen sich diese zu Formteilen mit Dichten von rund 230 kg/m<sup>3</sup> (Abb. 31) verschweißen. Aufgrund der Größe der Partikel von 5 - 7 mm (Durchmesser) wird ein hoher Dampfdruck von 11 - 13 bar in Verbindung mit einer Haltezeit (Autoklavdruck) von 30 s im Werkzeug des Formteilautomaten benötigt. Der Dampfdruck entspricht einer Temperatur von 175 - 180 °C auf der Sattdampfdruckkurve.

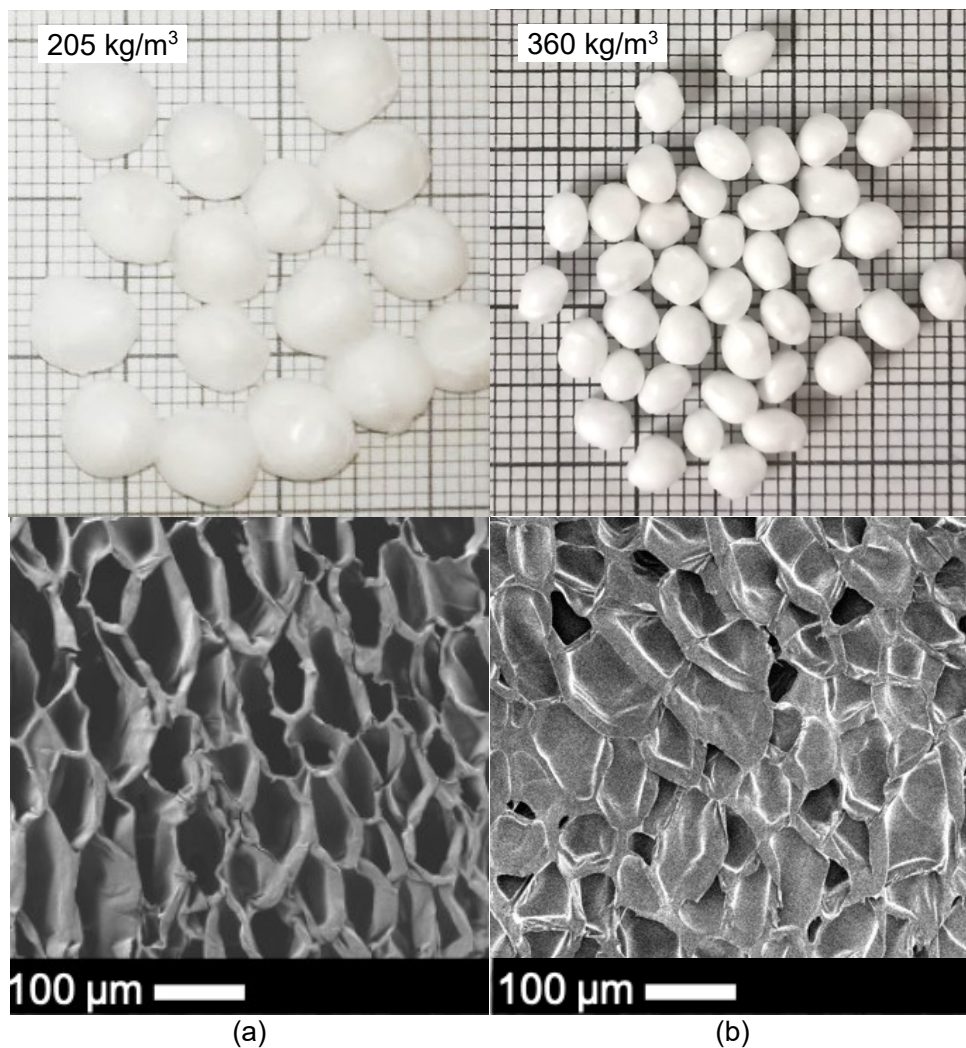
Eine weitere Erkenntnis aus der Hochtemperaturprozessführung der dritten Entwicklungsstufe von einem Polymer mit einer Glasatemperatur von 150 °C ist, dass beim Austritt der Schmelze aus der Düse diese noch sehr viel Energie gespeichert hat. Dadurch ist es länger möglich die Polymerketten plastisch zu verstrecken und/oder zu verformen. Verstärkt wird dieser Effekt durch eine isolierende Dampfgrenzschicht (Wasserdampf) an der heißen Partikeloberfläche beim Wasserkontakt, sodass eine Immobilisierung durch das Abschrecken im Wasserkreislauf verzögert wird. Dieser Umstand ermöglicht eine stärkere Expansion der PC-Partikel im 75 - 80 °C kalten Wasserkreislauf der Unterwassergranulierung.

Das Ziel der vierten Entwicklungsstufe war kleinere EPC-Partikel (Durchmesser > 3 mm) herzustellen, die geeignet sind für die Verschweißung mit einem herkömmlichen Formteilautomaten. Die Vorteile wären: eine Energieersparnis und eine einfache Formteilautomatentechnik. Die Partikelgröße hat einen Einfluss auf den benötigten Energieeintrag in das Werkzeug bei der

Formteilherstellung in Form von Dampf Temperatur im Werkzeug und Bedampfungszeit. Kleinere Partikel ermöglichen ein Diffusionsschweißen bei niedrigeren Dampfdrücken, während große Partikel nur bei höheren Drücken verschweißt werden können. Die Korrelation zwischen Partikelgröße und dem Verschweißdruck wird im folgenden Kapitel 6.2.1.1 beschrieben.

Die in der dritten Entwicklungsstufe erarbeitete Formulierung wurde auf der in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Gala-Anlage verarbeitet, da es auf der Reifenhäuser-Anlage mit der angeschlossenen Unterwasser-Granulierung nicht möglich war kleinere Partikel herzustellen. Auf der Gala-Anlage konnte die UWG bezüglich der Anzahl und Düsengeometrie der Lochplatte sowie des entsprechenden Durchsatzes optimiert werden. Für eine Druckabfallrate von knapp 160 bar wurden zwei offene Düsen mit einer Düsengeometrie von 2,4 mm Durchmesser und einer Bügellänge von 12 mm bei einem Durchsatz von 20 kg/h verwendet.

Die resultierenden PC-Partikel haben eine höhere Partikeldichte von  $360 \text{ kg/m}^3$ , können aber, wie später gezeigt wird, nachexpandiert werden auf die Zieldichte  $200 \text{ kg/m}^3$ .



**Abb. 31:** Vergleich der besten EPC-Partikel bei gleicher Formulierung (a) verschweißbar bei 11 bar (b) verschweißbar bei 4 bar.

Die auf der Gala-Anlage mit der optimierten Lochplatte hergestellten PC-Partikel haben einen Partikeldurchmesser von 2,8 - 3 mm im Vergleich zu den früher auf der Tandem-Extrusionsanlage hergestellten Partikeln (5 - 7 mm). Die mittlere Zellgröße wurde von  $81 \pm 39 \mu\text{m}$  auf  $54 \pm 17 \mu\text{m}$  verbessert. Diese Partikel können bei einem Dampfdruck von 4 bar (entspricht  $144 \text{ }^\circ\text{C}$ ) auf einem Standard-Formteilautomaten mit einer Haltezeit (Autoklavdruck) von 150 s zu Formteilen mit Dichten um die  $210 \pm 10 \text{ kg/m}^3$  verarbeitet werden (Abb. 31). Diese geringen Formteildichten hängen mit einer Nachexpansion der PC-Partikel im Werkzeug um rund 45 % zusammen. Die Nachexpansion folgt keinem bisher bekannten Mechanismus. Weitere Details werden in Kapitel 6.2.1.1 diskutiert.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Herstellung von EPC mit einer Partikeldichte von  $200 \text{ kg/m}^3$  in dem erarbeiteten Prozessfenster auf der Tandem-Extrusionsanlage möglich ist. Dabei ist ein Durchsatz von 35 kg/h, ein Temperaturprofil in allen Anlagenkomponenten von  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ , ein Zusatz des Kettenverlängerers von 0,7 Gew.-% und eine  $\text{CO}_2$ -Konzentration von 1,3 Gew.-% notwendig. Die gleiche Formulierung lässt sich auch auf einer anderen Schaumextrusionsanlage der Firma Gala bei weitestgehend gleichen Prozessparametern erfolgreich schäumen. Die Gala-Anlage bietet aber seitens ihrer UWG zusätzlich die Möglichkeit die Partikelgröße zu reduzieren und nachexpandierbare PC-Partikel herzustellen. Niedrigere Schaumdichten unter  $200 \text{ kg/m}^3$  waren mit dem UWG-Prozess und  $\text{CO}_2$  nicht möglich. Der limitierende Faktor am Herstellungsprozess für EPC mittels der UWG ist das  $75 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$  warme Wasser (höher technisch nicht realisierbar). In Kontakt mit Wasser erstarrt die Schaumperle sofort. Polycarbonat mit einem  $T_g$  von  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  benötigt zusätzliche thermische Energie im Prozess für eine ausreichend lange plastische Verformung (Verstrecken durch Schäumen) der Polymerketten. Ein weiterer Vorteil der hohen Schmelztemperatur ist die Ausbildung einer isolierenden Dampfgrenzschicht an der heißen Partikeloberfläche, sodass ein Erstarren der Polymerketten durch das Abschrecken im Wasserkreislauf verzögert wird. Abschließend wurde in den vier Entwicklungsschritten gezeigt, dass EPC-Partikel im entwickelten Prozess mit der optimierten Formulierung zu Formteilen mit Zieldichten von  $200 \text{ kg/m}^3$  verarbeitet werden können. Der limitierende Faktor für niedrigere Schaumdichten mit EPC ist die Wassertemperatur und damit der UWG-Prozess an sich. Im Gegensatz zu dem in der Literatur dargestellten Prozess wurde gezeigt, dass für die Herstellung von EPC hohe Schmelztemperaturen von  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  im A-Extruder, im B-Extruder, an der Anfahrweiche und an der Lochplatte benötigt werden.

### 6.2.1.1. Verschweißbarkeit und Formteilherstellung aus PC-Partikelschäumen (UWG)

Die Verschweißung der Partikel zu Bauteilen wurde mit einem Teubert-Formteilautomaten durchgeführt. Die Parameter für den Formteilautomaten für eine Verschweißung von EPC wurden erarbeitet und in jeder Entwicklungsstufe der Formulierung angepasst. Der Verschweißprozess beginnt mit dem Befüllen der Form (mit oder ohne Überfüllen) mit den Partikeln. Durch eine Bedampfung mit Wasser-Heißdampf (Autoklavbedampfung) werden die Partikel weicher und werden auf Zieldicke durch ein Zusammenfahren des Werkzeuges komprimiert (bei einer Überfüllung der Kavität). Beim Verschweißprozess handelt es sich um eine Interdiffusion der Polymerketten zwischen den Partikelgrenzflächen aufgrund des einwirkenden Heißdampfes. Der genaue Ablauf der einzelnen Stufen des wasserdampfbasierten Verfahrens kann in der Literatur nachgelesen werden. [11] Die wichtigsten Meilensteine der Partikelverschweißung werden in diesem Kapitel diskutiert und mit den detaillierten Verschweißparameter in Tab. 21 ergänzt.

Die zunächst nach dem Literaturprozess hergestellten EPC-Partikel (Entwicklungsstufe 0, Tab. 5(g)) unter Kühlung der Schmelze im B-Extruder ließen sich nur schlecht verschweißen. Das heißt, die einzelnen Partikel ließen sich händisch rauslösen. Um überhaupt Formteile herstellen zu können, musste eine Überfüllung von 30 bis 50 Vol-% des Werkzeuges bei einem Dampfdruck von 5,5 bar eingestellt werden (Tab. 6 Platte#1). Die Ausgangsschüttdichte der Partikel betrug 340 g/L (500 kg/m<sup>3</sup>) bei einer Partikelgröße von 3 - 4 mm. Die hohe Partikeldichte und die fehlende Kompressibilität der Partikel führen dazu, dass sich die Partikelgrenzflächen nur an wenigen Stellen berühren. Damit verbunden sind viele Hohlräume (Zwickel) im Formteil und insgesamt eine poröse Oberfläche der Formteile. Die Formteile lassen sich händisch leicht brechen.

Die Partikel aus der dritten Entwicklungsstufe ohne Kühlung der Schmelze konnten hervorragend verschweißt werden (Tab. 5(r)). Die Formteile hatten eine homogene und eine geschlossene Oberfläche bei Formteildichten von rund 200 - 220 kg/m<sup>3</sup>. Dafür wurden Partikel mit einer Schüttdichte von 120 g/L (Partikeldichte von rund 200 kg/m<sup>3</sup>) und einer Partikelgröße von 5 - 7 mm bei einem Dampfdruck von 10 - 13 bar (13 bar entspricht 180 °C auf der Sattdampfdruckkurve) verarbeitet. Das Werkzeug musste um 20 Vol-% überfüllt werden. Die Formteile haben eine hohe Verschweißgüte und lassen sich nicht händisch brechen (Tab. 6 Platte#2).

Das Ziel der vierten Entwicklungsstufe war, eine Verschweißung der Partikel im Druckbereich der industriell am häufigsten betriebenen EPP-Formteilautomaten zu ermöglichen. Diese Automaten operieren in der Regel in einem Dampfdruckbereich von 3 bis 8 bar. Für die Herstellung von Formteilen jenseits von 10 bar Dampfdruck werden Hochdruckdampfautomaten

benötigt. Diese sind aufgrund der teuren Peripherie, Wartung und Sicherheitsaspekten aus der Sicht der Industrie nicht wirtschaftlich und werden daher selten eingesetzt.

Die in Tab. 7 dargestellte Verschweißstudie zeigt einen direkten Zusammenhang zwischen der Partikelgröße auf den notwendigen Verschweißdruck im Werkzeug des Formteilautomaten. Für diese Betrachtung wurde im laufenden Prozess bei gleicher Formulierung (dritte Entwicklungsstufe) die Partikelgröße durch die Messerdrehzahl variiert. Die so hergestellten Partikel wurden bei einem möglichst niedrigen Dampfdruck ohne Überfüllung verschweißt.

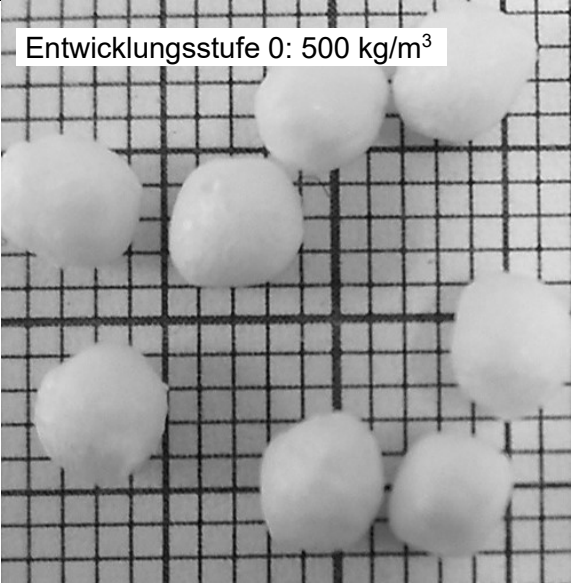
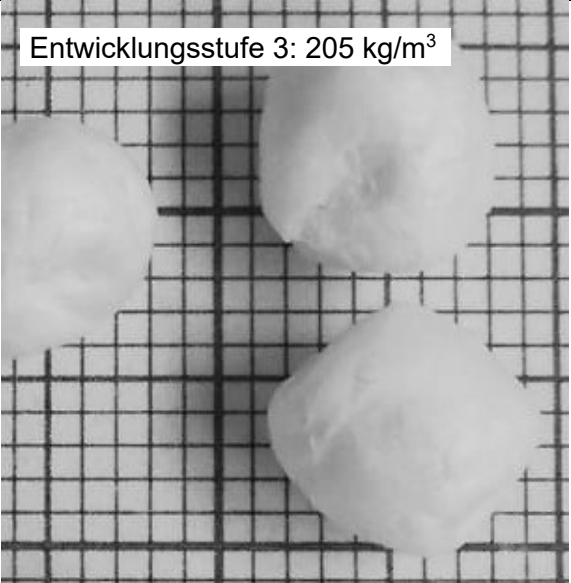
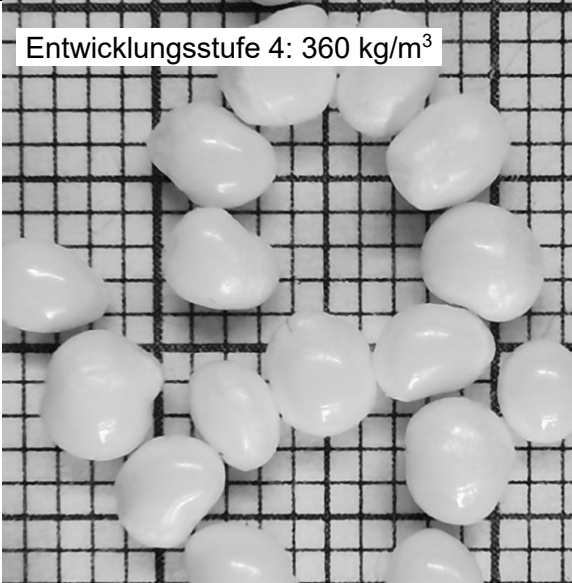

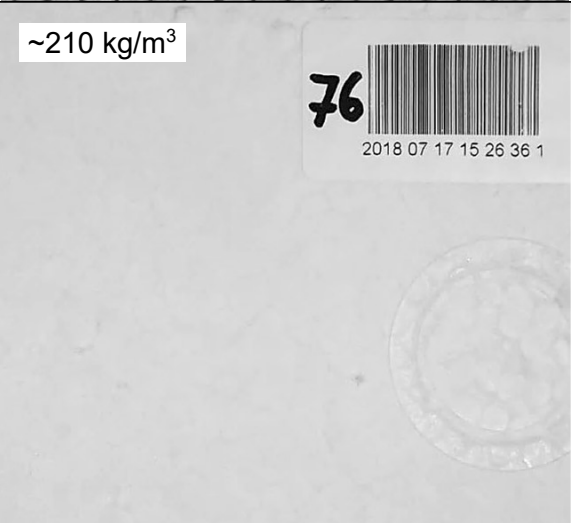

Bei einem mittleren Partikeldurchmesser von 5 mm (Partikeldichte  $230 \text{ kg/m}^3$ ) sind Formteile mit niedrigen Dichten von knapp  $140 \text{ kg/m}^3$  ( $119 \text{ g/L}$ ) bei 12 bar und einer Autoklavbedampfungszeit von 75 s herstellbar. Die Formteilqualität fällt wegen Einfallstellen und schlechter Raumfüllung mangelhaft aus (Tab. 7 Platte #4). Eine bessere Verschweißung war mit diesem Material nicht möglich. Die Partikel mit einem Durchmesser von 4 mm (Partikeldichte  $280 \text{ kg/m}^3$ ) ermöglichen bei einem Dampfdruck von 9 bar und einer längeren Autoklavbedampfungszeit von 100 s Formteile mit homogener Oberfläche, hoher Verschweißgüte und einer mittleren Formteildichte von rund  $170 \text{ kg/m}^3$  ( $152 \text{ g/L}$ ). Die kleinsten Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 2,5 mm (Partikeldichte  $620 \text{ kg/m}^3$ ) können bei 6 bar und einer Autoklavbedampfungszeit von 250 s zu Formteilen mit einer hervorragenden Oberfläche und einer Formteildichte von  $390 \text{ kg/m}^3$  ( $350 \text{ g/L}$ ) verarbeitet werden (Tab. 7 Platte #6). Ein Wasserdampfdruck unter 6 bar führt mit diesen Partikeln zu keinem Bauteil. Besonders zu bemerken ist, dass bei allen EPC-Partikeln dieser Versuchsreihe und Formulierung eine Nachexpansion im Werkzeug von rund 35 % auftritt. Die gegenwärtige Hypothese ist, dass die grundlegende Voraussetzung für die Nachexpansion eine verzweigte / vernetzte Polymerstruktur ist (keine Nachexpansion im reinen PC), die während der Herstellung in einem entropisch ungünstigen Zustand abgeschreckt wird. Dies führt zu einem früheren Erweichen des Polymers aufgrund einer Relaxation der entropisch ungünstig immobilisierten Polymerketten. Das zusätzliche zunehmende freie Volumen zwischen den Polycarbonatketten ermöglicht die schnelle Eindiffusion des Heißdampfs ( $D = 5,7 * 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ; [83]) bei gleichzeitig langsamer Ausdiffusion vom vorhandenen Zellgas ( $\text{N}_2$  ( $D = 8,1 * 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ; [84]),  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) und bedingt eine Nachexpansion.

Zusammenfassend setzt die Verschweißung bei niedrigeren Dampfdrücken unter 8 bar kleinere Schaumpartikel und längere Bedampfungszeiten voraus. Die Partikelgröße wird wesentlich durch die Düsengeometrie und die Messerdrehzahl in der UWG eingestellt. Kleinere Partikel ermöglichen eine bessere Werkzeugfüllung und einen höheren Energieeintrag. Kleine und runde Partikel können dicht gepackt werden (maximale Raumfüllung von 74 %) und haben geringere Zwickelvolumina. Damit wird die Raumfüllung durch die Nachexpansion optimiert.

Die vierte Entwicklungsstufe des expandierten PC-Partikelschaums wurde auf eine Partikelgröße von 2,8 - 3 mm (Partikeldichte  $360 \text{ kg/m}^3$ ) optimiert. Diese Partikel können bei einem Verschweißdruck von 4 bar (entspricht  $144 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und einer Haltezeit (Autoklavbedampfung) von 150 s zu Formteilen mit Dichten um die  $200 - 220 \text{ kg/m}^3$  verarbeitet werden (Tab. 7 Platte #3). Diese EPC-Partikel weisen eine Nachexpansion im Werkzeug bei Temperaturen unter  $T_g$  um rund 45 % ohne weitere Treibmittelzusätze auf. Die Nachexpansion ermöglicht das maßhaltige Abbilden von komplexen 3D-Strukturen im Formteil in einem wasserdampfbasierten Verschweißprozess. Die vierte Entwicklungsstufe ermöglicht Formteildichten von rund  $200 \text{ kg/m}^3$  bei Dampfdrücken und Temperaturen einer EPP-Standardanlage. Dadurch kann das entwickelte EPC als eine „Drop-In“ Lösung für vorhandene EPP-Formteilautomaten angeboten werden. Das ist ein wichtiges Argument für die Vermarktung des neuen Partikelschaumes EPC.

Zusammenfassend wurde in diesem Unterkapitel die Verschweißung der EPC-Partikel im Diffusionsschweiß-Prozess betrachtet und optimiert. Die Verschweißqualität und die notwendigen Verschweißdrücke werden durch die EPC-Formulierung und die EPC-Partikel bedingt. Die chemische Reaktion von KV in der Tandemanlage ermöglicht eine schnellere Interdiffusion der verzweigten Makromolekülketten zwischen den Partikelgrenzflächen aufgrund des einwirkenden Heißdampfes. Die Voraussetzung für die Nachexpansion ist eine verzweigte / vernetzte Polymerstruktur ist, die während der Herstellung in einem entropisch ungünstigen Zustand abgeschreckt wird. Durch die Relaxation der entropisch ungünstig immobilisierten Polymerketten wird ein früheres Erweichen des Polymers ermöglicht. Das Resultat ist ein zunehmendes freies Volumen zwischen den Ketten und folglich eine schnellere Eindiffusion von Wasserdampf bei gleichzeitig langsamer Ausdiffusion von vorhandenem Zellgas. Weiter konnte gezeigt werden, dass der erforderliche Energieeintrag zur Verschweißung (in Form von Dampfdruck und Haltezeit bei Autoklavbedampfung) von der Partikelgröße abhängt. Kleinere EPC-Partikel können bei deutlich reduzierten Dampfdrücken verarbeitet werden, was die Verarbeitung auf preiswerten Formteilautomaten ermöglicht. Allerdings ist mit einer gleichzeitig längerer Bedampfungszeit zu rechnen, was die Energiekosten pro Formteil erhöht. Die optimierte EPC-Formulierung wird bei einem Verschweißdampfdruck von 4 bar (entspricht  $144 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sowie einer Haltezeit von 150 s zu (20 - 40 s bei EPP) Formteilen mit Dichten um die  $200 - 220 \text{ kg/m}^3$  verarbeitet und weist eine Nachexpansion im Werkzeug bei Temperaturen unter  $T_g$  um rund 45 % ohne weitere Treibmittelzusätze auf.

**Tab. 6:** Entwicklungsstufen der EPC-Partikel und die verschweißten Bauteile aus dem UWG-Prozess.

| Platte #1 Verschweißparameter: Tab. 21, 14.12.17   | Platte #2 Verschweißparameter: Tab. 21, 17.07.18  | Platte #3 Verschweißparameter: Tab. 21, 11.08.20   |
|--|---|--|
| <p>Entwicklungsstufe 0: 500 kg/m<sup>3</sup></p>  | <p>Entwicklungsstufe 3: 205 kg/m<sup>3</sup></p>  | <p>Entwicklungsstufe 4: 360 kg/m<sup>3</sup></p>  |
| <p>~680 kg/m<sup>3</sup></p>                     | <p>~210 kg/m<sup>3</sup></p>                     | <p>~210 kg/m<sup>3</sup></p>                     |



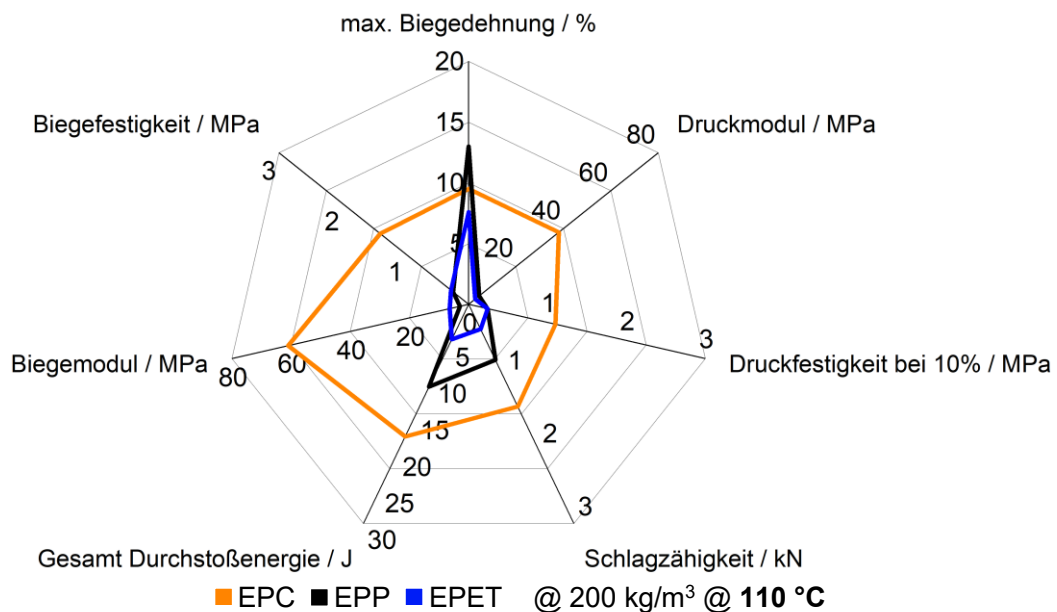
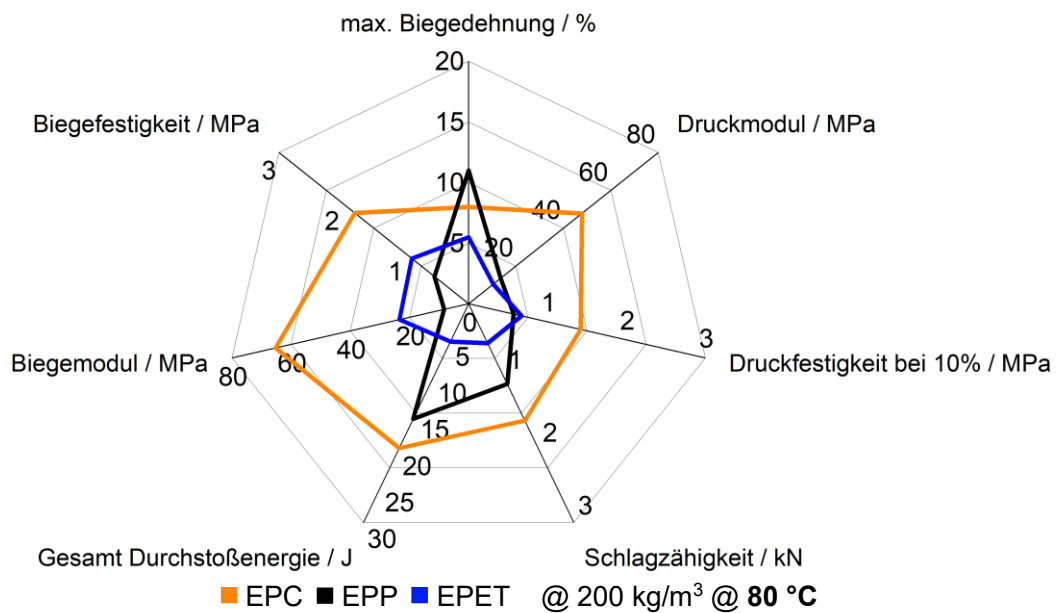
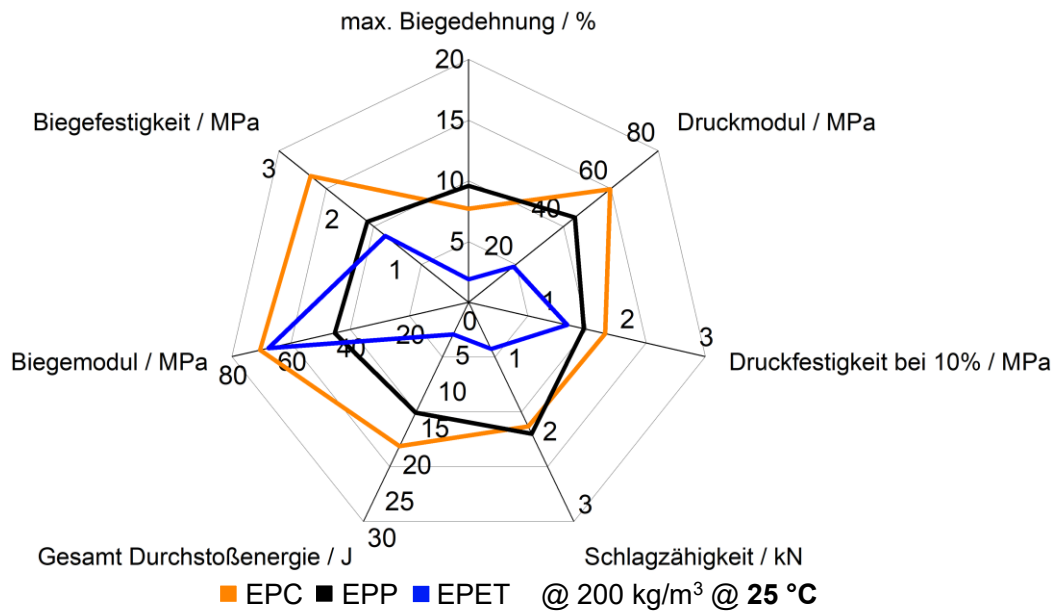


### 6.2.1.2. Charakterisierung der EPC-Formteile aus dem UWG-Prozess

In diesem Kapitel werden die thermo-mechanischen Eigenschaften von EPC (hergestellt über die Unter-Wasser-Granulierung) in Druck-, Biege-, Zug- und Schlagbelastung sowie die Isoliereigenschaften untersucht und mit den etablierten Schäumen EPP und EPET bei einer Bauteildichte von  $200 \text{ kg/m}^3$  und bestmöglicher Verschweißqualität verglichen. EPP und EPC zeigen eine gute Verschweißqualität nahezu ohne Zwickel, welche anhand der überwiegenden intra-Partikelbrüche in den Bruchbildern erkennbar ist [34]. Die kommerziell verfügbare, erste Generation von EPET erfordert bei der Herstellung sehr hohe Verschweißdrücke (bis zu 20 bar), sodass die resultierende Verschweißgüte bei einer Dichte von  $200 \text{ kg/m}^3$  schlecht ausfällt. Dennoch korrelieren die generierten mechanischen Kennwerte für EPET gut mit den Produktdatenblättern (ArmaShape® Armacell) [10]. Eine einfache thermo-mechanische Betrachtung (DMA) zeigt, dass das Materialverhalten der Partikelschäume identisch mit den reinen Polymeren ist. Dabei werden oberhalb von  $80 \text{ °C}$  die Vorteile von EPC deutlich. Während EPP und EPET ein abnehmendes Modul über einen Temperaturbereich von  $25 - 100 \text{ °C}$  zeigen ( $T_g$  EPP =  $0 \text{ °C}$ , EPET =  $70 \text{ °C}$ ), weist EPC eine deutlich niedrige Temperaturempfindlichkeit bis  $135 \text{ °C}$  auf. Dieser Sachverhalt und die Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung lassen die Schlussfolgerung zu, dass EPC hervorragende Eigenschaften bei RT und herausragende Performance bei Temperaturen über  $100 \text{ °C}$  bei Belastung in Druck, Biegung, Zug und Durchstoßversuchen aufweist, wie in der grafischen Zusammenfassung in Abb. 32 gegenübergestellt ist. EPP hingegen, ein bereits breit etabliertes Material, verliert ab ca.  $80 \text{ °C}$  das mechanische Leistungspotential und beginnt sich irreversibel zu verformen (Fließen).

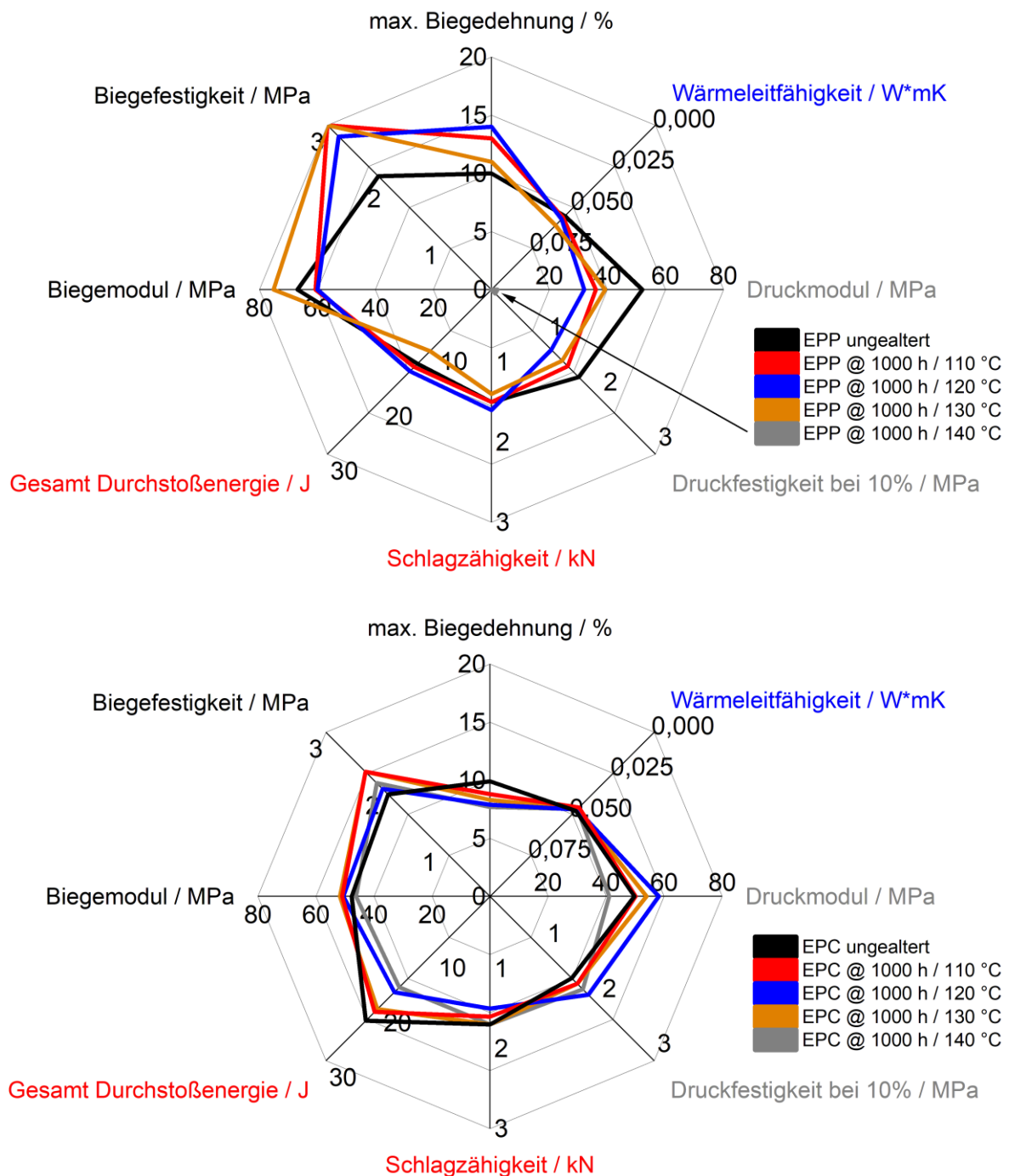
Somit zeigen die Ergebnisse dieser Untersuchung das Potenzial und das Alleinstellungsmerkmal von EPC im Vergleich zu anderen etablierten Schäumen. Ein Anwendungsfeld für diese Art der konstanten thermo-mechanischen Performance kann Schutzausrüstung sein (z.B. Helme). EPC kann auch im Automobilbereich in Motorraumanwendungen bis hin zu Batterieabdeckungen mit isolierenden Eigenschaften in Elektroautos zum Einsatz kommen. Detaillierte mechanische Kenndaten und weitere Darstellungen können der Publikation über die Einordnung der Eigenschaften von EPC im Vergleich zu EPP und EPET entnommen werden [34].

In einer anderen Studie wurde der Einfluss thermo-oxidativer Alterung auf die mechanischen Eigenschaften von EPC im Vergleich zu EPP untersucht [85]. Die Oxidation beginnt bei EPP bei einer deutlich niedrigeren Temperatur und wird durch eine geringeren Aktivierungsenergie für die Oxidation ( $97,2 \text{ kJ/mol}$ ) im Vergleich zu EPC ( $239 \text{ kJ/mol}$ ) bedingt. EPP ist daher alterungsanfälliger als EPC. Im direkten Vergleich zeigt EPC bei gleicher Alterungszeit bessere Werte für z. B. den Druckmodul und die Druckfestigkeit im Vergleich zu EPP (Abb. 33) auf.



**Abb. 32:** Graphische Schlussfolgerung der temperaturabhängigen mechanischen Performance von EPC, EPP und EPET.

Eine ausgeprägte Versprödung von EPP durch thermisch-oxidative Alterung und thermisch induzierte Kristallumlagerung sowie eine Nachkristallisation sind die Hauptfaktoren für die Veränderung der mechanischen Eigenschaften. Bemerkenswert ist, dass bei EPC sich die mechanischen Kennwerte über der Alterungszeit nur geringfügig ändern. Die Abnahme der Kennwerte erfolgt durch die Verringerung der Kontaktflächen der Partikel im Bauteil (Schrumpfung). Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass EPC widerstandsfähiger gegenüber dem oxidativen Einfluss thermischer Alterung unter Luftatmosphäre ist als EPP. Formteile aus EPC kombinieren eine gute Wärmebeständigkeit mit hoher Alterungsbeständigkeit.



**Abb. 33:** Grafische Zusammenfassung der thermo-oxidativen Alterung der Partikelschäume EPP und EPC bis zu 1000 h bei 110, 120, 130 und 140 °C.

### 6.2.2. Prozessentwicklung mit Unter-Luft-Granulierung

Die Unter-Luft-Granulierung (ULG) ist eine Alternative zum wasserbasierten Prozess (UWG). Dieses Kapitel beschreibt die Prozessentwicklung für die ULG. Im Vergleich zum wasserbasierten Prozess hat die ULG keine Temperaturbeschränkung des Kühlmediums („Bottleneck“). Bei der hier verwendeten Anlage wird einfach die Raumluft (ca. 25 °C) als Kühlmedium verwendet. Anlagentechnisch erfolgt die Herstellung von Polycarbonat Partikeln, bis auf die Granulierung, mit der gleichen Tandemextrusionsanlage (Abb. 16).

Die verwendete Unter-Luft-Granulierung war mit einer 8-fach Lochplatte mit Düsen von 1,0 mm Durchmesser bei einer Bügellänge von 2,5 mm und einem 12-fach Messerblock mit 3 Messern ausgestattet. Bei einer Messerdrehzahl von 1400 U/min werden die Schmelzestränge 69-mal pro Sekunde abgetrennt. Vorversuche zeigten, dass ein dichter Messerbesatz oder ein kleinerer Messerblock zu einer stärkeren Agglomeration der heißen Partikel führt oder zu Verstopfen/Blockieren des Messers. Zur Stabilisierung der Partikel wurde ein Sprühnebel erzeugt durch Verdüsen von 1200 m<sup>3</sup>/h Luft und 2 - 6,4 L/h Wasser in die Luftkammer. Ohne die zusätzliche Stabilisierung durch das Wasser neigen die Partikel zu Agglomeraten und es entsteht mehr Abriebstaub und Abriebreste in der Granuliereinheit. Die Auswirkungen der alternativen Granulierung auf die Formulierung sowie die Prozessführung werden im Folgenden beschrieben.

Wie erwartet erfolgt die Abkühlung der Partikel in der ULG deutlich langsamer als in der UWG. Das sollte eine höhere Schaumexpansion bei niedrigeren Schmelzetemperaturen ermöglichen. Folglich wurde in der ersten Entwicklungsstufe der Einfluss der Schmelzetemperatur auf die Partikel und die Dichte betrachtet. Im ersten Fall betrug die Zylindertemperatur in Extruder A und B 260 °C und die Temperatur in der Anfahrweiche und der Lochplatte 250 °C. Im zweiten Fall betrug die Zylindertemperatur in Extruder A und B 280 °C bei einer Temperatur an der Anfahrweiche und Lochplatte von 260 °C. Die Partikel wurden mit einem identischen Aufbau und einem Durchsatz von 25 kg/h hergestellt. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration im A-Extruder wurde zwischen 0,5 bis 1,5 Gew.-% variiert.

Bei einer Zylindertemperatur von 260 °C in beiden Extrudern, einer Temperatur von 250 °C an der Anfahrweiche und der Lochplatte und einem Druck von 212 bar an der Lochplatte waren PC-Schaumpartikel mit Dichten von 180 - 300 g/L (Tab. 8(a-d)) möglich. Bei einer Zylindertemperatur von 280 °C in beiden Extrudern (bestehendes UWG-Prozessfenster), einer Temperatur von 260 °C an der Anfahrweiche und der Lochplatte und einem Druck von 190 bar an der Lochplatte waren PC-Schaumpartikel mit Dichten von 140 - 310 g/L (Tab. 8(e-h)) möglich. Die besten Partikel mit einer Schüttdichte von 140 g/L werden bei einer CO<sub>2</sub>-Konzentration

von 0,7 Gew.-% erzielt. Die Partikel sind leicht transparent und haben eine grobe Zellmorphologie von  $370 \pm 226 \mu\text{m}$  Zelldurchmesser bei einer Zelldichte von  $1,2 \cdot 10^4$  Zellen/ $\text{cm}^3$  (Tab. 8(f)). Die Ergebnisse zeigen, dass eine höhere Schmelztemperatur benötigt wird, um eine ausreichende molekulare Beweglichkeit der Polymerketten zu gewährleisten.

Die zweite Entwicklungsstufe der luftbasierten Partikelherstellung besteht darin, die  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit in einer KV-modifizierten PC-Schmelze ohne und mit Schmelzepumpe zu bestimmen. Die im UWG-Prozess erarbeitete EPC-Formulierung kann für die Unter-Luft Granulierung beibehalten werden. Die Konzentration an Kettenverlängerer wurde aufgrund der Druckbegrenzungen der Schmelzepumpe und der Granulierung von 0,7 auf 0,4 Gew.-% KV reduziert. Das Löslichkeitsmaximum wurde anhand der Partikelschüttdichte bei steigendem  $\text{CO}_2$ -Gehalt im gleichen Prozess bestimmt. Das Ergebnis sind abnehmende Partikeldichten mit steigendem Treibmittelgehalt von 110 g/L bei 0,85 Gew.-% (Tab. 9(a)) bis 84 g/l bei 1,05 Gew.-%  $\text{CO}_2$  (Tab. 9(e)). Die Partikel haben eine grobe Zellmorphologie mit einem Zelldurchmesser von  $211 \pm 143 \mu\text{m}$ , einer Zelldichte von  $6,5 \cdot 10^4$  Zellen/ $\text{cm}^3$  und weisen eine Zellkoaleszenz im Partikelkern auf (Tab. 9(g)). Ab einer  $\text{CO}_2$ -Konzentration von 1,25 Gew.-% kehrt der Trend sich um und die Partikeldichte nimmt zu.

In diesem Fall ist es möglich durch eine Veränderung der KV-Konzentration die Dichtereduktion direkt zu beeinflussen. Bei einer KV-Konzentration von 0,4 Gew.-% entstehen Schäume mit einer Schüttdichte von 84 g/L (Tab. 9(e)) und bei einer Konzentration von 0,6 Gew.-% mit einer Schüttdichte von 60 g/L (Tab. 9(h)). Bedingt durch eine höhere Schmelzefestigkeit und höhere Dehnverfestigung weisen die Partikel mit  $193 \pm 117 \mu\text{m}$  und einer Zelldichte von  $9,8 \cdot 10^4$  Zellen/ $\text{cm}^3$  eine feinere Schaummorphologie im äußeren Partikelbereich auf, trotz auftretender Zellkoaleszenz im Partikelkern. Eine höhere KV-Konzentration ist nur durch die Verwendung einer Schmelzepumpe im Prozess möglich. Die Schmelzepumpe bedingt eine einfachere Prozesskontrolle und eine höhere Treibmittellöslichkeit durch einen hohen Rückstaudruck der Schmelze. Bei einer KV-Konzentration von 0,7 Gew.-% werden 1,65 Gew.-%  $\text{CO}_2$  gelöst. Die Partikel haben eine Schüttdichte von 106 g/L mit verbesserter Morphologie. Diese zeigt homogene, mit dem bloßen Auge gerade noch erkennbare Schaumzellen, aber auch deutliche Koaleszenz im Partikelkern trotz verbesserter Stabilisierung durch die höhere Schmelzefestigkeit und Dehnverfestigung (Tab. 9(e)). Bei den 5 mm großen Partikeln ist die Stabilisierung und Kühlung schwieriger, woraus eine höhere Zellkoaleszenz resultiert. Ein höherer Wasserdurchsatz oder kleinere Partikeldurchmesser würden die Stabilisierung vereinfachen. Zusammenfassend konnte in dieser Versuchsanordnung mit  $\text{CO}_2$  und KV-modifiziertem PC kein Partikelschaum homogener Schaummorphologie mit einer Dichte unter  $100 \text{ kg/m}^3$  realisiert

werden. Die Partikel mit hoher Zellkoaleszenz kollabieren später bei der Verarbeitung in einem Formteilautomaten und sind daher nicht verschweißbar.

In der dritten Entwicklungsstufe wurden  $N_2$  und ein  $N_2/CO_2$  Gemisch als Treibmittel zur Herstellung von EPC mittels der ULG evaluiert. Ziel ist es durch den Einsatz von geringen  $N_2$ -Konzentrationen eine höhere Zellnukleierung und damit eine verbesserte Zellstabilisierung zu erreichen. Die Löslichkeit von Stickstoff in PC ist deutlich geringer als von  $CO_2$ . Das Löslichkeitsoptimum von Stickstoff liegt bei einer Konzentration um die 0,18 bis 0,2 Gew.-%. In diesem Optimum werden die niedrigsten Schaumdichten von 160 g/L erreicht.

Die Zellmorphologie wird durch  $N_2$  deutlich verfeinert mit einem mittleren Zelldurchmesser von  $124 \pm 47 \mu m$  und einer Zelldichte von  $3,5 * 10^5$  Zellen/cm<sup>3</sup> (Tab. 10(c)). Der KV hilft in Verbindung mit  $N_2$  eine Zellkoaleszenz im Partikelkern zu vermeiden. Eine weitere Erhöhung der  $N_2$ -Konzentration über die Löslichkeitsgrenze hinaus führt zu einer Zunahme der Schüttdichten der Partikel (220 g/L, Tab. 10(b)). Die Erkenntnis aus dieser Betrachtung ist, dass unterhalb der Löslichkeitsgrenze Stickstoff zu feinzelligen PC-Partikeln in Verbindung mit einer hohen Partikeldichte ( $> 160$  g/L) führt. Stickstoff allein ist ein unzureichendes Treibmittel, eignet sich aber als ein gutes Nukleierungsmittel zur Herstellung von EPC.

Die logische Konsequenz ist im weiteren Entwicklungsschritt Stickstoff und  $CO_2$  als Treibmittel zu kombinieren, um die Expansionsfähigkeit von  $CO_2$  und die Nukleierungsfähigkeit von  $N_2$  zu nutzen. Zuerst wurde eine Löslichkeitsbetrachtung mit einer vorgemischten Gaskombination im Verhältnis von 60:40 ( $CO_2$  zu  $N_2$ ) durchgeführt. Die Konzentrationen wurden anhand der  $CO_2$ -Menge kalkuliert und eingestellt. Ergebnis dieser Betrachtung ist, dass die Löslichkeitsgrenze des Gasgemisches bei 0,5 / 0,33 Gew.-% ( $CO_2/N_2$ ) liegt (Tab. 10(h)). Ein Gasgemisch von 0,32 / 0,21 Gew.-% ( $CO_2/N_2$ ) in Kombination mit 0,5 Gew.-% Kettenverlängerer ermöglicht EPC-Partikel mit einer Schüttdichte von 106 g/L (Tab. 10(e)), einem Zelldurchmesser von  $193 \pm 79 \mu m$  und einer Zelldichte von  $1,2 * 10^5$  Zellen/cm<sup>3</sup> ohne Koaleszenz. Ein Gasgemisch von 0,4 / 0,27 Gew.-% ( $CO_2/N_2$ ) mit 0,5 Gew.-% KV führt zu Partikeln mit niedriger Schüttdichte von 83 g/L und einem mittleren Zelldurchmesser von  $109 \pm 71 \mu m$  mit einer Zelldichte von  $5,2 * 10^5$  Zellen/cm<sup>3</sup>. Im Partikelkern tritt trotzdem eine stark ausgeprägte Zellkoaleszenz auf (Tab. 10(f)). Die Zellkoaleszenz wird durch unzureichende Stabilisierung (niedrige Kühlleistung) bei hoher Expansion sowie geringe Schmelzefestigkeit und Dehnverfestigung verursacht. Weitere Erhöhung der Treibmittelmenge führt zu steigenden Dichten durch Überschreitung der Löslichkeitsgrenzen von  $N_2$ .

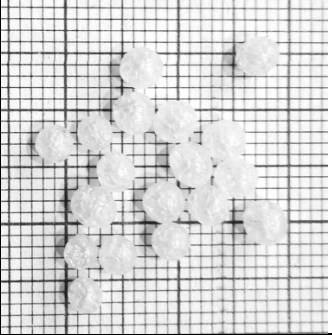
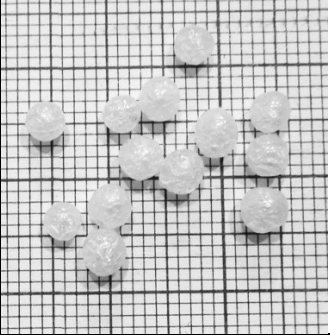
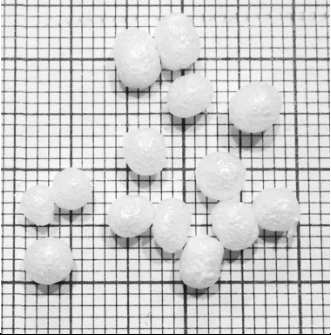
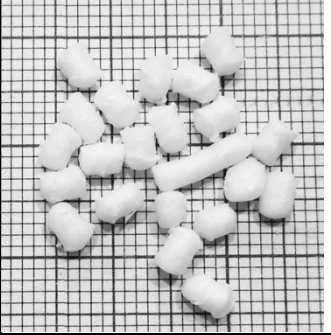
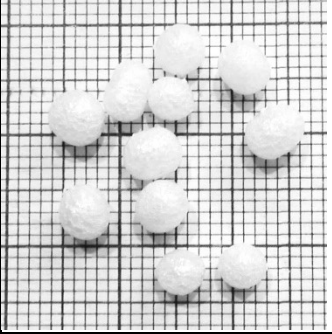

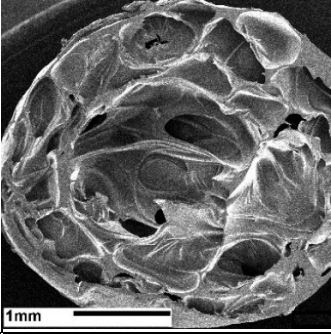
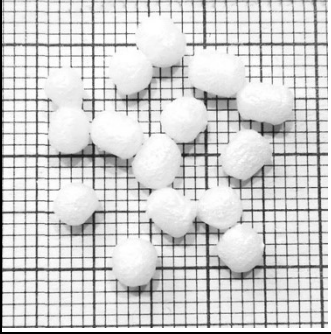
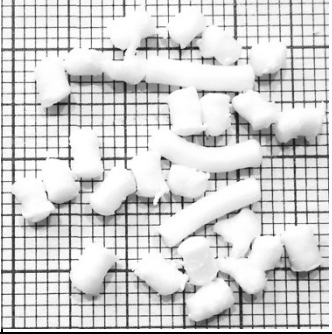
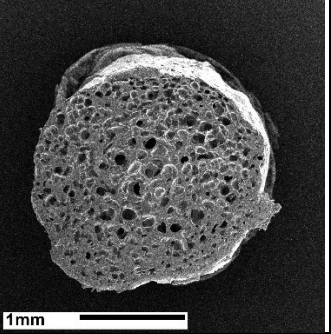
Durch die Verwendung von zwei separaten Gasdosierstationen wurde das Treibmittelverhältnis auf 0,45 Gew.-%  $CO_2$  und 0,18 Gew.-%  $N_2$  mit 0,5 Gew.-% KV gezielt eingestellt. Damit

können EPC-Partikel mit niedrigen Schüttdichten von 76 - 88 g/L und einer feinen homogenen Schaummorphologie (ohne Zellkoaleszenz) mit einem Zelldurchmesser von  $112 \pm 53 \mu\text{m}$  und einer Zelldichte von  $4,8 * 10^5 \text{ Zellen/cm}^3$  (Tab. 10(i)) hergestellt werden.

Zusammenfassend konnte die Unter-Luft-Granulierung als eine vielversprechende und erfolgreiche Alternative zur wasserbasierten Granulierung etabliert werden. Wichtigste Erkenntnis aus der Prozessentwicklung war, dass eine höhere Zylindertemperatur von 280 °C ohne Kühlung der Schmelze erforderlich ist. Die Kühlung und Stabilisierung der 5 mm großen Partikeln ist erschwert bei der ULG durch den hohen Wärmewiderstand der Partikel und führt zu einer höheren Zellkoaleszenz. Eine stärkere Besprühung der Partikel mit Wasser oder kleinere Partikeldurchmesser würden die Kühlung beschleunigen und damit die Stabilisierung vereinfachen. Leider konnte die intensivere Besprühung in der vorhandenen Anlage nicht realisiert werden und die vorhandene Lochplatte ließ nur größere Partikeldurchmesser zu. Daher konnte in dieser Versuchsanordnung mit CO<sub>2</sub> und KV-modifiziertem PC kein Partikelschaum homogener Schaummorphologie mit einer Dichte unter 100 kg/m<sup>3</sup> realisiert werden. Die Partikel mit hoher Zellkoaleszenz kollabieren später bei der Verarbeitung in einem Formteilautomaten und sind daher nicht verschweißbar.


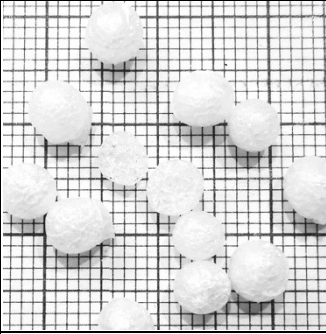

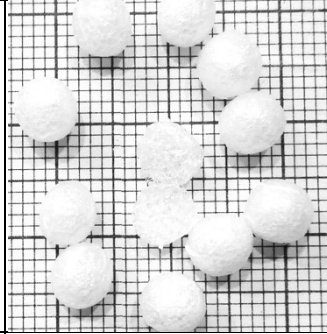
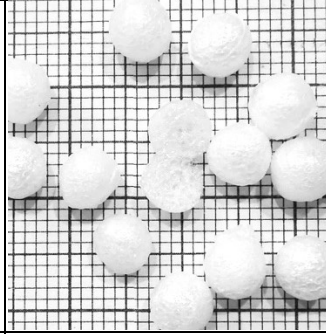
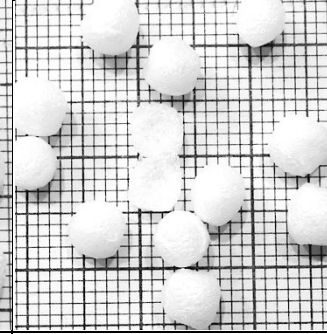
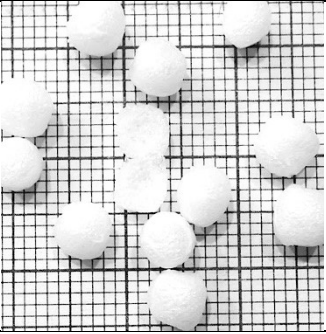
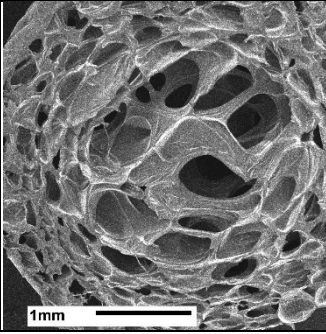
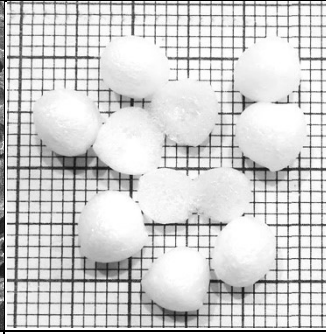
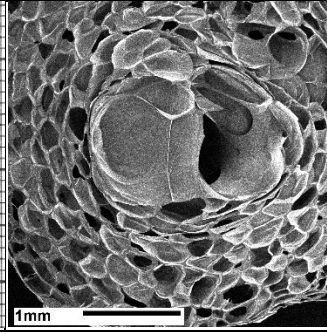
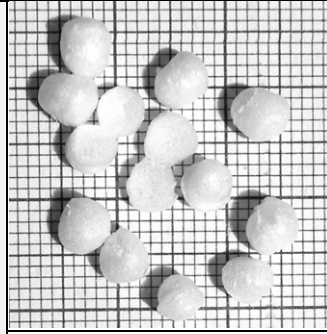
Stickstoff als alleiniges Treibmittel ist ein hervorragendes Nukleierungsmittel, führt aber zu keinem ausreichendem Expansionsverhalten. In Kombination mit CO<sub>2</sub> wurde ein synergistischer Effekt beobachtet. Dieser Effekt tritt auf, wenn das Treibgas in einem Massenverhältnis von N<sub>2</sub> zu CO<sub>2</sub> von 0,9 : 1 bis 2,6 : 1 umfasst. Mit einer gesamten Treibmittelmenge von 0,63 Gew.-% (0,45 CO<sub>2</sub> / 0,18 N<sub>2</sub>) kann ein Polycarbonat Partikelschaum mit geringen Schüttdichten von 88 g/L, mit einem mittleren Zelldurchmesser von  $112 \pm 53 \mu\text{m}$  und einer Zelldichte von  $4,8 * 10^5 \text{ Zellen/cm}^3$  mit einem ULG-Prozess realisiert werden. Dieser ist bei einem Verschweißdruck von 4 bar im herkömmlichen Formteilautomaten verschweißbar.

**Tab. 8:** Prozess und Partikelangaben für die **erste Entwicklungsstufe** (Temperatur-Studie) zur alternativen EPC-Herstellung durch Unter-Luft-Granulierung.

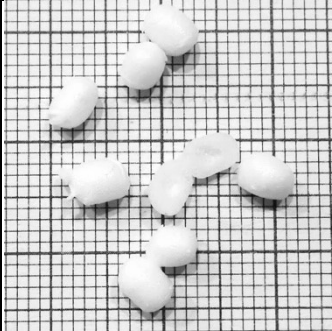
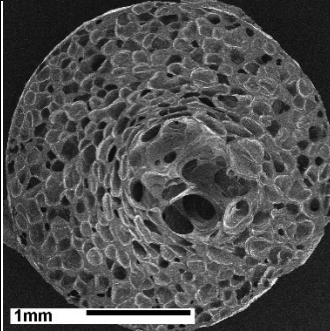
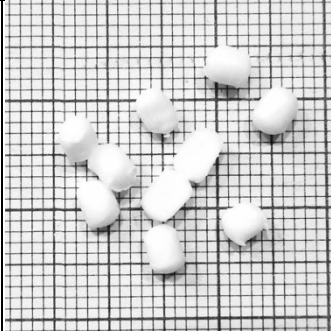
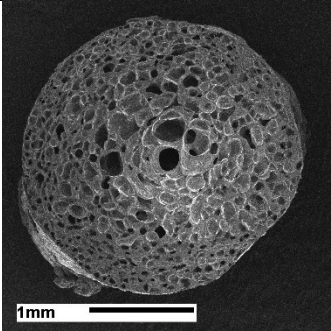
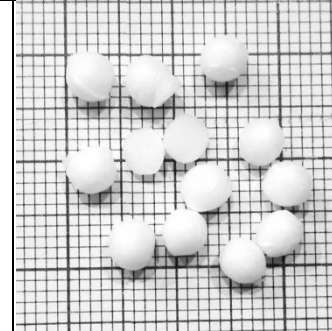
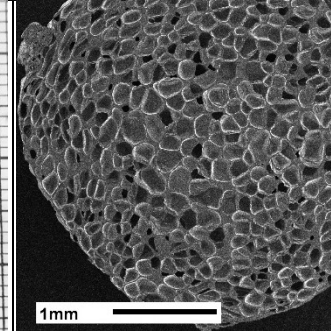
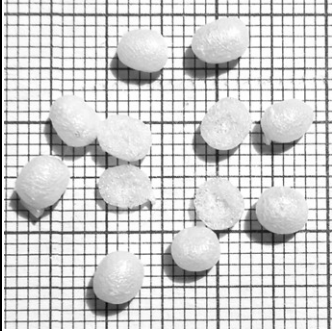
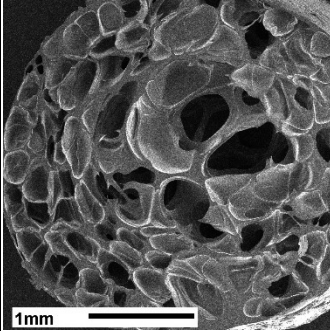
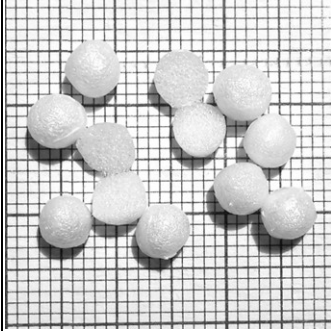
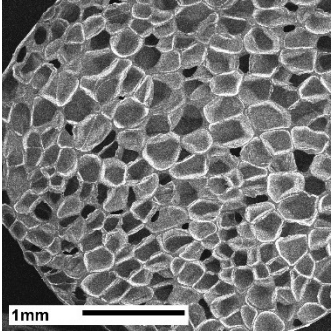
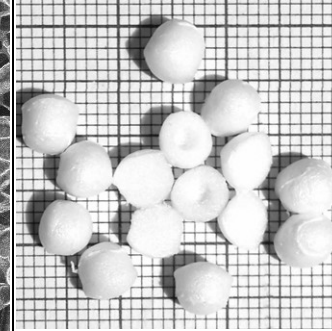
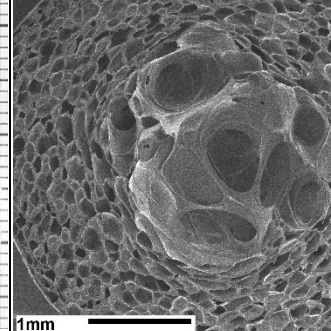
|  |   |  |   |   |  |
|--|---|--|---|---|--|
| 1) Kälteres Temperaturprofil: Extruder A und Extruder B bei 260 °C, Lochplatte und Anfahrweiche bei 250 °C, Druck an Lochplatte (LP) 212 bar       |   |  |   |   |  |
|   |                            |                                      |                          |   |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,5 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 300 g/L</li> </ul> <p>(a)</p>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,7 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 260 g/L</li> </ul> <p>(b)</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,0 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 180 g/L</li> </ul> <p>(c)</p>            | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,5 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 300 g/L</li> </ul> <p>(d)</p> |   |  |
| 2) Heißeres Temperaturprofil (Standard): Extruder A und Extruder B bei 280 °C, Lochplatte und Anfahrweiche bei 260 °C, Druck an Lochplatte 190 bar |   |  |   |   |  |
|    |                           |                                     |                         |                         |                                  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,5 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 150 g/L</li> </ul> <p>(e)</p>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,7 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 140 g/L</li> </ul> <p>(f)</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ø 370 ± 226 µm</li> <li>• 1,2*10<sup>4</sup> Zellen/cm<sup>3</sup></li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,0 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 190 g/L</li> </ul> <p>(g)</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,5 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 310 g/L</li> </ul> <p>(h)</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ø 59 ± 27 µm</li> <li>• 1,5*10<sup>6</sup> Zellen/cm<sup>3</sup></li> </ul> |

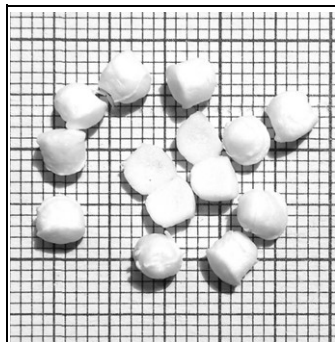


**Tab. 9:** Prozess und Partikelangaben für die **zweite Entwicklungsstufe** (CO<sub>2</sub>- und KV-Studie) zur alternativen EPC-Herstellung durch Unter-Luft-Granulierung.

| 3) CO <sub>2</sub> Konzentrationsreihe mit KV, Extruder A und Extruder B bei 280 °C, Lochplatte und Anfahrweiche bei 260 °C  |  |   |  |   |  |
|--|--|---|--|---|--|
|   |   |   |   |    |   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,85 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0,4 Gew.-% KV</li> <li>• <math>p_{LP} = 220</math> bar</li> <li>• 110 g/L</li> </ul> <p>(a)</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,9 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0,4 Gew.-% KV</li> <li>• <math>p_{LP} = 220</math> bar</li> <li>• 100 g/L /L</li> </ul> <p>(b)</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,95 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0,4 Gew.-% KV</li> <li>• <math>p_{LP} = 220</math> bar</li> <li>• 90 g/L</li> </ul> <p>(c)</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,0 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0,4 Gew.-% KV</li> <li>• <math>p_{LP} = 220</math> bar</li> <li>• 90 g/L</li> </ul> <p>(d)</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,05 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0,4 Gew.-% KV</li> <li>• <math>p_{LP} = 207</math> bar</li> <li>• 84 g/L</li> </ul> <p>(e)</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,25 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0,4 Gew.-% KV</li> <li>• <math>p_{LP} = 199</math> bar</li> <li>• 104 g/L</li> </ul> <p>(f)</p>         |
| 4) KV-Konzentrationsreihe mit CO <sub>2</sub> , Extruder A und Extruder B bei 280 °C, Lochplatte und Anfahrweiche bei 260 °C;  |  |   |  |   |  |
|    |    |    |    |   |    |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,25 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0,4 Gew.-% KV</li> <li>• <math>p_{LP} = 199</math> bar</li> <li>• 104 g/L</li> </ul> <p>(g)</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{Ø } 211 \pm 143 \mu\text{m}</math></li> <li>• <math>6,5 \cdot 10^4</math> Zellen/cm<sup>3</sup></li> </ul>                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,25 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0,6 Gew.-% KV</li> <li>• <math>p_{LP} = 276</math> bar</li> <li>• 60 g/L</li> </ul> <p>(h)</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{Ø } 193 \pm 117 \mu\text{m}</math></li> <li>• <math>9,8 \cdot 10^4</math> Zellen/cm<sup>3</sup></li> </ul>              |   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,65 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0,7 Gew.-% KV</li> <li>• <math>p_{LP} = 276</math> bar</li> <li>• 106 g/L</li> </ul> <p>(i) mit SMP</p> |

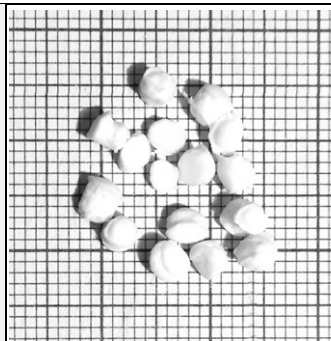
**Tab. 10:** Prozess und Partikelangaben für die **dritte Entwicklungsstufe** (N<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub>-Studie) zur alternativen EPC-Herstellung durch Unter-Luft-Granulierung.

| 5) N <sub>2</sub> Konzentrationsreihe ohne und mit KV, Extruder A und Extruder B bei 280 °C, Lochplatte und Anfahrsweiche bei 260 °C                            |   |  |  |   |  |
|---|---|--|--|---|--|
|    |    |    |   |    |   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,2 Gew.-% N<sub>2</sub></li> <li>• 0 Gew.-% KV</li> <li>• <math>p_{LP} = 203</math> bar</li> <li>• 160 g/L</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{Ø } 124 \pm 68 \mu\text{m}</math></li> <li>• <math>2,6 \cdot 10^5</math> Zellen/cm<sup>3</sup></li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,24 Gew.-% N<sub>2</sub></li> <li>• 0 Gew.-% KV</li> <li>• <math>p_{LP} = 203</math> bar</li> <li>• 220 g/L</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{Ø } 70 \pm 44 \mu\text{m}</math></li> <li>• <math>9,7 \cdot 10^5</math> Zellen/cm<sup>3</sup></li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,2 Gew.-% N<sub>2</sub></li> <li>• 0,4 Gew.-% KV</li> <li>• <math>p_{LP} = 240</math> bar</li> <li>• 160 g/L</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{Ø } 124 \pm 47 \mu\text{m}</math></li> <li>• <math>3,5 \cdot 10^5</math> Zellen/cm<sup>3</sup></li> </ul> |
| (a)   |   | (b)  |  | (c)   |  |
| 6) CO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> Konzentrationsreihe ohne und mit KV, Extruder A und Extruder B bei 280 °C, Lochplatte und Anfahrsweiche bei 260 °C          |   |  |  |   |  |
|   |   |   |    |   |    |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,32 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0,21 Gew.-% N<sub>2</sub></li> <li>• 0 Gew.-% KV</li> <li>• 155 g/L</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{Ø } 225 \pm 116 \mu\text{m}</math></li> <li>• <math>5,0 \cdot 10^4</math> Zellen/cm<sup>3</sup></li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,32 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0,21 Gew.-% N<sub>2</sub></li> <li>• 0,5 Gew.-% KV</li> <li>• 106 g/L</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{Ø } 193 \pm 79 \mu\text{m}</math></li> <li>• <math>1,2 \cdot 10^5</math> Zellen/cm<sup>3</sup></li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,40 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 0,266 Gew.-% N<sub>2</sub></li> <li>• 0,5 Gew.-% KV</li> <li>• 83 g/L</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{Ø } 109 \pm 71 \mu\text{m}</math></li> <li>• <math>5,2 \cdot 10^5</math> Zellen/cm<sup>3</sup></li> </ul> |
| (d)   |   | (e)  |  | (f)   |  |



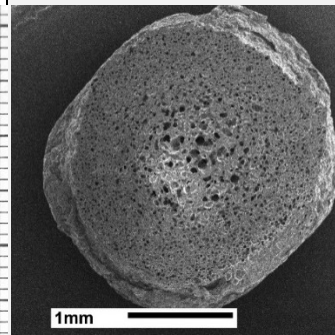
- 0,45 Gew.-% CO<sub>2</sub>
- 0,30 Gew.-% N<sub>2</sub>
- 0,5 Gew.-% KV
- 160 g/L

(g)

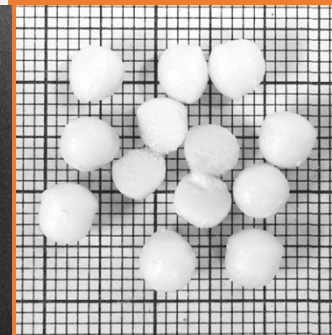


- 0,50 Gew.-% CO<sub>2</sub>
- 0,33 Gew.-% N<sub>2</sub>
- 0,5 Gew.-% KV
- 296 g/L

(h)

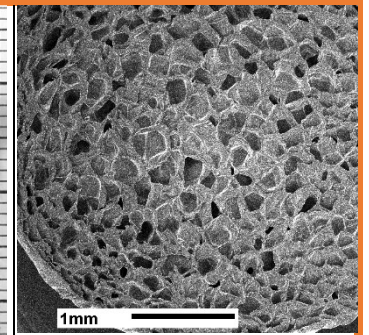


- $\text{Ø } 20 \pm 8 \mu\text{m}$
- $3,2 \cdot 10^7 \text{ Zellen/cm}^3$



- 0,43 Gew.-% CO<sub>2</sub>
- 0,18 Gew.-% N<sub>2</sub>
- 0,5 Gew.-% KV
- 88 g/L

(i)



- $\text{Ø } 112 \pm 53 \mu\text{m}$
- $4,8 \cdot 10^5 \text{ Zellen/cm}^3$

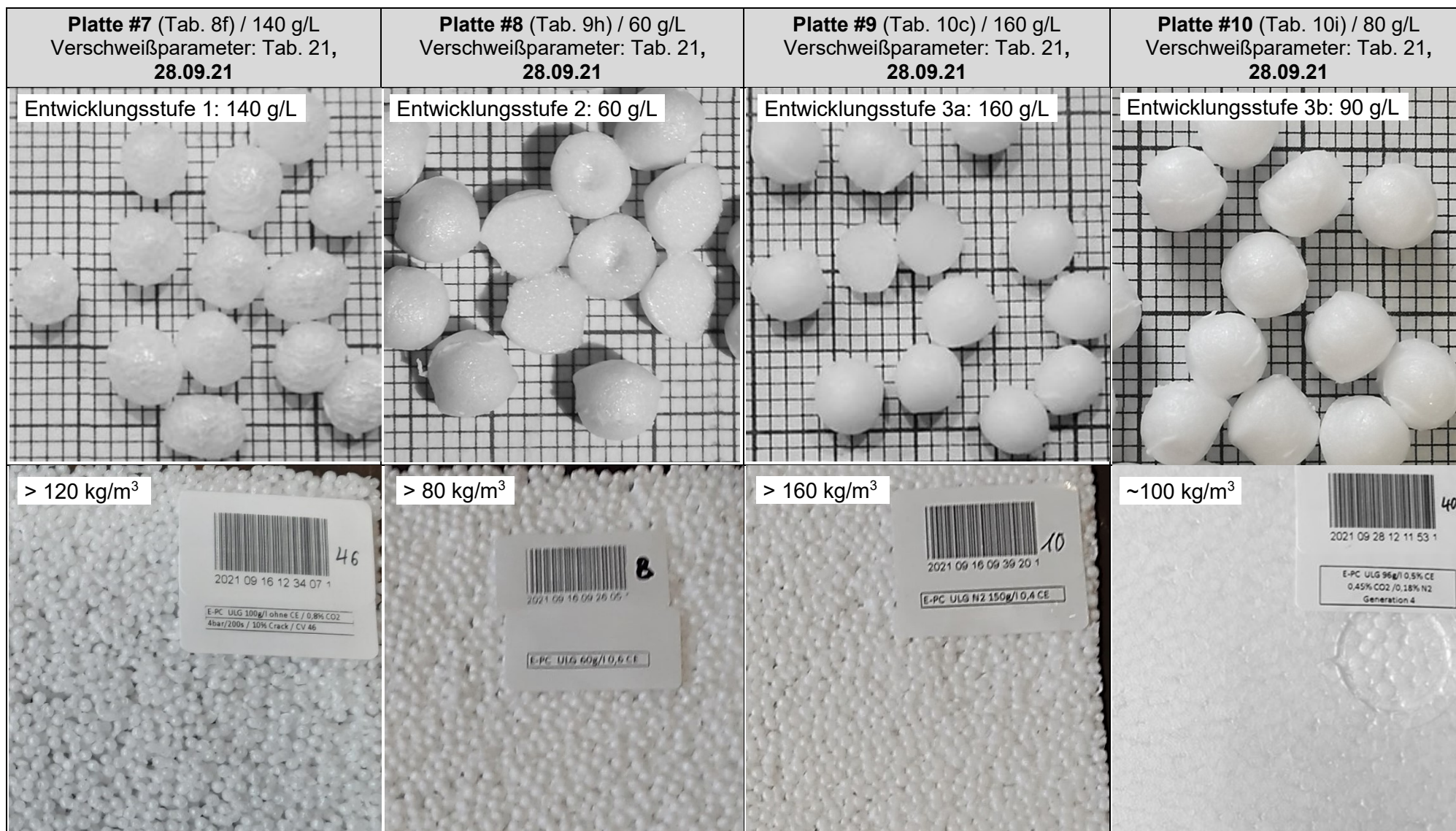
### 6.2.2.1. Verschweißbarkeit und Formteilherstellung aus PC-Partikelschäumen (ULG)

Die Verschweißung der Partikel aus den ULG-Versuchen zu Formteilen wurde analog zu vorherigen Formteilherstellung mit einem Teubert-Formteilautomat durch Diffusionsschweißen durchgeführt. ULG-EPC ist ein neues Material mit sehr niedriger Schüttdichte. Verarbeitungsfenster und Verschweißparameter sind bisher nicht bekannt gewesen. Die Verschweißung von UWG-EPC bei 4 bar stellt die Grundlage für diese Untersuchung dar. Der Verschweißprozess beginnt mit dem Befüllen der Form mit den Partikeln. Eine verwendete Überfüllung von 10 % entspricht einer automatischen Befüllung mit Druckluft in einem kommerziellen Formteilautomaten. Durch eine Bedampfung mit Wasser-Heißdampf (Autoklavbedampfung) werden die Partikel weicher und werden auf Zieldicke durch ein Zusammenfahren des Werkzeugs komprimiert. In dem Fall wird eine Überfüllung der Kavität von 10 % verwendet. Beim Verschweißprozess handelt es sich um eine Interdiffusion der Polymerketten zwischen den Partikelgrenzflächen aufgrund des einwirkenden Heißdampfes. Der genaue Ablauf der einzelnen Stufen des wasserdampfbasierten Verfahrens kann in der Literatur nachgelesen werden. [11]

EPC-Partikel hoher Schüttdichte ohne KV-Zusatz lassen sich aufgrund von inhomogener Zellmorphologie und unzureichender Kettendiffusion an den Partikelgrenzschichten nicht bei 4 bar Dampfdruck verschweißen (Tab. 11 Platte#7). Auch die PC-Partikel mit einer Schüttdichte von 60 g/l können aufgrund der Zellkoaleszenz im Partikelkern nicht verschweißt werden (Tab. 11 Platte#8). EPC hergestellt mit N<sub>2</sub> mittels ULG resultiert trotz homogener Zellstruktur in mangelhaften Formteilen, bedingt durch einen ebenfalls unzureichenden MW-Aufbau / Kettenverzweigung (Tab. 11 Platte#9). Viele EPC-Partikel mit niedrigen Schüttdichten weisen eine Zellkoaleszenz im Partikelkern auf, welche durch eine unzureichende Stabilisierung und Wärmeabfuhr der Partikel im ULG-Prozess (z.B. Tab. 9(h), Tab. 10(f)) verursacht wird. Diese Partikel kollabieren im Verschweißprozess bei Druckbeaufschlagung und sind nicht zu Formteilen definierter Geometrie verarbeitbar (Tab. 11 Platte#9).

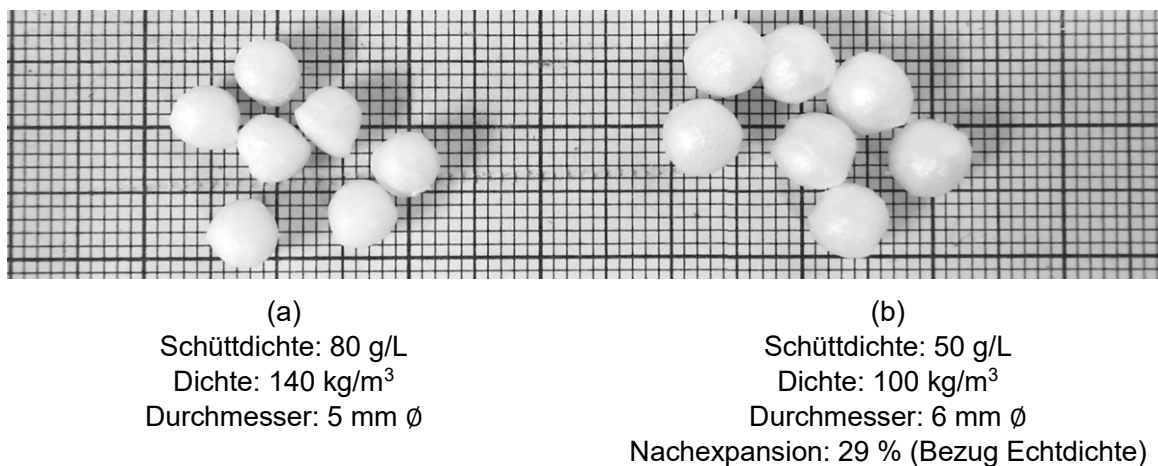
EPC-Partikel mit einer homogenen Schaumstruktur (Tab. 10(i)) lassen sich bei einer Schüttdichte von 88 g/L (140 kg/m<sup>3</sup>) und einer Partikelgröße von rund 4 - 5 mm zu Formteilen mit Dichten von 100 kg/m<sup>3</sup> verarbeiten (Tab. 11 Platte #10). Der notwendige Wasserdampfdruck beträgt 4 - 5 bar bei einer Bedampfungszeit von 100 s (Tab. 21). Für Bauteile mit homogener Oberfläche wird tendenziell ein Dampfdruck > 5 bar benötigt und korreliert mit steigender Partikelgröße (Abb. 34(a)). Eine schlechte Kugelpackung bedingt große Zwickel und eine geringe Partikelzahl über die Plattendicke. In Kombination mit niedrigerer Wärmeleitfähigkeit der größeren Partikel erfolgt ein verringerter Energieeintrag im Verschweißprozess.

**Tab. 11:** Entwicklungsstufen der EPC-Partikel und die verschweißten Bauteile aus dem ULG-Prozess.



Eine analoge Korrelation zwischen Partikelgröße und notwendigem Dampfdruck wurde bei EPC aus dem UWG-Prozess bereits etabliert. Bei einem Verschweißdruck von 4 bar ist mit EPC aus der Unter-Wasser-Granulierung eine gute Verschweißung mit wenigen Defekten der Formteilerfläche möglich. Es hat sich gezeigt, dass kleinere Partikeldurchmesser oder eine Verschweißung bei 5 bar die Oberflächenqualität noch weiter verbessern.

Die EPC-Formulierung für den Prozess mit der Luftgranulierung ist identisch mit der Formulierung, die in der UWG eingesetzt wurde, und ermöglicht eine Nachexpansion der Partikel (Abb. 34(b)) im Verschweißprozess bis zu 29 % (Bezug auf Echtdichte). Folglich läuft die Verschweißung und die Nachexpansion nach dem gleichen Mechanismus wie beim UWG-basierten EPC ab. Damit ist sowohl eine feinauflösende Abbildung von 3D-Strukturen als auch der Einsatz bei Prozessbedingungen einer EPP-Standardanlage möglich. Das ULG-EPC kann somit ebenfalls als eine „Drop - In“ Lösung angeboten werden.



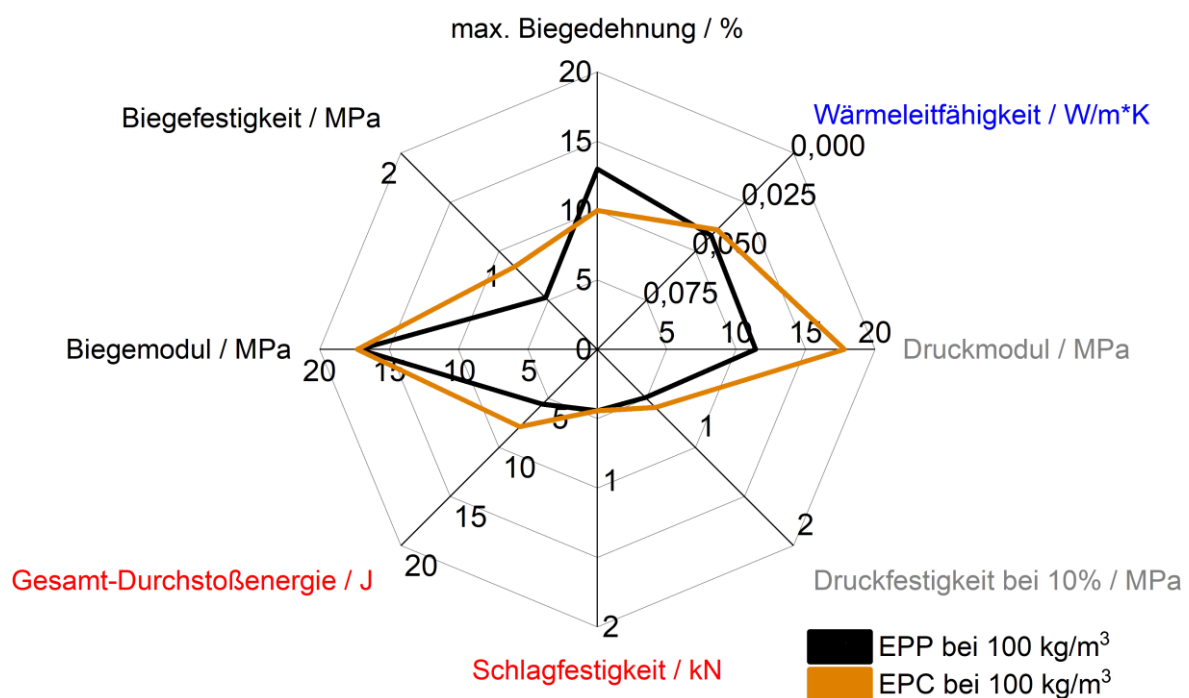
**Abb. 34:** ULG-EPC vor (a) und nach (b) dem Sintern im wasserbasierten Diffusionsschweißen. Bei b) wurden die Partikel aus dem Formteil nachträglich herausgeschält.

### 6.2.2.2. Charakterisierung der EPC-Formteile aus dem ULG-Prozess

Die hergestellten Polycarbonat-Formteile aus ULG-EPC werden im Hinblick auf ihre mechanischen Eigenschaften in Druck-, Durchstoß- und Drei-Punkt-Biege-Versuchen sowie auf ihre Wärmeleitfähigkeit untersucht. Als Referenz werden EPP-Formteile gleicher Dichte verwendet, um eine sinnvolle Einstufung der Kennwerte zu ermöglichen.

Die thermischen und mechanischen Eigenschaften von ULG-EPC und EPP sind bei Formteildichten von 100 kg/m<sup>3</sup> in Abb. 35 bei Raumtemperatur gegenübergestellt. Bei einer Druckbelastung weist EPC im Vergleich zur EPP einen um 60 % höheren Druckmodul und eine um 20 % höhere Druckfestigkeit auf. Die Schlagfestigkeit ist für beide Materialien vergleichbar. Allerdings absorbiert EPC knapp 40 % mehr Energie im Durchstoßversuch als EPP. Im

Biegeversuch ist der Biegemodul von EPC und EPP vergleichbar. Allerdings ist die Biegefestigkeit bei EPC um 50 % höher. Bei der maximalen Biegedehnung vor dem Bruch zeigen die kleineren EPP-Partikel im Vergleich zu nahezu doppelt so großen EPC-Partikeln einen um etwa 30 % höheren Wert. EPC hat mit 0,039 W/m\*K einen um knapp 8 % besseren Dämmwert im Vergleich zu EPP (0,042 W/m\*K). Folglich sind die mechanischen Kennwerte von EPC mindestens vergleichbar und teilweise sogar deutlich besser als die von EPP bei einer Formteil-dichte von 100 kg/m<sup>3</sup>. Das Spinnendiagramm in Abb. 35 reflektiert die um ca. 36 % besseren mechanische Eigenschaften von EPC im Vergleich zu EPP. Detaillierte mechanische Kennwerte sind in Tab. 12 zusammengefasst.



**Abb. 35:** Graphische Zusammenfassung der thermischen und mechanischen Eigenschaften von EPP und EPC bei 100 kg/m<sup>3</sup> und Raumtemperatur.

**Tab. 12:** Detaillierte Kennwerte für die mechanische Charakterisierung von EPC und EPP bei 100 kg/m<sup>3</sup> und Raumtemperatur.

| Mechanische / thermische Kennwerte | EPC   | EPP   |
|------------------------------------|-------|-------|
| Druckmodul / MPa                   | 17,8  | 11,4  |
| Druckfestigkeit bei 10 % / MPa     | 0,6   | 0,5   |
| Biegemodul / MPa                   | 17,3  | 17,2  |
| Biegefestigkeit / MPa              | 0,9   | 0,6   |
| Max. Biegedehnung / %              | 10    | 13    |
| Schlagfestigkeit / kN              | 0,52  | 0,52  |
| Gesamt-Durchstoßenergie / J        | 7,9   | 5,6   |
| Wärmeleitfähigkeit / W/m*K         | 0,039 | 0,042 |

### 6.2.3. Zusammenfassung

In diesem Teilkapitel wird der Herstellungsprozess für EPC mit einer Standard Unter-Wasser-Granulierung und einer neuartigen Unter-Luft-Granulierung betrachtet. Weiter werden die hergestellten EPC-Partikel in einem wasserheißdampfbasierten Diffusionsschweißen zu Formteilen verarbeitet und anschließend auf ihre thermischen und mechanischen Eigenschaften untersucht.

Die nullte Entwicklungsstufe für EPC wurde durch einen literaturbekannten Partikelschaumprozess unter Schmelzekühlung und einer wasserbasierten Granulierung erzielt. Mit Literaturvorgaben für die Prozessführung und die Zusammensetzung der Materialrezeptur wurden inkompressible EPC-Partikel mit einer hohen Dichte um die  $500 \text{ kg/m}^3$  (Schüttdichte  $260 - 340 \text{ g/L}$ ) realisiert. Dieser Partikelschaum lässt sich bei  $5,5 \text{ bar}$  und einer Überfüllung von  $30$  bis  $50 \text{ Vol.-%}$  schlecht verschweißen. Die Formteile weisen viele Zwickel sowie eine poröse Oberfläche auf und lassen sich händisch brechen (Abb. 36(a)).

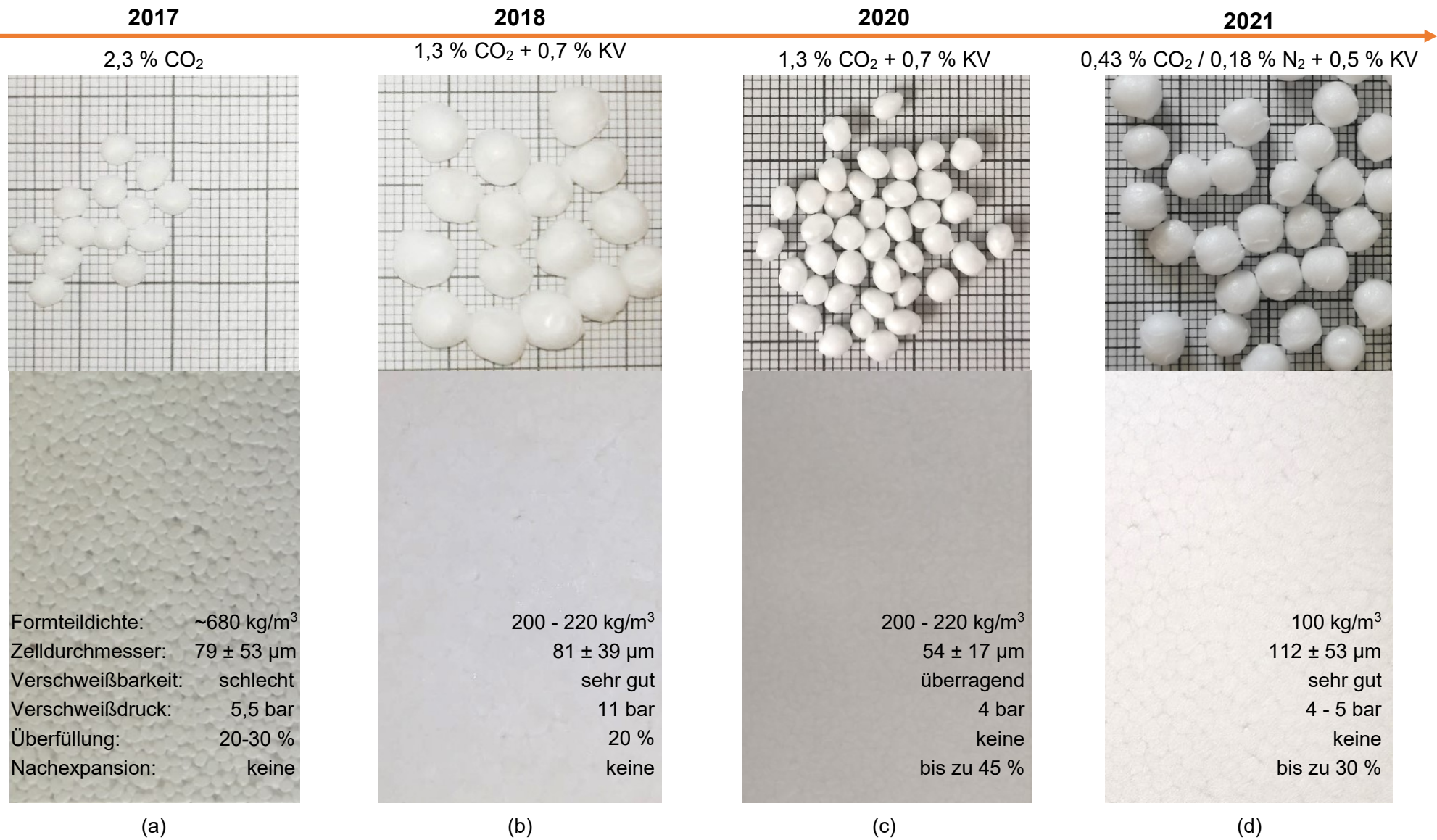
Mit dem neu entwickelten Schäumprozess (UWG) ist die Herstellung von Polycarbonat-Partikelschäumen mit Dichten von  $200 \text{ kg/m}^3$  möglich. Ein hoher Durchsatz von  $35 \text{ kg/h}$ , eine Temperatur von  $280 \text{ °C}$  in allen Anlagenkomponenten und der Zusatz eines Kettenverlängerers von  $0,7 \text{ Gew.-%}$  sind für eine erfolgreiche Umsetzung essenziell. Die EPC-Partikel erzielen bei einer Partikelgröße von  $5 - 7 \text{ mm}$  eine Schüttdichte von  $120 \text{ g/L}$  ( $200 \text{ kg/m}^3$ ) und werden bei einem hohen Dampfdruck von  $10 - 13 \text{ bar}$  und einer Überfüllung von bis zu  $20 \text{ Vol.-%}$  zu Formteilen mit Dichten von rund  $200 - 220 \text{ kg/m}^3$  verarbeitet (Abb. 36(b)). Die thermo-mechanischen Untersuchungen zeigen, dass EPC-Formteile gegenüber EPP-Formteilen eine deutlich verbesserte Temperatur- und Alterungsunempfindlichkeit bis zu einer Einsatztemperatur von  $135 \text{ °C}$  aufweisen. Die mechanischen Eigenschaften von EPC sind bei Raumtemperatur vergleichbar mit EPP. Ein deutlicher Vorteil von EPC zeigt sich bei Temperaturen über ( $50 \text{ °C}$ )  $100 \text{ °C}$  in den überlegenen Druck, Biege, Zug- und Impacteigenschaften.

Eine weitere Optimierung der Prozessführung führt zu EPC-Partikelschäumen (vierte Entwicklungsstufe) mit einer Partikelgröße von  $2,8 - 3 \text{ mm}$  (Partikeldichte  $360 \text{ kg/m}^3$ ). Diese Entwicklungsstufe kann bei einem Verschweißdampfdruck von  $4 \text{ bar}$  (entspricht  $144 \text{ °C}$ ) und einer Haltezeit (Autoklavbedampfung) von  $150 \text{ s}$  zu Formteilen mit Dichten von  $200 - 220 \text{ kg/m}^3$  verarbeitet werden (Abb. 36(c)). Die Besonderheit dieser Partikel ist eine Nachexpansion im Werkzeug bei Temperaturen unter  $T_g$  um rund  $45 \text{ %}$  ohne weitere Treibmittel- oder Gaszusätze. Die Nachexpansion ermöglicht das Abbilden von feinen 3D-Strukturen im wasserdampfbasierten Prozess. EPC kann bei Dampfdrücken und Temperaturen einer EPP-Standardanlage („Drop-In“-Lösung) zu Formteilen mit Dichten um  $200 \text{ kg/m}^3$  verarbeitet werden.



Eine weitere Dichtereduktion von EPC ist mit dem UWG-Prozess und CO<sub>2</sub> als Treibmittel nicht möglich. Der limitierende Faktor an der UWG ist das sofortige Erstarren der Schaumperlen bei Wasserkontakt. Eine ausreichende plastische Verformung der Polymerketten kann nur teilweise durch eine hohe Schmelztemperatur kompensiert werden. Damit konnte herausgearbeitet werden, dass der „**State of the Art**“-Prozess für die Herstellung von PC-Partikelschäumen ungeeignet ist und der limitierende Faktor im optimierten EPC-Partikelschaumverfahren die Wassertemperatur in der UWG darstellt.

Eine neuartige Unter-Luft-Granulierung (ULG) für die Herstellung von EPC wurde in dieser Arbeit erstmalig untersucht. Die ULG stellt sich als eine erfolgreiche Alternative zum wasserbasierten Herstellungsprozess (UWG) heraus. Es wurde gezeigt, dass für eine Partikelschaumherstellung aus Polycarbonat im ULG-Prozess ebenfalls eine höhere Schmelztemperatur im beiden Extrudern essenziell ist. Bei der höheren Schmelztemperatur sind die Partikel nach der Lochplatte so heiß, dass sie nicht sofort erstarren. Das hat zur Folge, dass die Partikel langsamer gekühlt werden und niedrigere Dichten erreichen. Bei einer Partikelherstellung mit KV-modifizierten PC mit reinem CO<sub>2</sub> tritt im Partikelkern eine Zellkoaleszenz auf, sodass diese Partikel nicht verschweißt werden können. Reiner Stickstoff eignet sich ebenfalls nicht zur Herstellung von EPC, hat aber in Kombination mit CO<sub>2</sub> einen synergistischen Effekt. Mit einer gesamten Treibmittelmenge von 0,63 Gew.-% (0,45 CO<sub>2</sub> / 0,18 N<sub>2</sub>) kann ein PC-Partikelschaum mit geringer Schüttdichte von rund 88 g/L hergestellt werden. Daraus können Formteile mit Dichten von rund 100 kg/m<sup>3</sup> bei einem Wasserdampfdruck zwischen 4 - 5 bar bei einer Autokavbedampfungszeit von 100 s erhalten werden (Abb. 36(d)). Beim Vergleich der thermischen und mechanischen Eigenschaften von ULG-EPC und EPP bei gleichen Bauteildichten hat EPC gleiche oder bessere mechanischen Kennwerte als EPP und performt in Summe von allen getesteten thermischen und mechanischen Eigenschaften um 36 % besser.



**Abb. 36:** Zusammenfassung der Materialentwicklung von EPC gekoppelt an die Prozessoptimierung.

## 6.3. Rezeptur und Prozessentwicklung für die Herstellung von expandierbaren PC

### 6.3.1. Untersuchung der Treibmittelaufnahme imprägnierter PC-Partikel mit alkanen Treibmitteln

Expandierbare Schaumpartikel haben den großen Vorteil, dass sie wirtschaftlicher vom Partikelhersteller zum Formteilhersteller transportierbar sind. Weiterhin sind diese in der Regel prozesstechnisch einfacher herzustellen. Dieses Kapitel beschreibt die Entwicklung der Formulierung und des Schaumprozesses zur Herstellung von expandierbaren Polycarbonat-Partikeln (Mikrogranulat). Diese Möglichkeit besteht nur für amorphe Polymere und wird durch Unterdrücken der Schaumexpansion in einem UWG-basierten Prozess durch hohe Wasserdrücke und Abschrecken im kalten Wasser realisiert.

Der kontinuierliche Herstellungsprozess wird an einer Tandemextrusionsanlage ohne Schmelzepumpe (Abb. 16) mit angeschlossener UWG durchgeführt. Die Geometrie der Partikel variiert prozessbedingt mit zunehmendem Treibmittelgehalt und wird in Abb. 37 veranschaulicht.

*Kompakte* Partikel weisen keine Lufteinschlüsse auf, sind transparent und haben eine Dichte von mindestens  $1170 \text{ kg/m}^3$ .

*Vornukleierte* Partikel sind opak (durch Nukleierung der Schaumzellen) bei Dichten von  $\geq 1000 \text{ kg/m}^3$  und werden als noch kompakt bewertet.

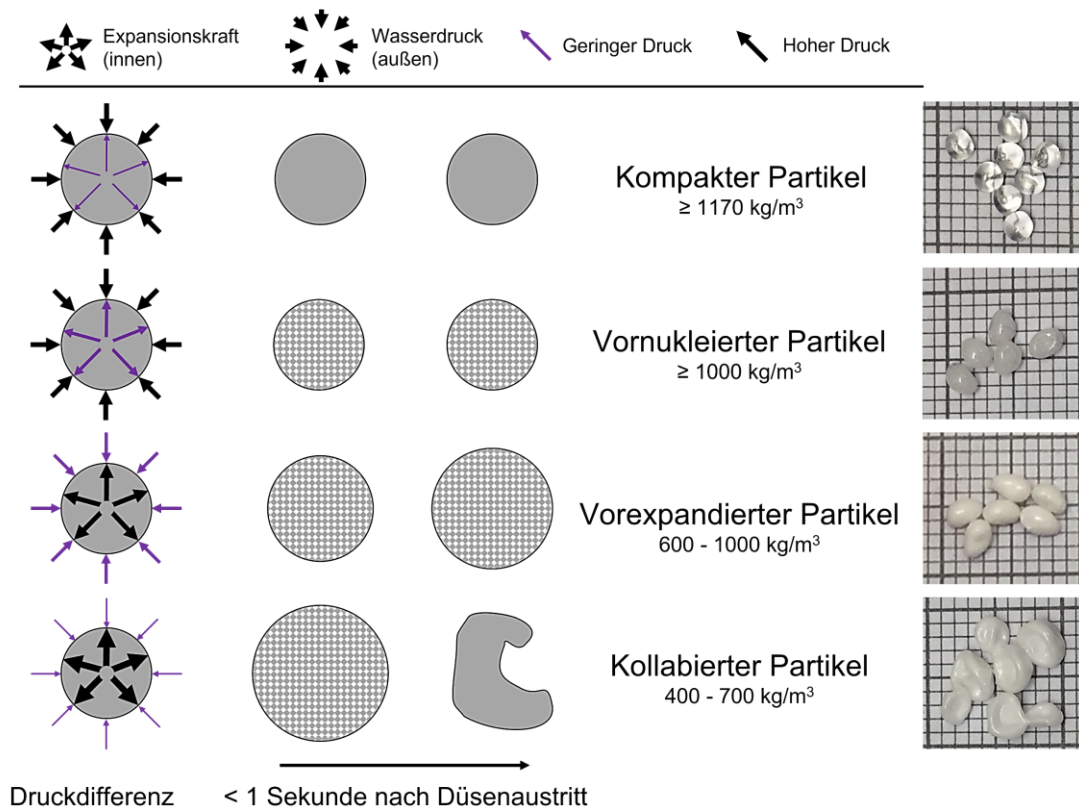
*Vorexpandierte* Partikel haben Dichten von unter  $1000 \text{ kg/m}^3$  und expandieren in einigen Fällen trotz hohem Wasserdruck auf Dichten um die  $600 \text{ kg/m}^3$ . Diese beinhalten Treibmittel und sind weiter schäumbar.

*Kollabierte* Partikel haben eine hohe Dichte und eine plättchenartige Form. Bei einem hohen Treibmittelgehalt kann der Wasserdruck von 9 bar die Expansionstriebkraft nicht ausreichend unterdrücken. Die Folge sind geschäumte Partikel, die vom Wasserdruck eingedrückt werden. Die Partikel enthalten ebenfalls noch Treibmittel und lassen sich weiter schäumen.

Ein deutlich höherer Wasserdruck würde die Expansion bei *vorexpandierten* und *kollabierten* Partikeln verhindern und zu einer runderen kompakten Form führen. Die verwendete Unterwasser-Granulierung ist jedoch auf maximal 9 bar (entspricht z.B. dem Dampfdruck von n-Pentan bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  auf der Dampfdruckkurve).

Die Versuchsmatrix umfasst zwei PC-Matrixsysteme (M 3113 und KV-modifiziertes M 3113), zwei alkanen Treibmittel (Cyclopentan und n-Pentan) und zwei Nukleierungsmittel (NA) (Titan-dioxid ( $\text{TiO}_2$ ) und ein organisches Pigment auf Diketopyrrolopyrrol-Basis (DPP)).

Die expandierbaren PC-Partikel werden im Hinblick auf ihre Treibmittellöslichkeit und im Hinblick auf den Einfluss alkaner Treibmittel (BA) auf ihre thermischen Eigenschaften hin untersucht. Alle Partikel werden in einem Konvektionsofen vorgeschäumt und anhand der Schaumdichte und Morphologie charakterisiert.



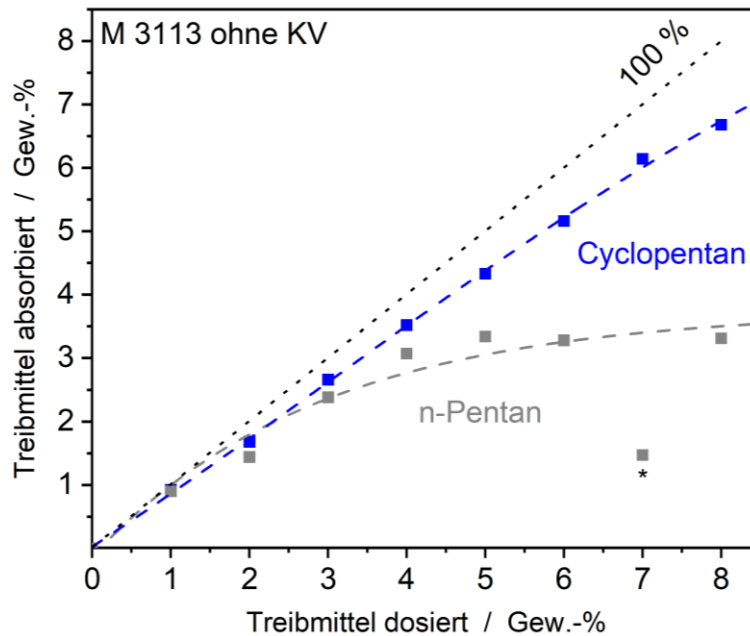
**Abb. 37:** Begriffsdefinition für kompakte, vornukleierte, vorexpanzierte und kollabierte Partikel.

### 6.3.1.1. Sorptionsverhalten und Lagerstabilität von n-Pentan und Cyclopentan in PC

Die Anforderungen an ein geeignetes alkanes Treibmittel sind eine hohe Wirtschaftlichkeit, eine hohe Treibmittellöslichkeit kombiniert mit einer langen Lagerstabilität sowie eine Effizienz beim Schäumen im Hinblick auf Dichte und Morphologie. Die verwendeten Pentan-Isomere n-Pentan und Cyclopentan unterscheiden sich in ihrer molekularen Struktur, den intermolekularen Wechselwirkungen und den Anschaffungskosten. Nachfolgend wird das Sorptionsverhalten beider Pentan-Isomere in einer reinen und einer KV-modifizierten PC-Matrix mittels TGA betrachtet. Jeder Messwert repräsentiert dabei einen Mittelwert aus 3 - 5 Partikeln pro Durchlauf mit einer Standardabweichung von  $\pm 0,2 \text{ Gew.-%}$ .

In Abb. 38 ist die dosierte Treibmittelmenge von n-Pentan und Cyclopentan gegen den tatsächlichen Treibmittelgehalt in reinem PC (M 3113) dargestellt. Der Sorptionsverlauf von n-Pentan zeigt ein deutliches Absorptionslimit bei  $\sim 3,4 \text{ Gew.-%}$  (tatsächlicher Treibmittelgehalt). Die Expansion der PC-Partikel lässt sich ab einem Gehalt von  $3,4 \text{ Gew.-%}$  Pentan nicht vollständig

unterdrücken und bedingt ein Ausdiffundieren des Treibmittels aus dem Partikel. Aus dem Sorptionsverlauf von n-Pentan in PC lässt sich ein Absorptionslimit bei knapp 4 - 5 Gew.-% ableiten, welches gut mit bekannter Literatur korreliert [32]. Für eine eindeutige Zuordnung wird im weiteren Verlauf nur noch die tatsächlich absorbierte Treibmittelmenge angegeben.



**Abb. 38:** Absorption von n-Pentan und Cyclopentan in PC ohne KV. (\* kollabierter Partikel).

Die Löslichkeit von Cyclopentan in der PC-Matrix ist deutlich höher und erreicht im Verlauf der Kurve nicht das Sättigungsplateau. Die Aufnahme des Treibmittels steigt zunächst ungefähr proportional zur zugeführten Menge an und stagniert ab einem Cyclopentangehalt von 6 Gew.-%. Die höchste gemessene Menge an gelöstem Treibmittel beträgt etwa 6,7 Gew.-% Cyclopentan, und der Sorptionsverlauf deutet darauf hin, dass ein Absorptionslimit bei 7 – 8 Gew.-% erreicht wird.

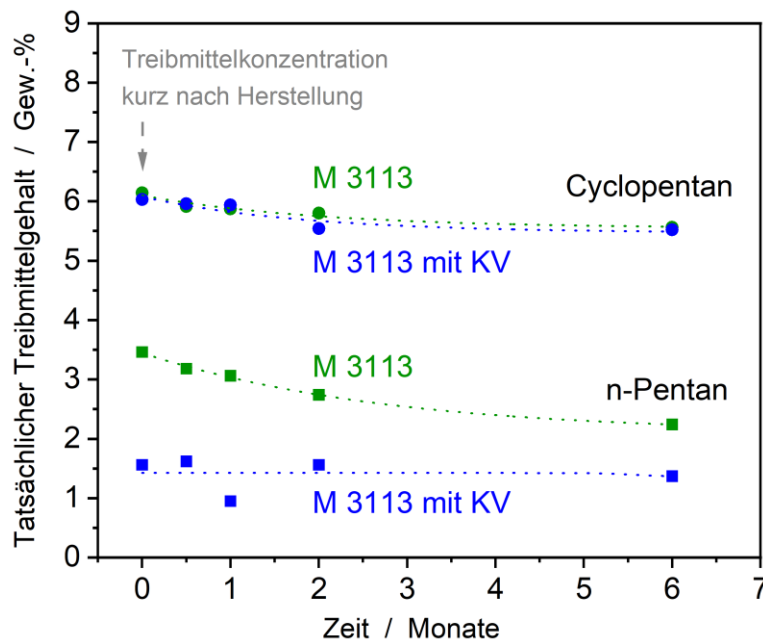
Die höhere Löslichkeit von Cyclopentan kann durch die unterschiedliche Atomanordnung der beiden Pentan-Derivate und ihrer Affinität zu zyklischen oder azyklischen Polymeren begründet werden. Bei n-Pentan handelt es sich um einen linearen Aliphaten und bei Cyclopentan um einen gesättigten, zyklischen Kohlenwasserstoff. Die chemische Struktur von Bisphenol A-basiertem Polycarbonat beinhaltet aromatische Strukturen (Benzolringe), die untereinander eine „Stacking“-Wechselwirkungsenergie von - 2,73 bis - 2,84 kcal/mol aufweisen. Zyklische Alkane besitzen mehrere aus der Ebene ragende Wasserstoffatome mit einer positiven Partialladung. Diese wechselwirken mit den negativen  $\pi$ -Elektronenwolken des Benzolringes. Die Bindungsenergie dieser CH-  $\pi$ -Wechselwirkung ist mit - 3,27 kcal/mol (für Cyclohexan) deutlich höher als die Wechselwirkung der Benzolringe oder zyklischen Alkane (- 2,62 kcal/mol für

Cyclohexan) untereinander. Daraus kann die höhere Affinität von Cyclopentan in PC abgeleitet werden sowie die Anlagerung des zyklischen Treibgasmoleküls im Polymer. Das energetisch günstige „Stacking“ führt zu einer Konzentration von Cyclopentan an den Benzolringen in der Polymerkette und einer Agglomeration zwischen den aromatischen Ringen des Polycarbonats. [86,87] Das lineare n-Pentan hat strukturbedingt eine höhere Affinität zu azyklischen Polymeren. Eine Untersuchung dieser Affinität in der Literatur zeigt, dass 3 Gew.-% n-Pentan bei einer Temperatur von 195 °C in Polypropylen bei einem Druck von knapp 7 bar, in Polyethylen bei 16 bar und in Polystyrol bei 20 bar vollständig gelöst werden. Die betrachteten Polymere sind strukturverwandt und unterscheiden sich lediglich in der Seitenkette der Wiederholungseinheit. Damit wird der Einfluss der chemischen Struktur des Polymers auf die Löslichkeit der hier verwendeten Alkane gezeigt. [88] Das Phänomen der höheren Löslichkeit von Cyclopentan im Vergleich zu n-Pentan wurde ebenfalls von *Faridi & Todd* für Polyethylenterephthalat (PET) beobachtet und mit der strukturellen Ähnlichkeit zwischen Cyclopentan und PET erklärt [89].

Die Sorption von Cyclopentan in KV-modifizierten PC liegt etwa 0,1 - 0,2 Gew.-% über den Werten von reinem PC, also im gleichen Bereich. Die tatsächliche lösliche Menge liegt immer 5 – 10 % unter dem dosierten Gehalt. Es werden ebenfalls keine Löslichkeitsplateaus erreicht, daher wird das Absorptionslimit – wie auch bei reinem PC – bei 7 - 8 Gew.-% erwartet. Bei n-Pentan sind bei der Löslichkeit in KV-modifizierten PC eine auffällige Streuung, im Vergleich zum reinen PC, feststellbar. Es nimmt bei dosierten Mengen von 4 - 7 Gew.-% n-Pentan nur einen Bruchteil auf. Der höchste Treibmittelgehalt wurde bei 3,1 Gew. % gemessen, wobei in den hier vorliegenden Datenreihen noch keine Annäherung an ein Limit erkennbar ist. Basierend auf dem vergleichbaren Sorptionsverhalten von reinem und KV-modifiziertem PC wird die Löslichkeitsgrenze analog zu PC bei 4 - 5 Gew.-% erwartet.

In einer weiteren Studie wird die Langzeit-Lagerstabilität von **expandierbaren** PC-Partikeln betrachtet. Die langfristige Speicherung des Treibmittels in der Polymermatrix ist ein wichtiger Aspekt für eine industrierelevante Anwendung. Dazu wurden drei Lagerbedingungen evaluiert: Raumtemperatur ohne Abdeckung, Lagern in verschlossenen Behältern bei RT und Lagerung bei - 13 °C im Gefrierschrank (sofort nach der Herstellung). Die Desorption wurde über einen Zeitraum von 6 Monaten nachverfolgt und der Anfangskonzentration (innerhalb von 48 Stunden nach Herstellung bestimmt) gegenübergestellt. Die Auslagerung an der Luft bei RT zeigt für fast alle Proben einen geringen Verlust von 0,06 - 0,08 Gew.-% Cyclopentan / Monat und eine etwas höhere Desorption von 0,11 – 0,18 Gew.-% n-Pentan/ Monat (Abb. 39). Die einzige Ausnahme dieser Daten zeigt KV-modifiziertes PC mit n-Pentan: mit nur geringer Anfangskonzentration verliert diese Kombination nur 0,01 Gew. % / Monat. Das Lagern in

verschlossenen Behältern führt zu einem vergleichbaren Treibmittelverlust. Nach 6 Monaten liegt der tatsächliche Treibmittelgehalt geschlossen gelagerter Proben im Bereich von  $\pm 0,2$  Gew.-% der Werte von offen-gelagerten PC-Partikel.



**Abb. 39:** Offene Desorption von Cyclopentan und n-Pentan aus Treibmittel-beladenen PC-Partikeln über 6 Monate.

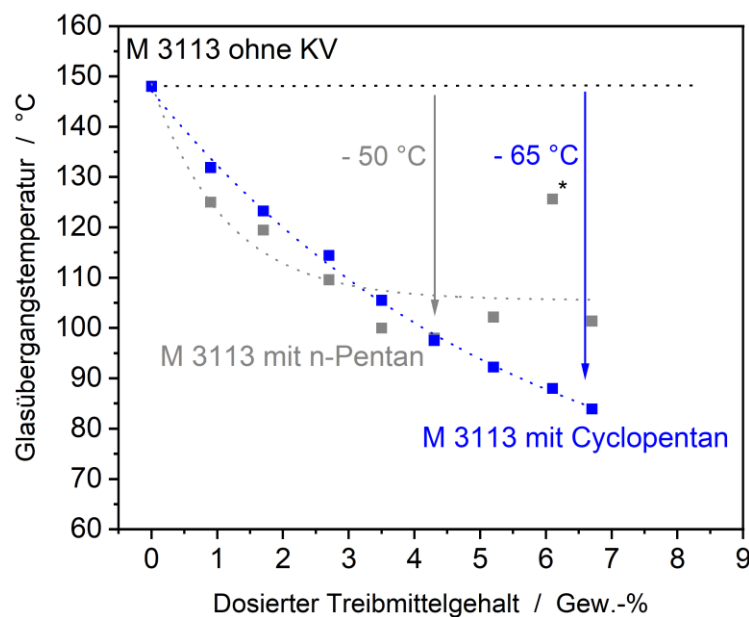
Eine Lagerung der **expandierbaren** Partikel bei  $-13$  °C unterbindet den Treibmitteverlust (sofort nach der Herstellung eingefroren). Folglich tritt der Großteil der Desorption in den ersten 24 Stunden auf. Im Schnitt verlieren expandierbare PC-Partikel über 6 Monate hinweg 1 Gew.-% n-Pentan und 0,5 Gew.-% Cyclopentan unabhängig von der Art der Lagerung bei Raumtemperatur. Eine gekühlte Lagerung unterbindet vollständig das Ausdiffundieren des Treibmittels.

### 6.3.1.2. Weichmacher-Effekt von n-Pentan und Cyclopentan in Polycarbonat

Die Zugabe von alkanen Treibmitteln beeinflusst die Viskosität der Schmelze durch eine Erhöhung des freien Volumens (größere Abstände der Polymerketten durch Anlagerung der Treibmittelmoleküle) und damit die Herstellung von expandierbaren PC-Partikeln. Die Treibmittelanlagerung resultiert in einer Reduktion der Glasübergangstemperatur der Matrix in Abhängigkeit von Treibmittel und Konzentration. Dieser Effekt wird durch eine Korrelation der DSC und TGA - Analysen von Cyclopentan- und n-Pentan-beladenem Polycarbonat betrachtet und quantifiziert.

In Abb. 40 ist der weichmachende Einfluss von Cyclopentan und n-Pentan in reinem M 3113 mit einer Glasübergangstemperatur von 148 °C gegenübergestellt. Bei einem Treibmittelgehalt von rund 0,9 Gew.-% Cyclopentan wird der  $T_g$  auf 131 °C reduziert. Jede weitere Erhöhung der Treibmittelkonzentration um 1 Gew.-% resultiert in einer Reduktion des  $T_g$  um 6 - 9 °C bis zum Minimum von 84 °C ( $\Delta$  64 °C) bei einem Treibmittelgehalt von rund 6,7 Gew.-%.

Bei n-Pentan werden ähnliche Korrelationen beobachtet, wobei dieses Alkan ein höheres freies Volumen als Cyclopentan verursacht. Ein Treibmittelgehalt von rund 3,5 Gew.-% n-Pentan resultiert in einem  $T_g$  von 98 °C, welcher ebenfalls mit 4,3 Gew. % Cyclopentan erreicht werden kann. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der Weichmacher-Effekt von n-Pentan höher als von Cyclopentan ist. Der Grund dafür sind die starken CH- $\pi$ -Wechselwirkungen von dem Benzolring in PC und dem aliphatischen Cyclopentan. Cyclopentan agglomeriert an den Aromaten im Polymerrückgrat und erfordert mehr Energie, um diese Wechselwirkung zu beenden. n-Pentan hingegen hat in PC keine signifikante Affinität bzw. Wechselwirkungen und ist über das ganze Polymer im freien Volumen zwischen den Ketten verteilt.



**Abb. 40:** Thermische Auswirkungen des Treibmittels auf den  $T_g$  von PC. \* Kollabierter Partikel.

In Tab. 13 ist der dosierte Treibmittelgehalt ( $BA_D$ ), die Dichte des Granulats, der tatsächliche Gehalt des Treibmittels ( $BA_I$ ) in PC und KV-modifiziertem PC sowie die Glastemperatur der beladenen Partikel gegenübergestellt. Das reine KV-modifizierte PC hat einen Glasübergang von 139 °C und weist ein ähnliches Verhalten bei gleichen Kennwerten wie reines PC auf. Der  $T_g$  wird bei einer maximaler n-Pentan Konzentration von rund 3,1 Gew.-% auf 101 °C, mit maximaler Cyclopentan Konzentration von rund 6,0 Gew.-% auf 86 °C reduziert. Diese Werte sind vergleichbar mit reinem PC und verdeutlichen, dass der Molekulargewichtsaufbau und



eine verzweigte Struktur in PC die Löslichkeit von alkanen Treibmitteln nicht signifikant beeinflussen. Vollständige Daten und DSC-Thermogramme aller Proben sind im Anhang in Abb. 64 - Abb. 67 zu finden.

**Tab. 13:** Dosiertes Treibmittel ( $BA_D$ ), absorbiertes Treibmittelgehalt ( $BA_I$ ), Dichte ( $\rho$ ) und Glasübergangstemperatur beladenen expandierbaren PC-Mikrogranulats mit Cyclopentan (hier CP) und n-Pentan (hier nP).

| $BA_D$<br>Gew.-%     | NA<br>Gew.-%         | $\rho$<br>kg/m <sup>3</sup> | $BA_I$<br>Gew.-% | $T_g$<br>°C | $BA_D$<br>Gew.-%     | NA<br>Gew.-%         | $\rho$<br>kg/m <sup>3</sup> | $BA_I$<br>Gew.-% | $T_g$<br>°C |
|----------------------|----------------------|-----------------------------|------------------|-------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|------------------|-------------|
| <b>M 3113</b>        |                      |                             |                  |             | <b>M 3113</b>        |                      |                             |                  |             |
| 1 CP                 | -                    | 1160                        | 0,92             | 132         | 1 nP                 | -                    | 1160                        | 0,90             | 125         |
| 2 CP                 | -                    | 1160                        | 1,68             | 123         | 2 nP                 | -                    | 1160                        | 1,44             | 119         |
| 3 CP                 | -                    | 1160                        | 2,66             | 114         | 3 nP                 | -                    | 1130                        | 2,38             | 110         |
| 4 CP                 | -                    | 1160                        | 3,5              | 106         | 4 nP                 | -                    | 980                         | 3,07             | 100         |
| 5 CP                 | -                    | 1160                        | 4,33             | 98          | 5 nP                 | -                    | 620                         | 3,37             | 98          |
| 6 CP                 | -                    | 1150                        | 5,16             | 92          | 6 nP                 | -                    | 430                         | 3,28             | 102         |
| 7 CP                 | -                    | 1005                        | 6,14             | 88          | 7 nP                 | -                    | 700                         | 1,47             | 125         |
| 8 CP                 | -                    | 810                         | 6,68             | 84          | 8 nP                 | -                    | 970                         | 3,31             | 101         |
| 6 CP                 | 0,3 TiO <sub>2</sub> | 1283                        | 6,47             | 83          | 4 nP                 | 0,3 TiO <sub>2</sub> | 580                         | 3,08             | 109         |
| 6 CP                 | 0,5 TiO <sub>2</sub> | 1291                        | 6,44             | 83          | 4 nP                 | 0,5 TiO <sub>2</sub> | 1085                        | 3,37             | 100         |
| 6 CP                 | 0,7 TiO <sub>2</sub> | 1137                        | 6,50             | 86          | 4 nP                 | 0,7 TiO <sub>2</sub> | 1129                        | 3,24             | 100         |
| 6 CP                 | 0,3 DPP              | 680                         | 6,17             | 86          | 4 nP                 | 0,3 DPP              | 665                         | 3,34             | 105         |
| 6 CP                 | 0,5 DPP              | 645                         | 6,01             | 93          | 4 nP                 | 0,5 DPP              | 547                         | 3,44             | 106         |
| 6 CP                 | 0,7 DPP              | 616                         | 6,04             | 89          | 4 nP                 | 0,7 DPP              | 694                         | 3,47             | 104         |
| <b>M 3113 mit KV</b> |                      |                             |                  |             | <b>M 3113 mit KV</b> |                      |                             |                  |             |
| 4 CP                 | -                    | 1165                        | 3,72             | 103         | 4 nP                 | -                    | 1175                        | 1,06             | 128         |
| 5 CP                 | -                    | 1155                        | 4,56             | 96          | 5 nP                 | -                    | 1176                        | 1,55             | 121         |
| 6 CP                 | -                    | 1142                        | 5,37             | 90          | 6 nP                 | -                    | 1176                        | 2,25             | 111         |
| 7 CP                 | -                    | 884                         | 6,03             | 86          | 7 nP                 | -                    | 1120                        | 3,08             | 101         |
| 6 CP                 | 0,3 TiO <sub>2</sub> | 1131                        | 6,45             | 83          | 4 nP                 | 0,3 TiO <sub>2</sub> | 838                         | 3,45             | 125         |
| 6 CP                 | 0,5 TiO <sub>2</sub> | 1131                        | 6,38             | 84          | 4 nP                 | 0,5 TiO <sub>2</sub> | 842                         | 3,55             | 133         |
| 6 CP                 | 0,7 TiO <sub>2</sub> | 1113                        | 6,38             | 83          | 4 nP                 | 0,7 TiO <sub>2</sub> | 832                         | 3,51             | 133         |
| 6 CP                 | 0,3 DPP              | 1018                        | 6,49             | 86          | 4 nP                 | 0,3 DPP              | 925                         | 3,27             | 133         |
| 6 CP                 | 0,5 DPP              | 993                         | 6,40             | 90          | 4 nP                 | 0,5 DPP              | 824                         | 3,39             | 125         |
| 6 CP                 | 0,7 DPP              | 954                         | 6,54             | 91          | 4 nP                 | 0,7 DPP              | 781                         | 3,43             | 134         |

### 6.3.2. Einfluss der Verarbeitungsparameter und der Additivierung auf das Schäumen

Treibmittel-beladene, expandierbare Partikel werden in der Regel vor der Formteilherstellung mit Wasserdampf unter Druck vorgeschäumt und anschließend zur Stabilisierung der Zellen sowie für den Gasaustausch ausgelagert. Das wasserdampfbasierte Verfahren ist für PC mit einem hohem  $T_g$  von 150 °C ungeeignet. Stattdessen wird die Infrarotstrahlung eines herkömmlichen Konvektionsofens zum Vorschäumen der Treibmittel-beladenen Partikel genutzt. Damit wird das Vorschäumen in einem neuartigen kontinuierlichen Vorschäumverfahren mittels IR-Strahlung nachgestellt. Der Energieeintrag bei der Nachstellung des IR-Verfahrens erfolgt analog zur Literatur mittels Heißluft im Konvektionsofen [65,90]. Für ein umfassendes Verständnis der Schaumexpansion wurden alle in Tab. 13 gelisteten Proben bei Temperaturen von 130, 140, 150, 160 und 170 °C für je 30, 45, 60, 90, 120, 180 und 240 Sekunden im Konvektionsofen geschäumt. Das Ziel ist den Einfluss aller Faktoren (Matrixmaterial, Treibmittel, Treibmittelgehalt, Nukleierungsmittel, Expansionszeit, Expansionstemperatur) auf die Dichte der geschäumten Partikel zu untersuchen, um eine optimale Kombination von Matrixpolymer, Treibmittelbeladung und der Additivierung in Verbindung mit dem wirtschaftlichsten Verarbeitungsfenster zu identifizieren. Die vollständigen Messwerte der zeit- und temperaturabhängigen Schaumexpansion sind im Anhang in Tab. 23 dargestellt.

#### 6.3.2.1. Einfluss von Temperatur und Zeit auf die Schaumexpansion

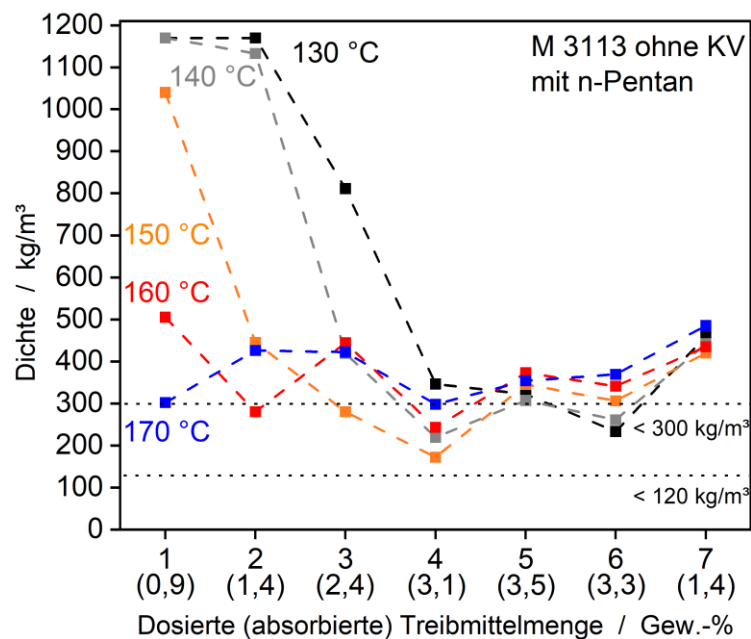
Bei der Herstellung von Schaumpartikeln aus expandierbarem Mikrogranulat steht die Wirtschaftlichkeit im Vordergrund. Zu hohe Temperaturen beim Vorschäumen verursachen zusätzliche Energiekosten während zu lange Expansionszeiten die Produktivität negativ beeinflussen. Die optimale Formulierung des Mikrogranulats sollte beim geringsten Energie- und Zeitaufwand niedrigste Schaumdichten ermöglichen.

#### Vorschäumen von PC und KV-modifizierten PC mit n-Pentan

In Abb. 41 bis Abb. 44 werden zunächst die Systeme ohne KV betrachtet. Abb. 41 zeigt die Schaumdichten in Abhängigkeit der Prozesstemperatur und -zeit. Die wichtigste Erkenntnis ist, dass mit reinem PC und n-Pentan als Treibmittel die Zieldichte für die geschäumten Partikel von 120 kg/m<sup>3</sup> nicht erreicht werden, sondern nur eine minimale Dichte von 170 kg/m<sup>3</sup>.

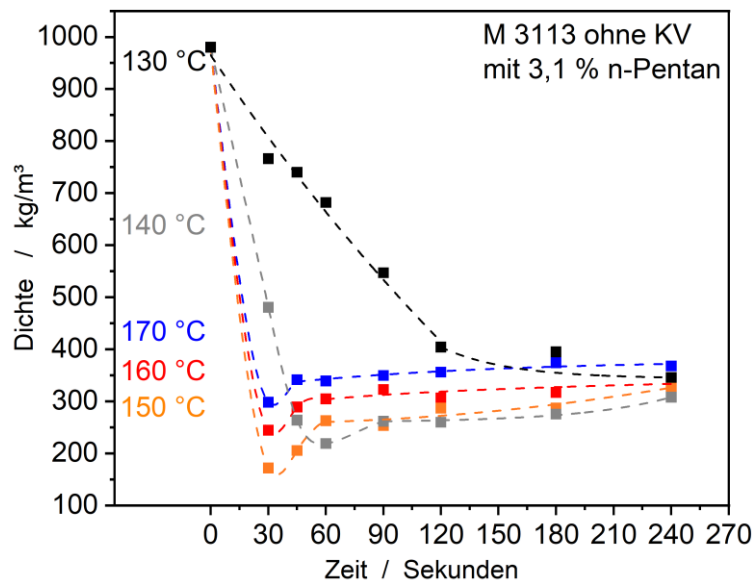
Das expandierbare Mikrogranulat mit einem geringen n-Pentan-Gehalt von 0,9 Gew.-% lässt sich bei niedrigen Temperaturen von 130 und 140 °C und einer Temperaturbehandlung im Konvektionsofen von 4 min nicht vorschäumen. Erst bei Temperaturen von 150 °C (rund 30 °C

über dem  $T_g$ ) und einer Expansionszeit von 3 Minuten kann eine geringe Schaumexpansion beobachtet werden. Bei 170 °C und 3 min Expansionszeit wird die geringste Dichte bei lediglich 300 kg/m<sup>3</sup> erreicht. Die lange Temperaturbehandlung bei hohen Temperaturen führt zum Aufschmelzen und Versintern benachbarter Partikel. Bei einem höheren Treibmittelgehalt von 1,4 Gew.-% wird eine Schaumdichte von 300 kg/m<sup>3</sup> schon bei 160 °C und nach nur 60 Sekunden erreicht. Das expandierbare Mikrogranulat mit 2,3 Gew.-% n-Pentan kann hingegen bei 130 und 140 °C verarbeitet werden. Das Optimum dieser Konzentration liegt bei 150 °C und 90 Sekunden mit einer minimalen Partikeldichte von 280 kg/m<sup>3</sup>. Eine höhere Verarbeitungstemperatur (160 oder 170 °C) führt zum Kollabieren der Partikel innerhalb von 15 s.



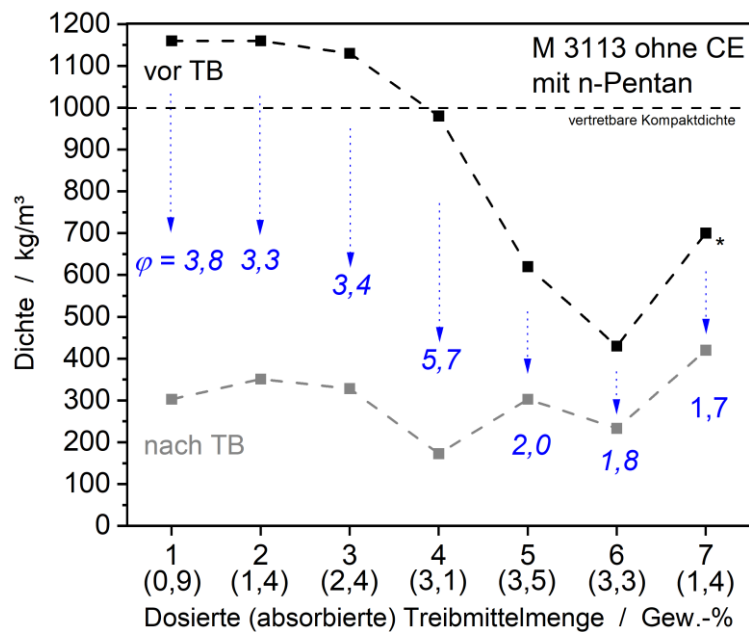
**Abb. 41:** Niedrigste erzielte Dichte von PC mit n-Pentan in Abhängigkeit des Treibmittelgehaltes bei unterschiedlicher Expansionszeit.

Expandierbare Partikel in einem mittleren Dichtebereich (120 - 300 kg/m<sup>3</sup>) werden mit 3,1 Gew.-% n-Pentan ab 140 °C (Abb. 42) erzielt. Ein reduzierter  $T_g$  von 100 °C und die Vornukleierung bedingen die niedrige Expansionstemperatur von 140 °C und ermöglichen nach 60 s Dichten von 220 kg/m<sup>3</sup>. Der Kurvenverlauf bei 140 °C deutet an, dass die Expansion, ausgehend von der Kompaktdichte, in den ersten Sekunden sehr schnell abläuft und nach einem Minimum die Dichte mit der Zeit wieder ansteigt. Unterhalb 140 °C läuft der Prozess so langsam ab, dass dieses Minimum nicht sichtbar ist. Oberhalb von 140 °C findet die Expansion so schnell statt, dass das Minimum messtechnisch nicht erfasst und nur ein Anstieg in der Dichte mit der Zeit beobachtet wurde. Bei 150 °C expandieren die Partikel auf die niedrigste Dichte des PC-n-Pentan Systems von 172 kg/m<sup>3</sup> mit einem Expansionsverhältnis von 5,8.



**Abb. 42:** Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Schaumdichten von PC ohne KV mit maximaler Konzentration von 3,1 Gew.-% n-Pentan.

Die Gegenüberstellung in Abb. 43 zeigt die Dichte der Partikel vor und nach dem Schäumen im Konvektionsofen, sowie das Expansionsverhältnis  $\phi$ . Der Wert der Dichten der Schaumpartikel (nachher) ist die minimal erzielte Dichte der jeweiligen Materialkombination. Die *kompakten* Partikel mit einem n-Pentan Gehalt von rund 1 - 2,5 Gew.-% lassen sich auf Dichten um die 300 - 350 kg/m<sup>3</sup> vorschäumen. Wird mehr n-Pentan eingebracht (3,1 - 3,5 Gew.-%), kann die Expansion der Ausgangspartikel bei der Herstellung nicht vollständig unterdrückt werden und resultiert bereits in dieser Phase der Treibmittelbeladung in einer Vorexpanion.

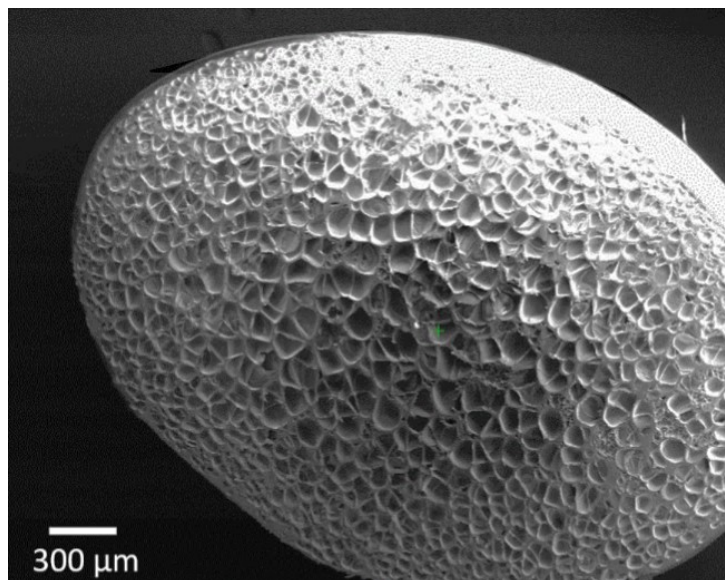


**Abb. 43:** Expansionsverhältnis  $\phi$  von reinem PC mit n-Pentan in Abhängigkeit des Treibmittelgehaltes vor und nach der Temperaturbehandlung (TB) im Konvektionsofen. \* Kollabiert

Das Material mit einem dosierten Treibmittelgehalt von 7 Gew.-% n-Pentan (Gehalt von 1,5 %) kollabiert bei der Herstellung und enthält kaum Treibgas für das spätere Schäumen. n-Pentan hat einen niedrigeren Siedepunkt im Vergleich zu Cyclopentan und somit bei der Verarbeitungstemperatur einen höheren Dampfdruck. Zusätzlich ist der Weichmacher-Effekt, anhängig von der Treibmittellöslichkeit wie in Kap 6.3.1.2 gezeigt, ausgeprägter, bedingt einen niedrigeren  $T_g$  und damit verbunden bereits ein früheres Aufschäumen. Die niedrigsten Dichten von 172 - 250 kg/m<sup>3</sup> erreicht das PC-System mit n-Pentan bei 140 / 150 °C und einem Treibmittelgehalt am Absorptionslimit. Bei niedrigem n-Pentan-Gehalt können zwar im Schnitt Dichten um 300 kg/m<sup>3</sup> mit 160 °C in kurzer Zeit generiert werden, die Partikel sind jedoch sehr inhomogen. Die beste Kombination zeigt das PC mit einem n-Pentan-Gehalt von 3,1 Gew.-% bei 150 °C, da eine maximale Dichtereduktion von 5,7 erreicht wird bei einer hinreichend kompakter Ausgangsdichte der Partikel.

Die Schaumpartikel mit der niedrigsten Dichte von 170 kg/m<sup>3</sup> (3,1 Gew.-% n-Pentan) haben eine feinzellige Schaummorphologie mit einem mittleren Zelldurchmesser von  $64 \pm 27 \mu\text{m}$  und einer Zelldichte von  $1,51 \times 10^6$  Zellen/cm<sup>3</sup> (Abb. 44). Die resultierende Morphologie ist damit feiner im Vergleich zum expandierten EPC (mit CO<sub>2</sub>) mit 81  $\mu\text{m}$  großen Zellen [34].

PC ohne KV mit n-Pentan | 172 kg/m<sup>3</sup> |  $64 \pm 27 \mu\text{m}$

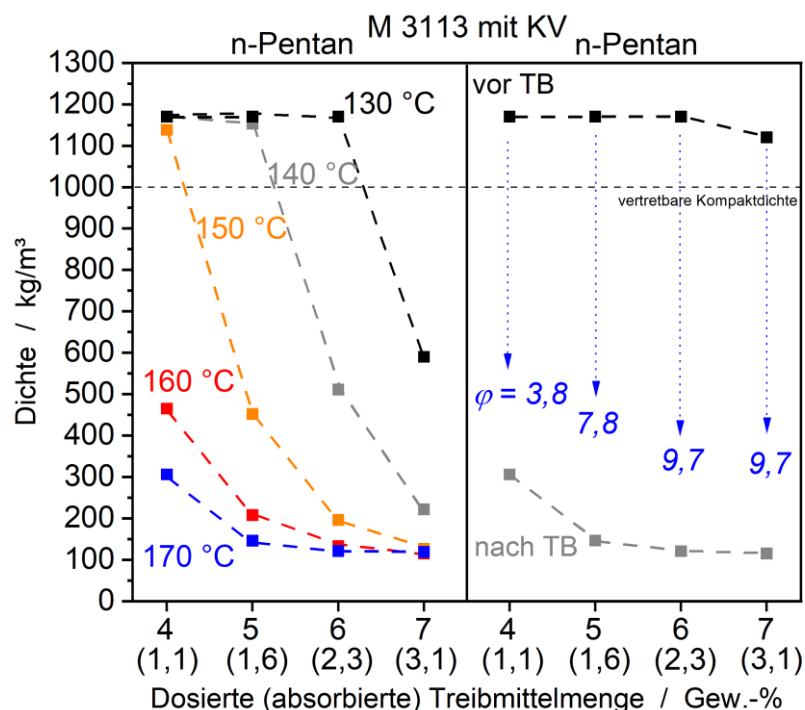


**Abb. 44:** REM-Aufnahme des Querschnitts eines Schaumpartikels des besten PC-Systems ohne KV mit 3,1 Gew.-% n-Pentan.

In der Literatur ist bekannt, dass n-Pentan eine feine Zellstruktur im Schaum verursacht [91]. Die Zellmorphologie wird durch die Polymer-Gas-Interaktion bedingt und damit durch die Molekülstruktur des alkanen Treibmittels. Die n-Pentan Moleküle wechselwirken nicht mit der

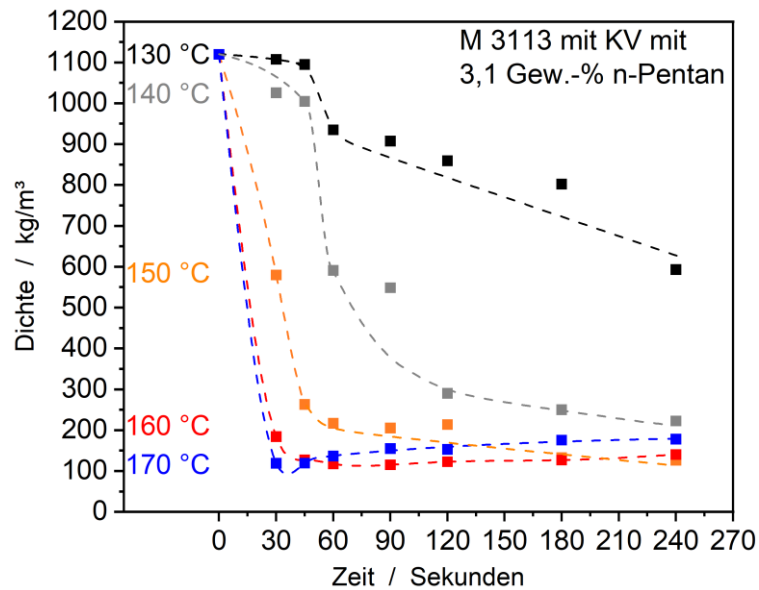
PC-Struktur, da Polycarbonat ein aromatisches und stark polares Polymerrückgrat aufweist. Damit ist das n-Pentan deutlich feiner in der Polycarbonatmatrix verteilt. Eine bessere Verteilung der n-Pentan-Gasmoleküle in der Matrix führen zur Bildung vieler Zellkeime aus wenigen Gasmolekülen (hohe Zelldichte,) die langsam wachsen (langsame Expansion). [88,89]

In Abb. 45 bis Abb. 47 werden die Systeme mit 0,7 Gew.-% KV betrachtet. Das expandierbare, KV-modifizierte PC ermöglicht mit n-Pentan eine deutlich höhere Dichtereduktion bei höheren Temperaturen im Vergleich zu reinem PC (Abb. 45). Ein niedriger Treibmittelgehalt von rund 1,1 Gew.-% n-Pentan resultiert in einer Schaumexpansion auf Dichten von  $306 \text{ kg/m}^3$  nach 4 min bei  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die expandierbaren Partikel mit 1,6 Gew.-% n-Pentan erreichen eine Dichte von  $147 \text{ kg/m}^3$  und damit eine höhere Dichtereduktion als alle reinen PC-Proben mit n-Pentan. Ein höherer n-Pentan Gehalt von rund 2,3 Gew.-% ermöglicht oberhalb von  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  Schaumdichten von  $120 - 140 \text{ kg/m}^3$ . Wenn die Treibmittelkonzentration zu niedrig ist, steigen die Expansionszeiten erheblich an. So werden zum Beispiel für eine Schaumdichte von  $210 \text{ kg/m}^3$  bei 1,6 Gew.-% n-Pentan bei  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  4 Minuten benötigt. Niedrige Treibmittelkonzentrationen ermöglichen eine hohe Dichtereduktion nur bei einer langen Expansionszeit, trotz hoher Verarbeitungstemperaturen. Dieser Trend ändert sich bei einem Treibmittelgehalt  $> 2,3 \text{ Gew.-%}$ .



**Abb. 45:** Temperaturabhängige Dichtereduktion sowie max. Expansionsrate  $\phi$  von KV-modifizierten M 3113 mit n-Pentan in Abhängigkeit des Treibmittelgehaltes vor und nach der Temperaturbehandlung (TB) im Konvektionsofen.

Bei einem hohen Treibmittelgehalt von 3,1 Gew.-% n-Pentan werden mit  $117 \text{ kg/m}^3$  keine signifikant niedrigeren Dichten erreicht, das Material lässt sich in 90 Sekunden deutlich schneller bei niedrigerer Temperatur von  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  (Abb. 46) vorschäumen.



**Abb. 46:** Zeit-Temperaturverlauf von PC mit KV und rund 3,1 Gew.-% n-Pentan.

Für einen besseren Vergleich werden in Tab. 14 die reinen PC-Systeme mit KV-modifizierten PC bei vergleichbarem Gehalt von  $\sim 1 - 3$  Gew.-% n-Pentan gegenübergestellt.

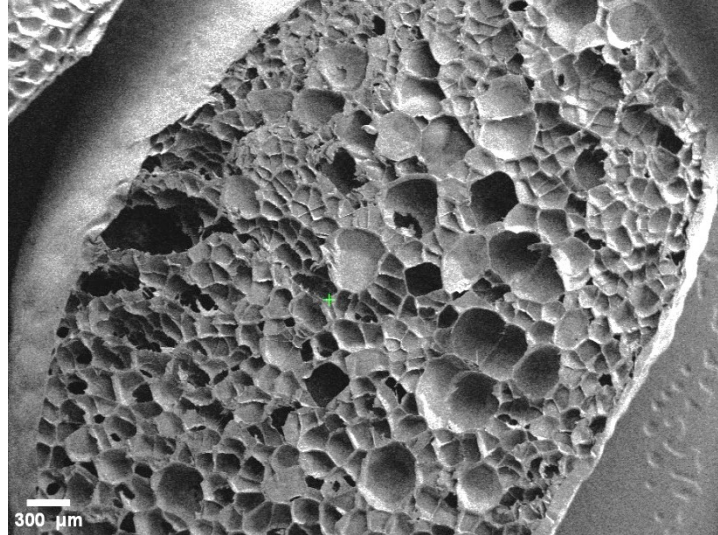
**Tab. 14:** Einfluss der Kettenverlängerung in PC auf die Schaumdichte (gerundet) mit n-Pentan.

(-) Dichte  $>1000 \text{ kg/m}^3$ . \*kollabierte Partikel

| Temperatur | Material      | n-Pentan Gehalt in Gew.-% |           |           |           |
|------------|---------------|---------------------------|-----------|-----------|-----------|
|            |               | 0,9 - 1,0                 | 1,4 - 1,5 | 2,2 - 2,3 | 3,0 - 3,1 |
| 130 °C     | M 3113        | -                         | -         | 810       | 350       |
|            | M 3113 mit KV | -                         | -         | -         | 590       |
| 140 °C     | M 3113        | -                         | -         | 420       | 220       |
|            | M 3113 mit KV | -                         | -         | 510       | 220       |
| 150 °C     | M 3113        | -                         | 450       | 280       | 170       |
|            | M 3113 mit KV | -                         | 450       | 200       | 130       |
| 160 °C     | M 3113        | 510                       | 280       | *440      | 240       |
|            | M 3113 mit KV | 470                       | 210       | 140       | 120       |
| 170 °C     | M 3113        | 300                       | *430      | *440      | 300       |
|            | M 3113 mit KV | 300                       | 150       | 120       | 120       |

Der KV-modifizierte PC-Schaum mit niedrigster Dichte (n-Pentan) von  $120 \text{ kg/m}^3$  weist mit einem Zelldurchmesser von  $170 \pm 100 \text{ }\mu\text{m}$  eine grobe Morphologie mit einer bimodalen Tendenz auf, welche durch die niedrigere Schaumdichte bedingt wird (Abb. 47).

PC mit KV mit n-Pentan |  $120 \text{ kg/m}^3$  |  $170 \pm 100 \text{ }\mu\text{m}$



**Abb. 47:** REM-Aufnahme des Querschnitts eines Schaumpartikels des besten KV-mod. PC-Systems mit 3,1 Gew.-% n-Pentan.

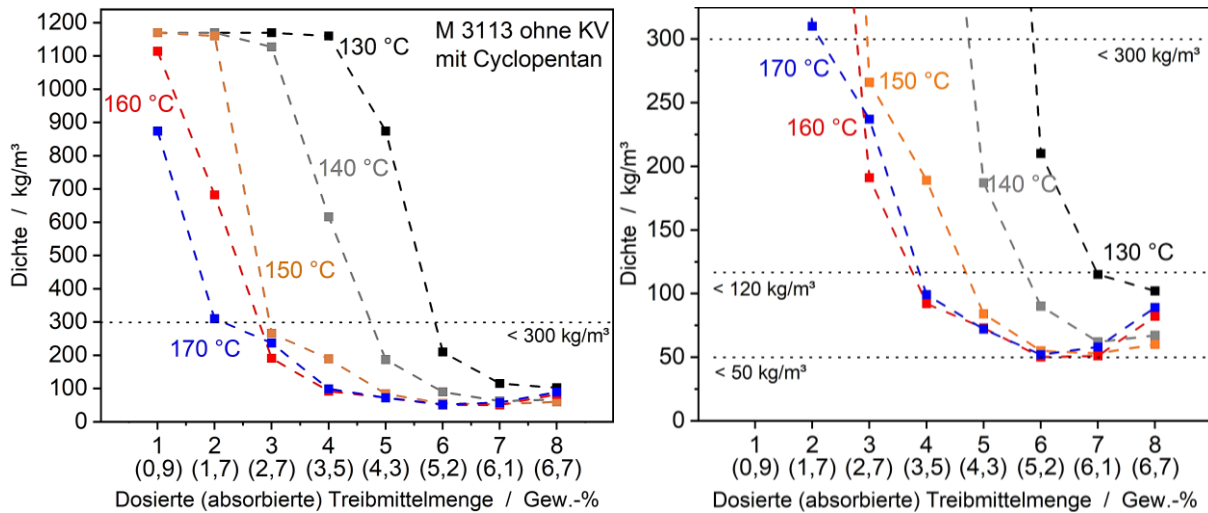
### Vorschäumen von PC und KV-modifiziertem PC mit Cyclopentan

In diesem Unterpunkt wird zunächst die Schaumexpansion von expandierbaren Polycarbonat (ohne KV) mit Cyclopentan als Treibmittel bei unterschiedlicher Temperatur und Zeit in Abb. 48 bis Abb. 51 betrachtet. Cyclopentan bietet einen Vorteil der höheren Treibmittellöslichkeit in PC gegenüber n-Pentan und sollte somit Zieldichten unter  $120 \text{ kg/m}^3$  ermöglichen.

Bei der Herstellung von expandierbaren PC-Mikrogranulat bleiben die Partikel bis zu einer Treibmittelkonzentration von 5,2 Gew.-% Cyclopentan kompakt im Vergleich zu n-Pentan mit 2,4 Gew.-%. Der Grund dafür ist die geringere weichmachende Wirkung und starke CH- $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Cyclopentan und PC. Bei gleichem Gewichtsanteil an Treibmittel ist die Glasübergangstemperatur von Polycarbonat mit Cyclopentan deutlich höher als mit n-Pentan. Ein Cyclopentan-Gehalt von 0,9 Gew.-% ermöglicht bei  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  und 4 min Expansionszeit Schaumdichten von  $870 \text{ kg/m}^3$  (Abb. 48). Mit rund 1,7 Gew.-% Cyclopentan können bei  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  Dichten von  $680 \text{ kg/m}^3$  und bei  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  sogar von  $310 \text{ kg/m}^3$  erreicht werden. Die benötigte Zeitspanne für das Vorschäumen bleibt mit 4 min allerdings noch lang. Die niedrigste erzielte Dichte mit geringen Cyclopentan-Konzentrationen von 2,7 Gew.-% ist  $190 \text{ kg/m}^3$  nach 3 min bei  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ . Expandierbare PC-Partikel mit niedrigem Cyclopentan-Gehalt von rund 0,9 bis 2,7 Gew.-% lassen sich nur bei hohen Temperaturen ( $160/170^\circ\text{C}$ ) und langer Zeit von

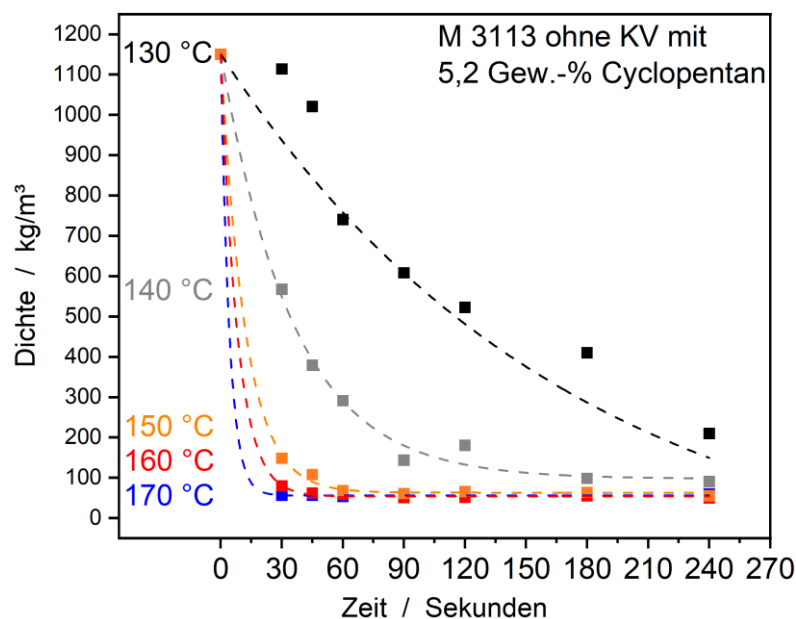


3 - 4 min im Konvektionsofen vorschäumen (Abb. 48). Höhere Konzentrationen von Cyclopentan (3,5 Gew.-%) ermöglichen bei 160 °C und 4 min Schäume im Dichtebereich von 92 kg/m<sup>3</sup>, welcher mit n-Pentan als Treibmittel für PC unerreichbar ist. Weitere Erhöhung des Treibmittelgehaltes bedingt Schaumdichten unter 100 kg/m<sup>3</sup> bei niedrigerer Verarbeitungstemperatur (73 kg/m<sup>3</sup> bei 60 s und 160 °C).



**Abb. 48:** Dichten von M 3113 ohne KV mit Cyclopentan in Abhängigkeit der Verarbeitungstemperatur und des Treibmittelgehaltes.

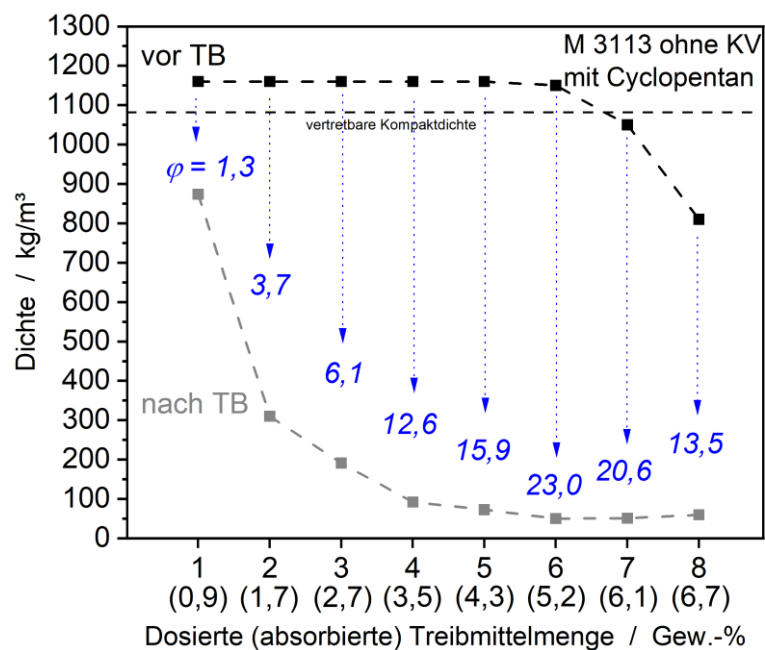
Bei einem Treibmittelgehalt von rund 5,2 Gew.-% Cyclopentan wird die größte Dichtereduktion von 95 % (entspricht einem Expansionsverhältnis von 23) beobachtet (Abb. 49). Auch niedrige Verarbeitungstemperaturen von 130 und 140 °C resultieren bei längerer Verweilzeit in Dichten unter 300 kg/m<sup>3</sup>.



**Abb. 49:** Temperatur- und zeitabhängiges Vorschäumen von M 3113 ohne KV mit rund 5,2 Gew.-% Cyclopentan.

Bei 150 °C lässt sich expandierbares PC mit Cyclopentan auf eine Schaumdichte von 55 kg/m<sup>3</sup> nach 4 min vorschäumen. Höhere Temperaturen beschleunigen die Expansion, führen aber nicht zu einer weiteren Dichtereduktion. Die Dichte von rund 50 kg/m<sup>3</sup> bei 160 °C wird schon nach 90 Sekunden erreicht (Abb. 49). Diese expandierbare PC-Formulierung ohne KV mit Cyclopentan als Treibmittel weist die optimale Eigenschaftskombination im Hinblick auf Dichtereduktion, Expansionstemperatur und Verweilzeit im Konvektionsofen auf. Eine weitere Erhöhung der Verarbeitungstemperatur (170 °C) führt beim Vorschäumen zum Aufschmelzen und Versintern der Schaumpartikel. Zusammenfassend hat das PC-System mit rund 5,2 Gew.-% Cyclopentan das breiteste Verarbeitungsfenster und ermöglicht Dichten unter 100 kg/m<sup>3</sup> im breiten Temperaturbereich von 140 - 170 °C.

Ein höherer Cyclopentan-Treibmittelgehalt als rund 6,1 Gew.-% führt zu keiner weiteren Dichtereduktion. Die expandierbaren Partikel weisen, mit einer Dichte von 1050 kg/m<sup>3</sup>, bereits bei der Herstellung eine deutliche Vornukleierung auf (Abb. 50).



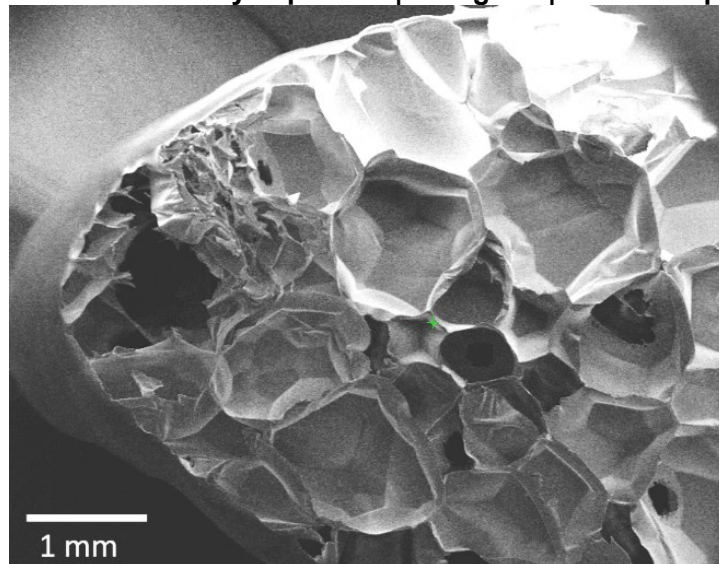
**Abb. 50:** Expansionsverhältnis  $\phi$  von reinem PC mit Cyclopentan in Abhängigkeit des Treibmittelgehaltes vor und nach der Temperaturbehandlung (TB) im Konvektionsofen.

Das zusätzliche Treibgas bedingt eine schnelle Schaumexpansion bei niedrigen Temperaturen. Die Partikel können bei 130 °C auf Dichten von knapp 120 kg/m<sup>3</sup> geschäumt werden. Wie bereits in diesem Kapitel beschrieben, ist das mit n-Pentan bei dieser Temperatur nicht möglich. Bei 140 °C sind Dichten von 70 kg/m<sup>3</sup> möglich und bei 160 °C werden nach 30 Sekunden Schaumdichten von 51 kg/m<sup>3</sup> erzielt. Eine längere Verweilzeit führt zum Kollabieren und Schrumpfen der Schaumperlen auf 70 - 90 kg/m<sup>3</sup>. Die Vornukleierung in Proben mit hohem

Cyclopentan-Gehalt (rund 6,1 und 6,8 Gew.-%) resultiert in Schäumen mit Dichten unter  $120 \text{ kg/m}^3$ , jedoch geringerem Expansionsverhältnis.

Die Cyclopentan-haltigen expandierbaren PC-Partikel mit der Dichte von rund  $50 \text{ kg/m}^3$  (5,2 Gew.-% Cyclopentan) haben bei einem mittleren Zelldurchmesser von  $800 \pm 337 \mu\text{m}$  und einer Zelldichte von nur  $1,92 \cdot 10^3 \text{ Zellen/cm}^3$  eine deutlich schlechtere Morphologie im Vergleich zu den feinzelligen n-Pentan-Schäumen höherer Dichte (Abb. 51). Weiter lässt sich ein höheres Maß an der Offenzelligkeit sowie sehr dünne Zellstege und Außenhaut beobachten. Ein direkter Vergleich der Treibmittel bei gleichem Treibmittelgehalt (3,1 Gew.-% n-Pentan =  $78 \mu\text{m}$  / 3,5 Gew.-% Cyclopentan =  $748 \mu\text{m}$ ) zeigt, dass der Einfluss auf die Morphologie nicht durch die Treibmittelkonzentration bedingt wird. Der Grund für unterschiedliche Schaummorphologie mit Cyclopentan und n-Pentan ist die Polymer-Gas-Interaktion aufgrund der Molekülstruktur der alkanen Treibmittel. Cyclopentan kann sich durch die aliphatische Struktur gut an die Ringe der BPA-Struktureinheit (CH-  $\pi$ -Wechselwirkungen) des Polycarbonats anlagern. Somit kann es an diesen Stellen zu einer Ansammlung mehrerer Cyclopentan Moleküle kommen („stacking“) die sich dicht und energetisch sehr stark aneinanderlagern. Bei der Bildung und beim Wachstum der Schaumzellen entstehen durch die Cyclopentan-Zusammenlagerung an den BPA-Ringen entsprechend sehr schnell große Zellen. [86,87]

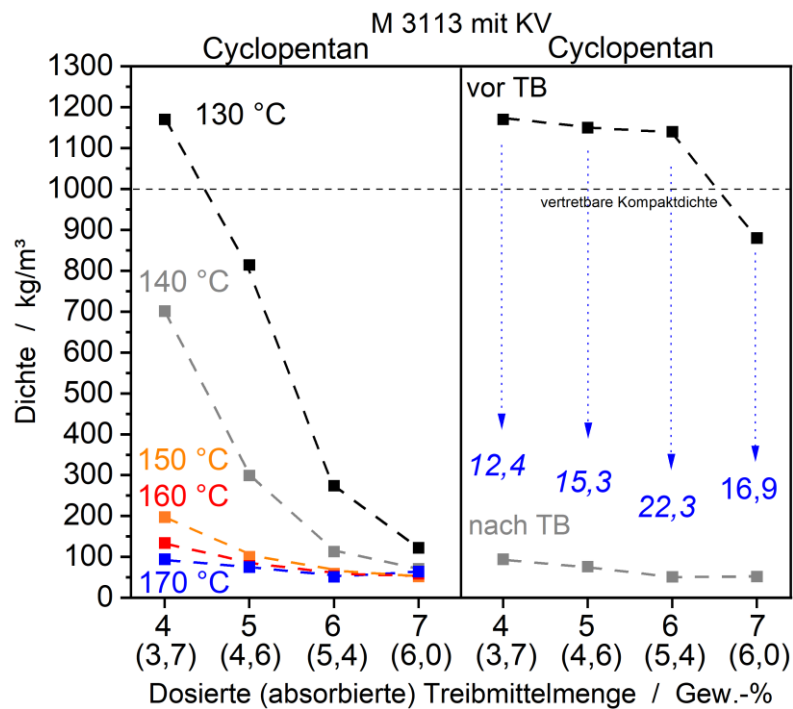
PC ohne KV mit Cyclopentan |  $50 \text{ kg/m}^3$  |  $800 \pm 337 \mu\text{m}$



**Abb. 51:** REM-Aufnahme des Querschnitts eines Schaumpartikels des besten PC-Systems ohne KV mit 5,2 Gew.-% Cyclopentan.

In Abb. 52 bis Abb. 53 werden die Systeme mit 0,7 Gew.-% KV betrachtet. Das expandierbare KV-modifizierte PC mit Cyclopentan verhält sich vergleichbar wie das reine PC-System mit Cyclopentan. Die expandierbaren PC-Partikel bleiben unter einem Gehalt von 5 Gew.-%

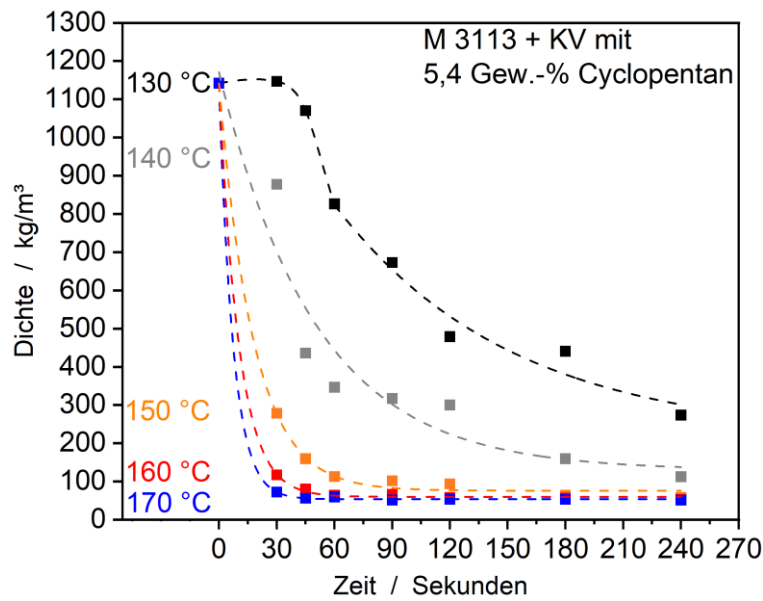
kompakt und sind bei Treibmittelmengen über 6 Gew.-% Cyclopentan vorexpanziert. Reines und KV-modifiziertes PC erzielen vergleichbare Dichten bei gleichen Verarbeitungsbedingungen. In Abb. 52 ist die Schaumdichte in Abhängigkeit vom Cyclopentan-Gehalt und der Verarbeitungstemperatur aufgetragen. Das expandierbare KV-modifizierte PC mit rund 3,7 Gew.-% Cyclopentan kann bei 170 °C und 4 min Verweilzeit ebenfalls auf Dichten von knapp 90 kg/m<sup>3</sup> vorgeschäumt werden.



**Abb. 52:** Temperaturabhängige Dichtereduktion mit max. Expansionsrate  $\phi$  von KV-modifizierten PC mit Cyclopentan in Abhängigkeit des Treibmittelgehaltes vor und nach der Temperaturbehandlung (TB) im Konvektionsofen.

Ein höherer Cyclopentan-Gehalt von 4,6 Gew.-% ermöglicht Partikelschäume mit Dichten von 76 kg/m<sup>3</sup> (160 °C / 4 min) und mit 5,4 Gew.-% Cyclopentan (160 °C / 4 min) Dichten von 50 kg/m<sup>3</sup> (Abb. 53). Eine höhere Treibmittelkonzentration (> 6 Gew.-%) führt zu keiner weiteren Dichtereduktion. Je höher der PC-Gehalt in der Formulierung, desto niedriger ist die notwendige Verarbeitungstemperatur für Dichten im Zielbereich 50 - 60 kg/m<sup>3</sup>. Die dafür benötigte Expansionszeit bleibt konstant bei 4 min und ist damit im Vergleich zu n-Pentan-Systemen als Treibmittel deutlich länger (schlechte Energieeffizienz für diese Zieldichten).

Für einen besseren Vergleich werden in Tab. 15 die reinen Systeme mit dem KV-modifizierten Polycarbonat bei vergleichbarem Gehalt von 3,5 - 6 Gew.-% Cyclopentan gegenübergestellt. Basierend auf der maximalen Dichtereduktion ist kein signifikanter Vorteil der Kettenverlängerung für die Herstellung von expandierbaren PC-Partikeln mit Cyclopentan erkennbar.



**Abb. 53:** Temperatur- und zeitabhängiges Vorschäumen von KV-mod. PC mit 5,4 Gew.-% Cyclopentan.

**Tab. 15:** Einfluss der Kettenverlängerung in PC auf die Schaumdichte (gerundet) hergestellt mit Cyclopentan als Treibmittel. (-) Dichte >1000 kg/m<sup>3</sup>.

| Temperatur | Material      | Cyclopentan Gehalt in Gew.-% |           |           |           |
|------------|---------------|------------------------------|-----------|-----------|-----------|
|            |               | 3,5 - 3,7                    | 4,3 - 4,6 | 5,2 - 5,4 | 6,0 - 6,1 |
| 130 °C     | M 3113        | -                            | 875       | 210       | 115       |
|            | M 3113 mit KV | -                            | 815       | 275       | 120       |
| 140 °C     | M 3113        | 615                          | 190       | 90        | 60        |
|            | M 3113 mit KV | 700                          | 300       | 115       | 70        |
| 150 °C     | M 3113        | 190                          | 85        | 55        | 55        |
|            | M 3113 mit KV | 200                          | 100       | 60        | 50        |
| 160 °C     | M 3113        | 90                           | 75        | 50        | 50        |
|            | M 3113 mit KV | 135                          | 80        | 55        | 60        |
| 170 °C     | M 3113        | 100                          | 75        | 50        | 70        |
|            | M 3113 mit KV | 94                           | 75        | 50        | 65        |

Die grobe Schaummorphologie der mit Cyclopentan beladenen, expandierbaren KV-modifizierten PC-Partikel ist mit der von reinem PC mit Cyclopentan beladen vergleichbar. Der Querschnitt zeigt einen mittleren Zelldurchmesser von 800 - 900  $\mu\text{m}$  bei einer minimalen Dichte von 50 kg/m<sup>3</sup>. Die Übersicht in Tab. 16 fasst die Strukturunterschiede zusammen.

**Tab. 16:** Zellgrößen der Grundmaterialien mit n-Pentan / Cyclopentan bei niedrigster Dichte.

| Material      | Treibmittel              | Dichte                | Zelldurchmesser             |
|---------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| M 3113        | n-Pentan (3,1 Gew.-%)    | 172 kg/m <sup>3</sup> | 64 $\pm$ 27 $\mu\text{m}$   |
|               | Cyclopentan (5,2 Gew.-%) | 50 kg/m <sup>3</sup>  | 802 $\pm$ 337 $\mu\text{m}$ |
| M 3113 mit KV | n-Pentan (3,1 Gew.-%)    | 120 kg/m <sup>3</sup> | 170 $\pm$ 100 $\mu\text{m}$ |
|               | Cyclopentan (5,4 Gew.-%) | 50 kg/m <sup>3</sup>  | 886 $\pm$ 313 $\mu\text{m}$ |

Zusammenfassend wurde in diesem Unterkapitel die Herstellung von expandierbaren PC-Partikeln mit n-Pentan und Cyclopentan als Treibmitteln betrachtet. Die beiden alkanen Treibmittel sind unterschiedlich gut geeignet für das Verschäumen von Polycarbonat. Cyclopentan hat eine höhere Löslichkeitsgrenze um die 7 - 8 Gew.-% als n-Pentan mit 4 - 5 Gew.-%. Daraus resultiert eine deutlich höhere Dichtereduktion von 96 % mit Cyclopentan im Vergleich zu n-Pentan mit rund 86 %. Die niedrigsten mit Cyclopentan als Treibmittel erreichten Schaumdichten von 50 - 60 kg/m<sup>3</sup> erfordern einen gelösten Treibmittelgehalt von über 5 Gew.-% in PC. Damit sind lange Expansionszeiten bis zu 4 Minuten bei hohen Temperaturen von 160 °C verbunden. Weiter hat die expandierbare PC-Formulierung mit Cyclopentan ein breiteres Verarbeitungsfenster von 140 - 170 °C, während PC mit n-Pentan bei hohen Temperaturen kollabiert.

Bei niedrigen Verarbeitungstemperaturen unter 150 °C lassen sich expandierbare Partikel mit einem Cyclopentangehalt weniger als 4 Gew.-% Cyclopentan unzureichend verarbeiten. Im Vergleich dazu werden mit n-Pentan als Treibmittel bei gleicher Konzentration bereits Dichten von 400 kg/m<sup>3</sup> erreicht. Mit einem Treibmittelgehalt am Löslichkeitslimit sind mit n-Pentan Schaumdichten von 170 kg/m<sup>3</sup> mit einer sehr feinen Zellstruktur ( $64 \pm 27 \mu\text{m}$ ) möglich. Cyclopentan als Treibgas für reines PC ermöglicht Dichten von 50 kg/m<sup>3</sup> mit einer sehr groben Schaummorphologie ( $802 \pm 337 \mu\text{m}$ ). Diese Schaumpartikel niedriger Dichte eignen sich nicht für die Formteilherstellung, da sie bei der Formteilherstellung kollabieren.

Für das Kettenverlängerer-modifizierte Polycarbonat konnten vergleichbare Zusammenhänge zwischen Treibmittelgehalt, Temperatur und Schaumdichte erarbeitet werden wie für das reine Polycarbonat. Die chemische Modifikation von PC bewirkt eine weitere Dichtereduktion für n-Pentan Systeme um knapp 50 kg/m<sup>3</sup> auf Schaumdichten von 120 kg/m<sup>3</sup>. Durch die Erhöhung der Schmelzfestigkeit expandieren die Partikel gleichmäßiger und kollabieren nicht bei höheren Verarbeitungstemperaturen. Die Modifikation von PC mit einem KV hat in Verbindung mit Cyclopentan als Treibmittel keinen Einfluss. Die Dichtereduktion, das entsprechende Verarbeitungsfenster der Partikel sowie die Schaummorphologie sind vergleichbar.

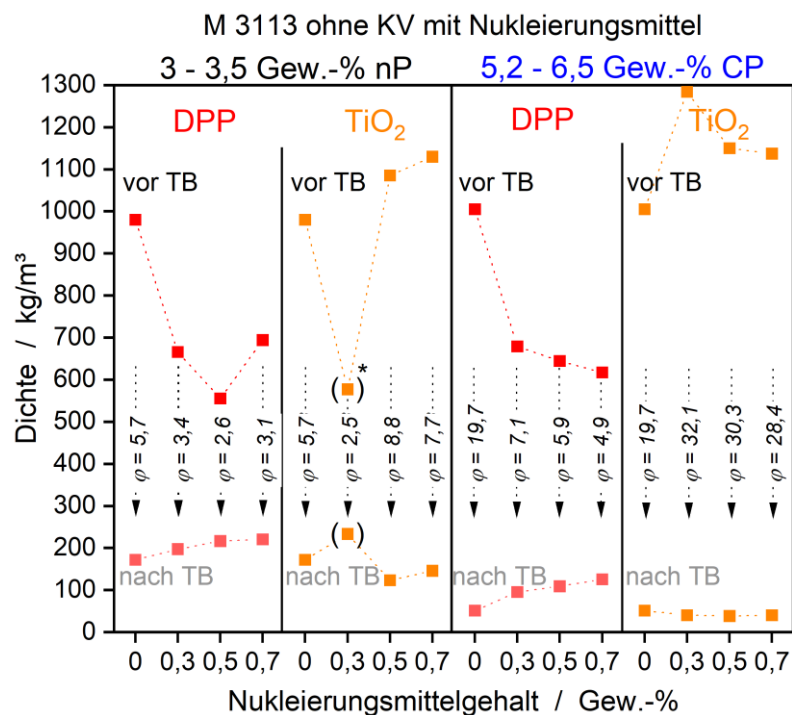
### **6.3.2.2. Einfluss von Schaumzellnukleierung auf Prozess, Morphologie und Dichten**

Wie oben gezeigt, haben mit Cyclopentan hergestellte Schaumpartikel mit und ohne KV die Zieldichte erreicht, weisen aber eine viel zu grobe Zellmorphologie auf. Nachfolgend wird daher versucht durch Nukleierungsmittel die Zellmorphologie zu verfeinern und zu homogenisieren. Die Schaummorphologie der Partikel hat einen direkten Einfluss auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften des Formteils. Um beste thermische und mechanische

Eigenschaften zu gewährleisten, werden möglichst kleine Zelldurchmesser bei einer hohen Zelldichte

angestrebt [52]. Nukleierungsmittel (NA) werden als Additive bei der Schaumherstellung eingesetzt, um mehr Zellkeime im Schaum durch eine energetisch günstigere heterogene Nukleierung zu bewirken. Ein weiterer Vorteil wäre, dass die Schaumnukleierung zu einer höheren Expansion bei einem niedrigeren Treibmittelgehalt oder niedriger Verarbeitungstemperatur führen könnte. Für die Untersuchung der Auswirkungen einer Zellnukleierung in reinen und KV-modifizierten expandierbaren PC-Partikel wurden als Nukleierungsmittel Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) und ein organisches Farbpigment auf Diketopyrrolopyrrol-Basis (DPP) mit einer Konzentration von 0,3 / 0,5 und 0,7 Gew.-% evaluiert. Eine Agglomeratbildung tritt aufgrund der langen Verweilzeit und Einmischen durch eine Doppelschnecke und Einschnecke kaum auf. Die Zugabe von NA führt zu einer vorzeitigen VorexpanSION bei der Partikelherstellung (Reduktion der Ausgangsdichte im UWG-Prozess) und wird durch die energetisch einfachere Zellkeimbildung bedingt. Die hohe Dichte der Additive von  $4100 \text{ kg/m}^3$  ( $\text{TiO}_2$ ) bzw.  $1600 \text{ kg/m}^3$  (DPP) erhöht die Ausgangsdichte nicht expandierter Partikel mit steigendem NA-Gehalt.

Zuerst wird die maximale Dichtereduktion mit n-Pentan und Cyclopentan am Löslichkeitslimit in Polycarbonat **ohne KV** bei unterschiedlichen NA-Konzentrationen in Abb. 54 betrachtet.



**Abb. 54:** Erzielte maximale Dichtereduktion und Expansionsverhältnis  $\phi$  von M 3113 ohne KV mit n-Pentan / Cyclopentan und  $\text{TiO}_2$  / DPP vor und nach der Temperaturbehandlung (TB).

\*kollabierte Partikel. ( ) hohle Partikel.

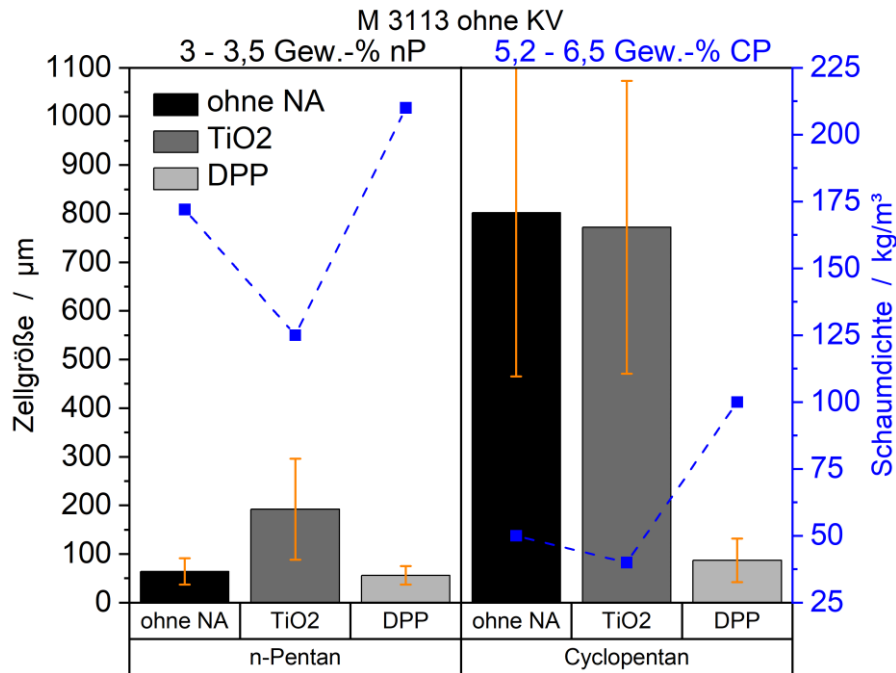
In einer reinen Polycarbonatmatrix haben die beiden Nukleierungsmittel einen unterschiedlichen Einfluss auf die Ausgangsdichte und die Schaumdichte. DPP bewirkt schon bei geringer Konzentration eine Vorexpanktion der kompakten Partikel bereits bei der Herstellung während der Unter-Wasser-Granulierung, während die Partikel mit  $\text{TiO}_2$  kompakt bleiben. Dieser Effekt tritt sowohl mit n-Pentan als auch mit Cyclopentan auf und wirkt sich auf das Expansionsverhältnis aus (Abb. 54). Mit n-Pentan als Treibmittel in Verbindung mit Titandioxid kann die Schaumdichte von  $172 \text{ kg/m}^3$  auf  $110 \text{ kg/m}^3$  reduziert werden. Mit Cyclopentan als Treibmittel bleiben die Schaumdichten unverändert im Bereich von  $50 \text{ kg/m}^3$ .

Im Vergleich zu Titandioxid steigt die Dichte in reinem PC mit DPP als Nukleierungsmittel in Verbindung mit n-Pentan auf  $210 \text{ kg/m}^3$  und in Verbindung mit Cyclopentan als Treibmittel auf Dichten von  $100 \text{ kg/m}^3$ . Die höheren Dichtewerte sind in beiden Fällen auf die Nukleierung mit DPP zurückzuführen und werden von kleineren Zelldurchmessern und einer feineren Zellgrößenverteilung begleitet. Die geringere Teilchengröße von DPP mit  $120 \text{ nm}$  im Vergleich zu  $\text{TiO}_2$  mit  $280 \text{ nm}$  erklärt die beobachtete höhere Nukleierungsdichte bei mit DPP hergestellten Schaumpartikeln. DPP ist als Pigment inkompatibel mit PC und bedingt dadurch eine weitere Erhöhung der Nukleierungseffizienz.  $\text{TiO}_2$  hingegen ist relativ kompatibel mit der PC-Matrix, sodass die heterogene Nukleierung geringer ausfällt. [92] Für beide Nukleierungsmittel gilt, dass die Erhöhung der Additivkonzentration von  $0,3$  bis  $0,7 \text{ Gew.-%}$  keinen weiteren Einfluss auf die Dichte der PC-Schaumpartikel hat. Die niedrigsten Schaumdichten werden mit der kleinsten NA-Konzentration von  $0,3 \text{ Gew.-%}$  erreicht (Abb. 54).

Überraschend ist aus Abb. 55 erkennbar, dass nur mit Cyclopentan in Verbindung mit DPP als Nukleierungsmittel feine Schäume bei geringer Dichte erzielt werden können. Werden die Systeme mit n-Pentan betrachtet (Abb. 55 links), führt keines der beiden Nukleierungsmittel zu einer signifikant feineren Zellmorphologie im Vergleich zum unadditivierten PC mit einem Zelldurchmesser von  $64 \pm 27 \mu\text{m}$ . Im Falle von Titandioxid wird eine niedrigere Schaumdichte von rund  $125 \text{ kg/m}^3$  auf Kosten der Schaummorphologie ( $192 \pm 104 \mu\text{m}$ ) erreicht. Mit DPP als Nukleierungsmittel sind kleinere Zelldurchmesser von  $56 \pm 19 \mu\text{m}$  möglich, allerdings bei höherer Dichte von  $210 \text{ kg/m}^3$ .

Werden die Systeme mit Cyclopentan als Treibmittel verglichen, (Abb. 55 rechts) fällt zunächst auf, dass das reine PC-System sehr große Zelldurchmesser (grobes Zellbild) bei geringer Dichte hat. Titandioxid beeinflusst die Zellmorphologie nicht, verringert aber die Dichte auf  $40 \text{ kg/m}^3$ . Nur DPP als Nukleierungsmittel führt zu einer feinen Zellstruktur mit einem mittleren Zelldurchmesser von  $87 \pm 45 \mu\text{m}$  auf Kosten der Schaumdichte, welche mit  $100 \text{ kg/m}^3$  aber noch im Zielbereich der Arbeit liegt.

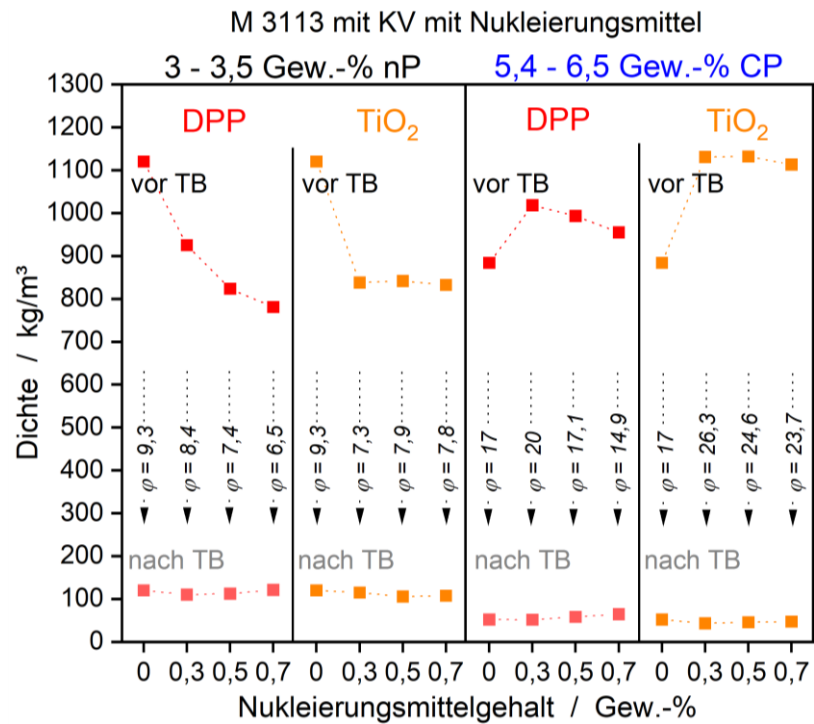




**Abb. 55:** Die Zellgröße in EPC bei niedrigster erzielter Dichte durch 0,3 Gew.-% NA in M 3113 ohne KV mit n-Pentan und Cyclopentan.

Nachfolgend wird die maximale Dichtereduktion mit n-Pentan und Cyclopentan am Löslichkeitslimit in Polycarbonat **mit KV** bei unterschiedlichen NA-Konzentrationen (Abb. 56) betrachtet. Grundsätzlich fällt auf, dass die Konzentration des Nukleierungsmittels bei gleichem Treibmittel keinen signifikanten Einfluss auf die Schaumdichte hat. Diese liegt immer im Bereich der Zieldichte  $< 120 \text{ kg/m}^3$ . Die Ausgangsdichte der Partikel vor dem Schäumen wird durch eine Vorexpanansion bei der Herstellung in der UWG mit steigendem NA-Gehalt beeinflusst (Abb. 56), hat aber keine Auswirkung auf die Dichte der geschäumten Partikel. Die Schaumdichten von modifizierten PC mit n-Pentan können durch Zugabe von  $\text{TiO}_2$  von  $120 \text{ kg/m}^3$  auf  $110 \text{ kg/m}^3$  und in PC mit Cyclopentan von  $50 \text{ kg/m}^3$  auf  $45 \text{ kg/m}^3$  verbessert werden. Die Verwendung von DPP resultiert in niedrigeren Dichten von  $110 \text{ kg/m}^3$  für n-Pentan und vergleichbaren Dichten von  $50 \text{ kg/m}^3$  in Schäumen mit Cyclopentan.

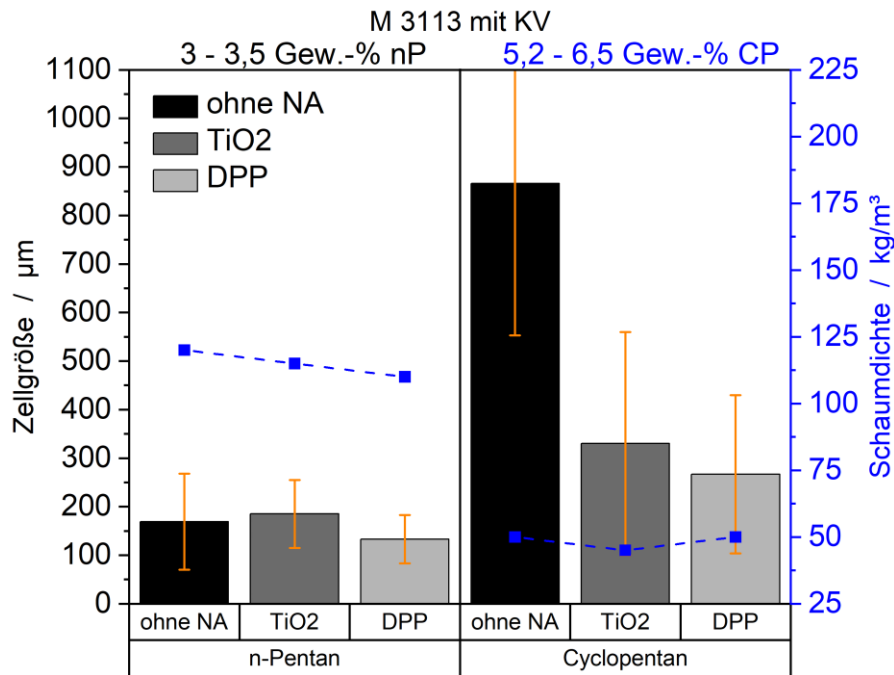
Bei Betrachtung des Einflusses der Nukleierungsmittel-Konzentration auf die Morphologie in expandierbaren PC-Schäumen (Abb. 54 und Abb. 56) konnte festgestellt werden, dass weder für  $\text{TiO}_2$  noch für DPP eine signifikante Korrelation zwischen dem Nukleierungsmittel-Gehalt und Schaummorphologie, Dichte oder Prozessparameter besteht. Bereits eine Konzentration von 0,3 Gew.-% reicht aus, um eine Verbesserung der Dichte und Morphologie zu erreichen. Eine weitere Erhöhung der Additivmenge hat unter Berücksichtigung der Standardabweichung keine signifikante Auswirkung auf die Schaumdichten sowie das Zellbild. Die einzelnen REM-Aufnahmen der besten Systeme sind im Anhang in Tab. 24.



**Abb. 56:** Erzielte maximale Dichtereduktion und Expansionsverhältnis  $\varphi$  von KV-mod. M 3113 mit n-Pentan / PC und TiO<sub>2</sub>/ DPP.

Eine wichtige Erkenntnis aus Abb. 57 ist, dass die KV-modifizierten Systeme mit n-Pentan und Cyclopentan vergleichbare oder niedrigere Schaumdichten ermöglichen, jedoch verschlechtert sich dabei die Schaummorphologie um ein Vielfaches. Werden die **KV-modifizierten** Systeme mit n-Pentan betrachtet (Abb. 57 links), führen weder die Modifizierung von PC mit KV noch die beiden Nukleierungsmittel zu einer feineren Zellmorphologie im Vergleich zum unadditiven PC mit KV ( $64 \pm 27 \mu\text{m}$ ). Mit Titandioxid wird eine niedrigere Schaumdichte von rund  $110 \text{ kg/m}^3$  auf Kosten der Schaummorphologie ( $185 \pm 70 \mu\text{m}$ ) erreicht. Durch den Einsatz von DPP als Nukleierungsmittel werden kleinere Zelldurchmesser von  $133 \pm 50 \mu\text{m}$  im Vergleich zum unadditiven PC mit KV bei zusätzlicher Verringerung der Schaumdichte auf  $110 \text{ kg/m}^3$  erreicht.

Werden die Systeme mit Cyclopentan als Treibmittel verglichen (Abb. 57 rechts) fällt auf, dass die Nukleierung des KV-modifizierten PC das grobe Zellbild deutlich verfeinert. Generell ist aber die Zellnukleierung mit TiO<sub>2</sub> bei einem Zelldurchmesser von  $330 \pm 230 \mu\text{m}$  und mit DPP bei einem Zelldurchmesser von  $267 \pm 163 \mu\text{m}$  bei Schaumdichten um  $50 \text{ kg/m}^3$  unzureichend. Daraus kann die klare Erkenntnis gewonnen werden, dass Cyclopentan als Treibmittel bei KV-modifizierten Polycarbonaten zu keiner Verbesserung führt. Die resultierenden Dichten und Zellstrukturen sind tendenziell schlechter als in der unmodifizierten PC-Matrix. Die zugrunde liegende Phänomenologie der Additive ist identisch mit dem nicht modifizierten PC.



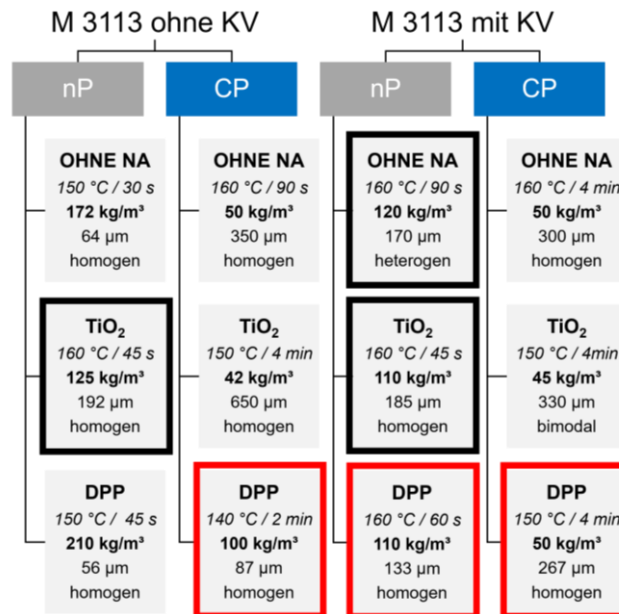
**Abb. 57:** Die Zellgröße in EPC bei niedrigster erzielter Dichte durch 0,3 Gew.-% NA in KV-mod. M 3113 mit n-Pentan und Cyclopentan.

Zusammenfassend wurde in diesem Unterkapitel der Einfluss von Nukleierungsmittel TiO<sub>2</sub> und DPP auf die Morphologie von reinen und KV-modifizierten expandierbaren PC-Partikelschäumen, hergestellt mit n-Pentan und Cyclopentan als Treibmittel, betrachtet. Die Additivierung von Treibmittel-beladenen unmodifizierten PC-Partikeln mit TiO<sub>2</sub> führt zu einer Verbesserung der Schaumdichte, aber zu einer deutlichen Verschlechterung der Schaummorphologie (n-Pentan: 125  $\text{kg}/\text{m}^3$  mit  $192 \pm 104 \mu\text{m}$ ; Cyclopentan: 40  $\text{kg}/\text{m}^3$  mit  $772 \pm 301 \mu\text{m}$ ). DPP hat durch die kleineren Teilchengröße und niedrige Eigendichte ( $1600 \text{ kg}/\text{m}^3$ ) eine höhere Nukleierungseffizienz als Titandioxid ( $4100 \text{ kg}/\text{m}^3$ ). Das ermöglicht eine deutlich feinere Zellmorphologie ( $56 \pm 19 \mu\text{m}$ ) in mit n-Pentan geschäumten PC-Systemen ohne KV auf Kosten einer höheren Schaumpartikeldichte von  $210 \text{ kg}/\text{m}^3$ . In PC-Systemen mit Cyclopentan ist das Nukleierungsverhalten der Schaumzellen dem mit DPP ähnlich und führt zu Dichten von  $100 \text{ kg}/\text{m}^3$  bei einem Zelldurchmesser von  $87 \pm 45 \mu\text{m}$ .

Die Schaumpartikeldichten von KV-modifizierten PC-Systemen mit n-Pentan können durch Zugabe von TiO<sub>2</sub> von 120 auf rund  $110 \text{ kg}/\text{m}^3$  reduziert werden bei einer gleichbleibend groben Zellmorphologie ( $185 \pm 70 \mu\text{m}$ ). Die Verwendung von DPP führt ebenfalls zu niedrigeren Dichten ( $110 \text{ kg}/\text{m}^3$ ), aber einer leicht verfeinerten Zellmorphologie ( $133 \pm 50 \mu\text{m}$ ). In KV-modifizierten PC-Systemen mit Cyclopentan geschäumt ist die Zellnukleierung mit TiO<sub>2</sub> und mit DPP unzureichend. Die Modifizierung von PC mit dem KV hat keinen positiven Einfluss auf die erzielten Schaumpartikeldichten und Zellstrukturen der PC-Systeme mit Cyclopentan.

### 6.3.2.3. Vergleichende Bewertung in einem Netzdiagramm

Für einen direkten Vergleich sind in Abb. 58 die Verarbeitungsbedingungen, die Schaumdichten, Zelldurchmesser, sowie eine qualitative Kurzbeschreibung für die besten expandierbaren PC-Partikelschäume zusammengefasst. EPC-Schaumpartikel mit einer Dichte von  $< 120 \text{ kg/m}^3$  mit guter Schaumstruktur (Zellgrößen  $< 200 \text{ }\mu\text{m}$ ) sind schwarz gekennzeichnet. Die besten Systeme in Bezug auf Zellgröße, niedrigste Schaumdichte und Energieeffizienz sind rot markiert.

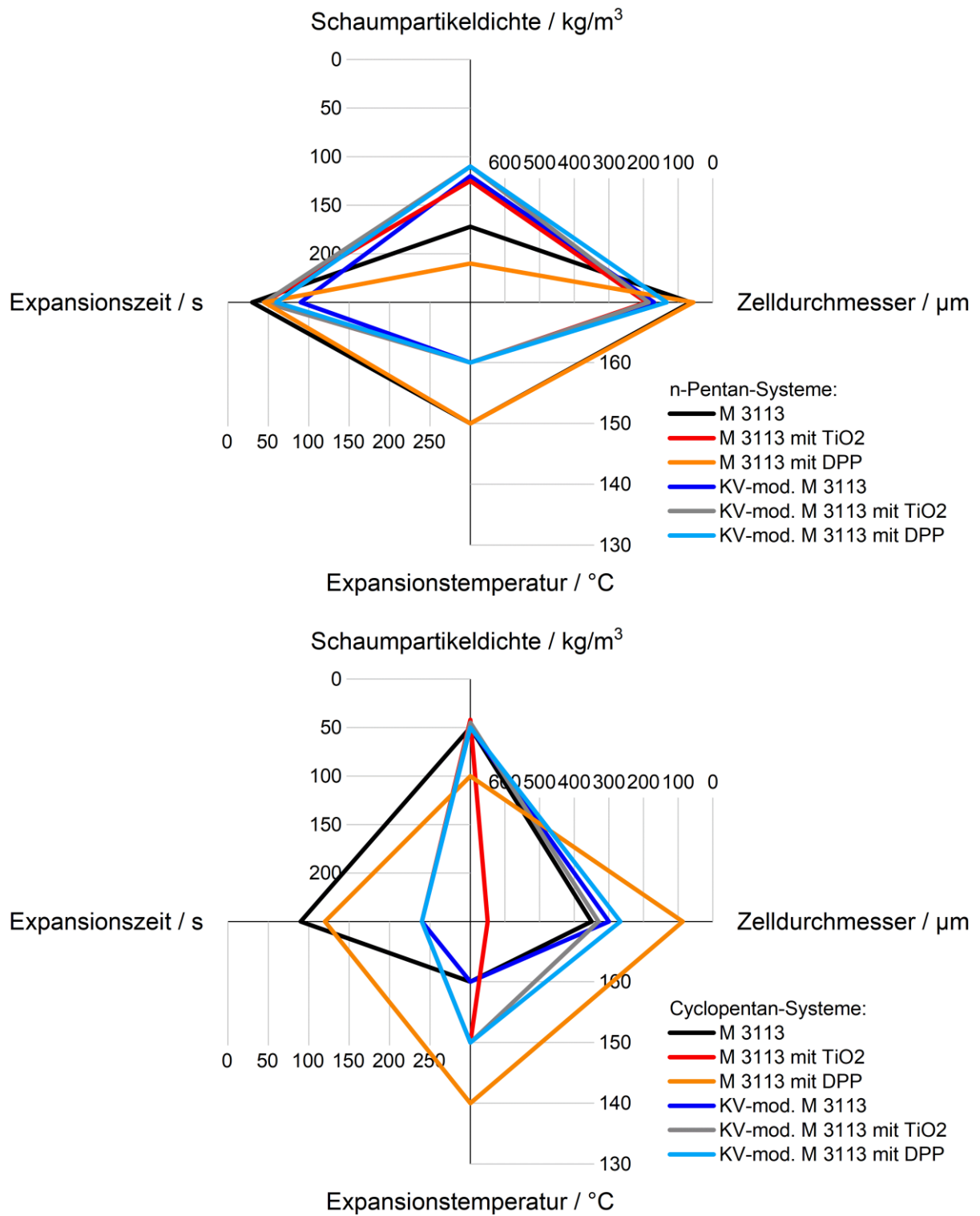


**Abb. 58:** Vergleich bester expandierbarer PC-Formulierungen bei niedrigster erzielter Dichte.

Für eine bessere Bewertung der optimalen Systeme werden diese in Abb. 59 als Netzdiagramm gegenübergestellt. Bei dieser Betrachtung werden die Schaumdichten, die Zelldurchmesser sowie die Expansionszeit und -temperatur berücksichtigt.

Beim Vergleich der n-Pentan-Systeme zeigt es sich, dass das reine PC mit n-Pentan insgesamt (gemittelt über alle Schlüsselkriterien) die beste Performance zeigt. Die chemische Modifizierung mit KV ermöglicht niedrigere Dichten auf Kosten von höheren Expansionstemperaturen und -zeiten. Die Additivierung der n-Pentan Systeme hat den größten Einfluss auf die Expansionszeit sowie den Zelldurchmesser der hergestellten Schaumpartikel.

Bei Betrachtung der Cyclopentan-Systeme wird deutlich, dass lediglich das unmodifizierte PC additiviert mit DPP die Herstellung ausgewogener Schaumpartikel mit guten Kennwerten ermöglicht. Eine Modifizierung von Polycarbonat mit dem KV führt zu einer deutlichen Verschlechterung der Expansionstemperaturen und -zeiten. Eine Additivierung der KV-modifizierten Systeme mit Cyclopentan hingegen verbessert lediglich die Schaumpartikelmorphologie und die Expansionstemperatur.



**Abb. 59:** Bewertung der besten expandierbaren reinen, KV-modifizierten sowie additivierten PC-Systeme mit n-Pentan und Cyclopentan.

### 6.3.3. Zusammenfassung

Das Kapitel 6.3 beschreibt die Entwicklung der Formulierung und des Schaumprozesses zur Herstellung von expandierbaren Polycarbonat-Partikeln (Mikrogranulat). Dazu wird die Herstellung auf einer Tandemextrusionsanlage und das Vorschäumen in einem Konvektionsofen von reinen und KV-modifizierten expandierbaren PC-Partikeln mit n-Pentan und Cyclopentan verglichen. Zusätzlich wird das Sorptionsverhalten der beiden alkanen Treibmittel im Mikrogranulat betrachtet. Ebenfalls wird der Weichmacher-Effekt auf die thermischen Eigenschaften der Mikrogranulate quantifiziert und eine entsprechende Verarbeitung der Partikel zu Schaumpartikeln etabliert. Abschließend wird der Einfluss der Additivierung auf die Morphologie der Schaupartikel diskutiert.

Experimente zeigen für n-Pentan eine maximale Löslichkeit bei der Herstellung Treibmittelbeladener Mikrogranulate in der UWG von ~3,4 Gew.-%. Eine höhere Treibmittelkonzentration führt zu einer nicht unterdrückbaren Vorexpanion bei der Partikelherstellung. Aus dem Sorptionsverlauf von n-Pentan in PC lässt sich ein Absorptionslimit bei 4 - 5 Gew.-% ableiten. Die Löslichkeit von Cyclopentan in der PC-Matrix ist deutlich höher, erreicht eine maximale gelöste Treibmittelmenge von rund 6,7 Gew.-% Cyclopentan und deutet anhand des Sorptionsverlaufes auf ein Absorptionslimit bei 7 - 8 Gew.-% hin. Die höhere Löslichkeit von Cyclopentan wird durch die unterschiedlichen Atomanordnung der beiden Pentan-Derivate und der daraus resultierenden Affinität zu zyklischen oder azyklischen Polymeren begründet. Die chemische Struktur von Polycarbonat auf Bisphenol A-Basis beinhaltet aromatische Strukturen, die untereinander eine „Stacking“-Wechselwirkungsenergie von - 2,73 bis - 2,84 kcal/mol aufweisen. Zyklische Alkane besitzen mehrere aus der Ebene ragende Wasserstoffatome mit einer positiven Partialladung. Diese wechselwirken mit den negativen  $\pi$ -Elektronenwolken des Benzolringes. Die Bindungsenergie dieser CH- $\pi$ -Wechselwirkung ist mit - 3,27 kcal/mol (für Cyclohexan) deutlich höher als die Wechselwirkung der Benzolringe oder zyklischen Alkane (- 2,62 kcal/mol für Cyclohexan) untereinander. Daraus kann die höhere Affinität von Cyclopentan in PC abgeleitet werden so wie die Anlagerung der zyklischen Gasmoleküle im Polymer. Das energetisch günstige „Stacking“ führt zu einer Konzentration von Cyclopentan an den Benzolringen in der Polymerkette und einer Agglomeration zwischen den aromatischen Ringen des Polycarbonats. [86,87] Das lineare n-Pentan hat strukturebedingt eine höhere Affinität zu azyklischen Polymeren. Eine Untersuchung dieser Affinität in der Literatur zeigt, dass 3 Gew.-% n-Pentan bei einer Temperatur von 195 °C in Polypropylen bei einem Druck von knapp 7 bar, in Polyethylen bei 16 bar und in Polystyrol bei 20 bar vollständig gelöst werden. Die betrachteten

Polymere sind strukturverwandt und unterscheiden sich lediglich in der Seitenkette der Wiederholungseinheit [88].

Weiterhin konnte in diesem Kapitel der Einfluss gelöster alkaner Treibmittel n-Pentan und Cyclopentan auf die thermischen Eigenschaften und die daraus abgeleiteten Verarbeitungseigenschaften in reinem und KV-modifizierten Polycarbonat quantifiziert werden. Das KV-modifizierte PC hat einen Glasübergang von 139 °C und verhält sich ähnlich wie reines PC. Der  $T_g$  wird bei einer maximalen n-Pentan Konzentration auf 101 °C reduziert, bei einer maximalen Cyclopentan Konzentration auf 86 °C. Schlussfolgernd wurde verdeutlicht, dass der Molekulargewichtsaufbau und eine verzweigte Struktur des Polycarbonats die Löslichkeit von alkanen Treibmitteln nicht signifikant beeinflussen.

Basierend auf den bisherigen Erkenntnissen wurde die Herstellung von expandierbaren PC-Partikeln mit n-Pentan und Cyclopentan als Treibmitteln evaluiert. Die beiden alkane Treibmittel sind unterschiedlich gut geeignet für das Verschäumen von Polycarbonat. Cyclopentan hat eine höhere Löslichkeitsgrenze als n-Pentan. Der höhere Treibmittelanteil im Polymer bei Cyclopentan führt zu einer deutlich höheren Dichtereduktion (96 %) im Vergleich zu n-Pentan (rund 86 %). Mit einem Treibmittelgehalt am Löslichkeitslimit sind mit n-Pentan lediglich Schaumdichten von 170 kg/m<sup>3</sup> mit einer sehr feinen Zellstruktur ( $64 \pm 27 \mu\text{m}$ ) möglich. Cyclopentan als Treibmittel für reines Polycarbonat ermöglicht Dichten von 50 kg/m<sup>3</sup> mit einer sehr groben Schaummorphologie ( $802 \pm 337 \mu\text{m}$ ). Diese Schaumpartikel niedriger Dichte eignen sich nicht für die Formteilherstellung, da sie bei der Formteilherstellung kollabieren.

Für das KV-modifizierte Polycarbonat konnten ähnliche Zusammenhänge zwischen Treibmittelgehalt, Temperatur und Schaumdichte erarbeitet werden wie für das reine Polycarbonat. Die chemische Modifikation von PC bewirkt eine weitere Dichtereduktion für n-Pentan Systeme auf Schaumdichten von 120 kg/m<sup>3</sup>. Durch die Erhöhung der Schmelzefestigkeit expandieren die Partikel gleichmäßiger und kollabieren nicht bei höheren Verarbeitungstemperaturen wie das unmodifizierte PC mit n-Pentan. Die Modifikation von PC mit einem KV hat in Verbindung mit Cyclopentan als Treibmittel keinen weiteren Einfluss. Die Dichtereduktion, das Verarbeitungsfenster der Partikel sowie die Schaummorphologie bleiben vergleichbar.

Zur Verbesserung der Schaummorphologie wurde der Einfluss von Nukleierungsmittel TiO<sub>2</sub> und DPP auf die Morphologie von reinen und KV-modifizierten expandierbaren PC-Partikelschäumen, hergestellt mit n-Pentan und Cyclopentan als Treibmittel, betrachtet. Titandioxid eignet sich weniger für die Schaumzellnukleierung. Bei gravimetrischer Dosierung ist die Anzahl der dosierten Partikel durch die hohe Eigendichte (4100 kg/m<sup>3</sup>) gering. Die Additivpartikel sind vom Durchmesser sehr groß. Die Additivierung von Treibmittel-beladenen

unmodifizierten PC-Partikeln mit  $\text{TiO}_2$  führt zu einer Verbesserung der Schaumdichte, aber zu einer deutlichen Verschlechterung der Schaummorphologie. DPP hat im Mittel feinere Partikel, eine niedrige Eigendichte ( $1600 \text{ kg/m}^3$ ) und damit eine höhere Nukleierungseffizienz als Titan-dioxid. Das ermöglicht eine deutlich feinere Zellmorphologie ( $56 \pm 19 \mu\text{m}$ ) in mit n-Pentan geschäumten PC-Systemen ohne KV auf Kosten einer höheren Schaumpartikeldichte von  $210 \text{ kg/m}^3$ . In PC-Systemen mit Cyclopentan wird ein ähnlicher Trend der Schaumzellnukleierung mit DPP beobachtet und führt zu Dichten von  $100 \text{ kg/m}^3$  bei einem Zelldurchmesser von  $87 \pm 45 \mu\text{m}$ .

Die Schaumpartikeldichten von KV-modifizierten PC-Systemen mit n-Pentan können durch Zugabe von  $\text{TiO}_2$  geringfügig auf rund  $110 \text{ kg/m}^3$  reduziert werden bei einer gleichbleibenden Zellmorphologie. Die Verwendung von DPP resultiert ebenfalls in niedrigeren Dichten von  $110 \text{ kg/m}^3$  und einer leicht verbesserten Zellmorphologie. In KV-modifizierten PC-Systemen mit Cyclopentan ist die Zellnukleierung mit  $\text{TiO}_2$  und mit DPP unzureichend. Die Modifizierung von PC mit dem KV hat keinen positiven Einfluss auf die erzielten Schaumdichten und Zellstrukturen der PC-Systeme mit Cyclopentan. Höhere Konzentrationen der NA haben keinen signifikanten Einfluss auf die Schaumpartikeldichten, deren Zellmorphologie oder die Verarbeitung des EPC-Mikrogranulats.



## 7. Zusammenfassung und Ausblick

### 7.1. Zusammenfassung

Polycarbonat ist ein wichtiger thermoplastischer Konstruktionswerkstoff mit hervorragenden Eigenschaften (Mechanik, Dauergebrauchstemperatur und Brandverhalten). Ein Transfer des vorteilhaften Eigenschaftsprofils von PC (z.B. Flammhemmung und hohe Dauergebrauchstemperatur) auf Partikelschäume kann ein ausgewogenes Material mit einem sehr breiten Einsatzspektrum ermöglichen. Partikelschäume aus Standard-Kunststoffen, wie EPS oder EPP sind in ihrem Anwendungsfenster auf eine Einsatztemperatur von ca. 80 - 90 °C begrenzt. Zusätzlich ist die Auswahl auf dem Markt an Polymerschäumen für höhere Einsatztemperaturen, insbesondere für technische Anwendungen, gering. Auch Partikelschäume auf PC-Basis sind bisher durch erschwerte und komplexe Prozessführung weder in der Literatur noch in der Industrie realisiert worden. Das übergeordnete Ziel dieser wissenschaftlichen Untersuchung war somit die Erarbeitung der Grundlagen- und Prozessverständnis für die Entwicklung eines neuen expandierten und expandierbaren Partikelschaumes auf Polycarbonat-Basis.

Wie in der Literatur beschrieben, lässt sich PC in seiner unmodifizierten Reinform aufgrund der geringen Schmelzfestigkeit bei den notwendigen Prozesstemperaturen und seinem geringen Molekulargewicht von rund 31.000 *g/mol* nur mangelhaft schäumen. Für ein stabiles Zellwachstum muss ein geeigneter Polycarbonat-Typ vor allem eine hohe Schmelzfestigkeit und Schmelzdehnbarkeit besitzen, um die biaxialen Dehnungen der Zellwände und Zellstege beim Schäumen zu ermöglichen. Die hohe Schmelzfestigkeit in Kombination mit einer hohen Dehnviskosität hilft Zellkollaps und Zellkoaleszenz zu vermeiden. Die Grundviskosität von Polycarbonat wird durch das Molekulargewicht bestimmt. Dieses ist bei reinem PC zu gering für eine kontinuierliche Partikelschaumherstellung.

Abgeleitet aus dieser Problemstellung wird im **ersten Teilziel** schwerpunktmäßig der Einfluss des Molekulargewichts und der Kettentopologie von Polycarbonat auf die Schäumbarkeit untersucht. Das Ziel war dabei den Aufbauprozess zu verstehen, um die Formulierung sowie den Herstellungsprozess für EPC zu optimieren. Betrachtet wurden die Molekulargewichte sowie die Verzweigungs- und Vernetzungsstruktur von modifiziertem PC in Abhängigkeit von der Prozesstemperatur, der KV-Konzentration und der Anwesenheit eines Treibmittels mittels GPC-Analysen. Diese Erkenntnisse wurden durch dehnreologische Experimente verifiziert.

Wichtigste Erkenntnis bei der Betrachtung der Molekulargewichte von modifiziertem Polycarbonat in Abhängigkeit der Kettenverlängerer-Konzentration ist, dass die Reaktion von PC mit

dem KV eine Funktion von Temperatur und Zeit im Extruder ist. Die Aufbaureaktion ist begleitet von einem Viskositätsanstieg der Polymerschmelze, welcher gleichzeitig durch Zerschneidung eines hochviskosen, stark verzweigten Anteils der Molekülketten im Extruder begrenzt wird. Bei einer Verweilzeit von ~10 Minuten wurde eine optimale KV-Konzentration von 0,7 Gew.-% und eine optimale Verarbeitungstemperatur bei 280 °C (Zylindertemperatur, Schmelzetemperatur bei 290 °C) identifiziert. Dieses Verarbeitungsfenster ermöglicht ein maximales Molekulargewicht (GPC) von ~ 80.000 g/mol. Bei zu hohen Molekulargewichten wird die stark viskose Schmelze durch die Extruderschnecken und die Zahnradpumpe mechanisch zerschert. Eine höhere KV-Konzentration bzw. höhere Verarbeitungstemperatur beschleunigt im Prinzip die Aufbaureaktion, resultiert jedoch in geringeren, mittleren Molekulargewichten.

Der Zusatz von CO<sub>2</sub> im Prozess beeinflusst die chemische Aufbaureaktion. Das Treibmittel wirkt als Weichmacher und senkt die Viskosität der Schmelze ab (größeres freies Volumen zwischen den Polymerketten). Das ermöglicht den Grenzwert der Schmelzeviskosität, bevor mechanische Degradation dominiert, auf knapp 85.000 g/mol zu erhöhen. Folglich ermöglicht eine Inline-Modifizierung im Partikelschaumprozess höhere Molgewichte in Gegenwart von Treibmittel als die analoge Herstellung von kompakten modifizierten Masterbatch.

Das oben beschriebene Optimum ist die Grundlage zur Herstellung von EPC, da nur so eine ausreichende Schmelzefestigkeit zum Schäumen gegeben ist. Die beiden gegenläufigen Prozesse, Aufbaureaktion durch reaktive Extrusion und mechanischer Abbau im Extruder durch zu hohen Viskositätsanstieg (Verzweigung, dann Vernetzung), konnten durch eine Korrelation zwischen der GPC-Analyse und dehn rheologischer Experimente validiert werden. Die GPC beschreibt allein den MW-Aufbau unabhängig von der Topologie des Makromoleküls. Ergänzend reagieren die UXF-Experimente sehr empfindlich auf die Topologie des Makromoleküls. Beide Methoden zusammen ermöglichen die KV-Modifizierung von PC nachzuvollziehen.

Im **zweiten Teilziel** dieser Dissertation wurde schwerpunktmäßig der kontinuierliche Herstellungsprozess für EPC mit einer standardisierten Unter-Wasser-Granulierung und einer neuartigen Unter-Luft-Granulierung betrachtet. Weiter wurden die hergestellten EPC-Partikel durch wasserdampfbasiertes Diffusionsschweißen bei einem Dampfdruck von 4 - 12 bar zu Formteilen verarbeitet und anschließend ihre thermischen und mechanischen Eigenschaften bestimmt.

Ein wichtiges Ergebnis war, dass durch die Prozessführung nach einem literaturbekanntem Partikelschaumprozess (Schmelzekühlung und wasserbasierter Granulierung) die einfachste Entwicklungsstufe für EPC ermöglichte. Mit Literatur-Vorgaben für die Prozessführung und die Zusammensetzung der Materialrezeptur wurden inkompressible EPC-Partikel mit einer hohen Dichte um die 500 kg/m<sup>3</sup> (Schüttdichte 260 - 340 g/L) realisiert. Dieser Partikelschaum ließ

sich bei 5,5 bar und einer Überfüllung von 30 bis 50 Vol.-% schlecht verschweißen. Die Formteile wiesen viele Zwickel sowie eine poröse Oberfläche auf und ließen sich händisch brechen. Mit dem neu entwickelten Schäumprozess (UWG) ist die Herstellung von Polycarbonat-Partikelschäumen mit Dichten von  $200 \text{ kg/m}^3$  möglich. Ein hoher Durchsatz von 35 kg/h, eine Temperatur von  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  in allen Anlagenkomponenten und der Zusatz eines Kettenverlängerers von 0,7 Gew.-% sind für eine erfolgreiche Umsetzung essenziell. Die EPC-Partikel erzielen bei einer Partikelgröße von 5 - 7 mm eine Schüttdichte von  $120 \text{ g/L}$  ( $200 \text{ kg/m}^3$ ) und werden bei einem hohen Dampfdruck von 10 - 13 bar und einer Überfüllung von bis zu 20 Vol.-% zu Formteilen mit Dichten von rund  $200 - 220 \text{ kg/m}^3$  verarbeitet. Die thermo-mechanischen Untersuchungen zeigen, dass EPC-Formteile gegenüber EPP-Formteilen eine deutlich verbesserte Temperatur- und Alterungsunempfindlichkeit bis zu einer Einsatztemperatur von  $135 \text{ }^\circ\text{C}$  aufweisen. Die mechanischen Eigenschaften von EPC sind bei Raumtemperatur vergleichbar mit EPP. Ein deutlicher Vorteil von EPC zeigt sich bei Temperaturen über  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  in den überlegenen Druck-, Biege, Zug- und Impacteigenschaften.

Eine weitere Optimierung der Prozessführung führt zu EPC-Partikelschäumen (vierte Entwicklungsstufe) mit einer Partikelgröße von 2,8 - 3 mm (Partikeldichte  $360 \text{ kg/m}^3$ ). Diese Entwicklungsstufe kann bei einem Verschweißdampfdruck von 4 bar (entspricht  $144 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und einer Haltezeit (Autoklavbedampfung) von 150 s zu Formteilen mit Dichten von  $200 - 220 \text{ kg/m}^3$  verarbeitet werden. Die Besonderheit dieser Partikel ist eine Nachexpansion im Werkzeug bei Temperaturen unter  $T_g$  um rund 45 % ohne weitere Treibmittel- oder Gaszusätze. Die Nachexpansion ermöglicht das Abbilden von feinen 3D-Strukturen im wasserdampfbasierten Prozess. EPC kann bei Dampfdrücken und Temperaturen einer EPP-Standardanlage („Drop-In“-Lösung) zu Formteilen mit Dichten um  $200 \text{ kg/m}^3$  verarbeitet werden.

Eine weitere Dichtereduktion von EPC ist mit dem UWG-Prozess und  $\text{CO}_2$  als Treibmittel nicht möglich. Der limitierende Faktor an der UWG ist das sofortige Erstarren der Schaumperlen bei Wasserkontakt. Eine ausreichende plastische Verformung der Polymerketten kann nur teilweise durch eine hohe Schmelztemperatur kompensiert werden. Damit konnte herausgearbeitet werden, dass der „**State of the Art**“-Prozess für die Herstellung von PC-Partikelschäumen ungeeignet ist und der limitierende Faktor im optimierten EPC-Partikelschaumverfahren die Wassertemperatur in der UWG darstellt.

Eine neuartige Unter-Luft-Granulierung (ULG) für die Herstellung von EPC wurde in dieser Arbeit erstmalig untersucht. Die ULG stellt sich als eine erfolgreiche Alternative zum wasserbasierten Herstellungsprozess (UWG) heraus. Es wurde gezeigt, dass für eine Partikelschaumherstellung aus PC im ULG-Prozess ebenfalls eine höhere Schmelztemperatur im beiden

Extrudern essenziell ist. Bei der höheren Schmelzetemperatur sind die Partikel nach der Lochplatte so heiß, dass sie nicht sofort erstarren. Das hat zur Folge, dass die Partikel langsamer gekühlt werden und niedrigere Dichten erreichen. Bei einer Partikelherstellung mit KV-modifiziertem PC mit reinem CO<sub>2</sub> tritt im Partikelkern eine Zellkoaleszenz auf, sodass diese Partikel nicht verschweißt werden können. Reiner Stickstoff eignet sich ebenfalls nicht zur Herstellung von EPC, hat aber in Kombination mit CO<sub>2</sub> einen synergistischen Effekt. Mit einer gesamten Gasmenge von 0,63 Gew.-% (0,45 CO<sub>2</sub> / 0,18 N<sub>2</sub>) kann ein PC-Partikelschaum mit geringer Schüttdichte von rund 88 g/L hergestellt und zu Formteilen mit Dichten von rund 100 kg/m<sup>3</sup> bei einem Wasserdampfdruck zwischen 4 - 5 bar bei einer Autoklavbedampfungszeit von 100 s verarbeitet werden. Beim Vergleich der thermischen und mechanischen Eigenschaften von ULG-EPC und EPP bei gleichen Bauteildichten hat EPC gleiche oder bessere mechanischen Kennwerte als EPP und performt in Summe von allen getesteten Eigenschaften um 36 % besser.

Das **dritte und letzte wissenschaftliche Teilziel** dieser Arbeit umfasst die Entwicklung einer Formulierung und eines Schaumprozesses zur Herstellung von **expandierbaren** Polycarbonat Partikeln (Mikrogranulat). Dazu wird die Herstellung auf einer Tandemextrusionsanlage und das Vorschäumen in einem Konvektionsofen von reinen und KV-modifizierten expandierbaren PC-Partikeln mit n-Pentan und Cyclopentan verglichen. Zusätzlich wird das Sorptionsverhalten der beiden alkanen Treibmittel im Mikrogranulat betrachtet. Ebenfalls wird der Weichmacher-Effekt auf die thermischen Eigenschaften der Mikrogranulate quantifiziert und eine entsprechende Verarbeitung der Partikel zu Schaumpartikeln etabliert. Abschließend wird der Einfluss der Additivierung auf die Morphologie der Schaupartikel diskutiert.

Die Ergebnisse zeigen für n-Pentan eine maximale Löslichkeit bei der Herstellung Treibmittel-beladener Mikrogranulate in der UWG von ~3,4 Gew.-%. Eine höhere Treibgaskonzentration führt zu einer nicht unterdrückbaren Vorexpanion bei der Partikelherstellung. Aus dem Sorptionsverlauf von n-Pentan in PC lässt sich ein Absorptionslimit bei 4 - 5 Gew.-% ableiten. Die Löslichkeit von Cyclopentan in der PC-Matrix ist deutlich höher, erreicht eine maximale gelöste Treibmittelmenge von rund 6,7 Gew.-% und deutet anhand des Sorptionsverlaufes auf ein Absorptionslimit bei 7 - 8 Gew.-% hin. Die höhere Löslichkeit von Cyclopentan wird durch die unterschiedlichen Atomanordnung der beiden Pentan-Derivate und der daraus resultierenden Affinität zu zyklischen oder azyklischen Polymeren begründet. Die chemische Struktur von PC auf Bisphenol A-Basis beinhaltet aromatische Strukturen, die untereinander eine „Stacking“-Wechselwirkungsenergie von - 2,73 bis - 2,84 kcal/mol aufweisen. Zyklische Alkane besitzen mehrere aus der Ebene ragende Wasserstoffatome mit einer positiven Partialladung. Diese wechselwirken mit den negativen  $\pi$ -Elektronenwolken des Benzolringes. Die Bindungsenergie

dieser CH-  $\pi$ -Wechselwirkung ist mit - 3,27 kcal/mol (für Cyclohexan) deutlich höher als die Wechselwirkung der Benzolringe oder zyklischen Alkane (- 2,62 kcal/mol für Cyclohexan) untereinander. Daraus kann die höhere Affinität von Cyclopentan in PC abgeleitet werden so wie die Anlagerung der zyklischen Gasmoleküle im Polymer. Das energetisch günstige „Stacking“ führt zu einer Konzentration von Cyclopentan an den Benzolringen in der Polymerkette und einer Agglomeration zwischen den aromatischen Ringen des Polycarbonats. [86,87] Das lineare n-Pentan hat strukturebedingt eine höhere Affinität zu azyklischen Polymeren. Eine Untersuchung dieser Affinität in der Literatur zeigt, dass 3 Gew.-% n-Pentan bei einer Temperatur von 195 °C in Polypropylen bei einem Druck von knapp 7 bar, in Polyethylen bei 16 bar und in Polystyrol bei 20 bar vollständig gelöst werden. Die betrachteten Polymere sind strukturverwandt und unterscheiden sich lediglich in der Seitenkette der Wiederholungseinheit [88].

Weiterhin konnte in diesem Kapitel der Einfluss gelöster alkaner Treibmittel n-Pentan und Cyclopentan auf die thermischen Eigenschaften und die daraus abgeleiteten Verarbeitungseigenschaften in reinem und KV-modifiziertem Polycarbonat quantifiziert werden. Das KV-modifizierte PC hat einen Glasübergang von 139 °C und verhält sich ähnlich wie reines PC. Der  $T_g$  wird bei einer maximaler n-Pentan Konzentration auf 101 °C reduziert, bei einer maximaler Cyclopentan Konzentration auf 86 °C. Schlussfolgernd wurde verdeutlicht, dass der Molekulargewichtsaufbau und eine verzweigte Struktur des Polycarbonats die Löslichkeit von alkanen Treibmitteln nicht signifikant beeinflussen.

Basierend auf den bisherigen Erkenntnissen wurde die Herstellung von expandierbaren PC-Partikeln mit n-Pentan und Cyclopentan als Treibmitteln evaluiert. Die beiden alkanen Treibmittel sind unterschiedlich gut geeignet für das Verschäumen von Polycarbonat. Cyclopentan hat eine höhere Löslichkeitsgrenze als n-Pentan. Der höhere Treibmittelanteil im Polymer bei Cyclopentan führt zu einer deutlich höheren Dichtereduktion (96 %) im Vergleich zu n-Pentan (rund 86 %). Mit einem Treibmittelgehalt am Löslichkeitslimit sind mit n-Pentan lediglich Schaumdichten von 170 kg/m<sup>3</sup> mit einer sehr feinen Zellstruktur ( $64 \pm 27 \mu\text{m}$ ) möglich. Cyclopentan als Treibmittel für reines Polycarbonat ermöglicht Dichten von 50 kg/m<sup>3</sup> mit einer sehr groben Schaummorphologie ( $802 \pm 337 \mu\text{m}$ ). Diese Schaumpartikel niedriger Dichte eignen sich nicht für die Formteilherstellung, da sie bei der Formteilherstellung kollabieren.

Für das KV-modifizierte Polycarbonat konnten ähnliche Zusammenhänge zwischen Treibmittelgehalt, Temperatur und Schaumdichte erarbeitet werden wie für das reine Polycarbonat. Die chemische Modifikation von PC bewirkt eine weitere Dichtereduktion für n-Pentan Systeme auf Schaumdichten von 120 kg/m<sup>3</sup>. Durch die Erhöhung der Schmelzefestigkeit expandieren die Partikel gleichmäßiger und kollabieren nicht bei höheren Verarbeitungstemperaturen wie

das unmodifizierte PC mit n-Pentan. Die Modifikation von PC mit einem KV hat in Verbindung mit Cyclopentan als Treibmittel keinen weiteren Einfluss. Die Dichtereduktion, das Verarbeitungsfenster der Partikel sowie die Schaummorphologie bleiben vergleichbar.

Zur Verbesserung der Schaummorphologie wurde der Einfluss von Nukleierungsmittel  $\text{TiO}_2$  und DPP auf die Morphologie von reinen und KV-modifizierten expandierbaren PC-Partikelschäumen, hergestellt mit n-Pentan und Cyclopentan als Treibmittel, betrachtet. Titandioxid eignet sich weniger für die Schaumzellnukleierung. Bei gravimetrischer Dosierung ist die Anzahl der dosierten Partikel durch die hohe Eigendichte ( $4100 \text{ kg/m}^3$ ) gering. Die Additivpartikel sind vom Durchmesser sehr groß. Die Additivierung von Treibmittel-beladenen unmodifizierten PC-Partikeln mit  $\text{TiO}_2$  führt zu einer Verbesserung der Schaumdichte, aber zu einer deutlichen Verschlechterung der Schaummorphologie. DPP hat im Mittel feinere Partikel, eine niedrige Eigendichte ( $1600 \text{ kg/m}^3$ ) und damit eine höhere Nukleierungseffizienz als Titandioxid. Das ermöglicht eine deutlich feinere Zellmorphologie ( $56 \pm 19 \mu\text{m}$ ) in mit n-Pentan geschäumten PC-Systemen ohne KV auf Kosten einer höheren Schaumpartikeldichte von  $210 \text{ kg/m}^3$ . In PC-Systemen mit Cyclopentan wird ein ähnlicher Trend der Schaumzellnukleierung mit DPP beobachtet und führt zu Dichten von  $100 \text{ kg/m}^3$  bei einem Zelldurchmesser von  $87 \pm 45 \mu\text{m}$ .

Die Schaumpartikeldichten von KV-modifizierten PC-Systemen mit n-Pentan können durch Zugabe von  $\text{TiO}_2$  geringfügig auf rund  $110 \text{ kg/m}^3$  reduziert werden bei einer gleichbleibenden Zellmorphologie. Die Verwendung von DPP resultiert ebenfalls in niedrigeren Dichten von  $110 \text{ kg/m}^3$  und einer leicht verbesserten Zellmorphologie. In KV-modifizierten PC-Systemen mit Cyclopentan ist die Zellnukleierung mit  $\text{TiO}_2$  und mit DPP unzureichend. Die KV-Modifizierung von PC hat keinen positiven Einfluss auf die erzielten Schaumdichten und Zellstrukturen der PC-Systeme mit Cyclopentan. Höhere NA-Gehalte haben keinen signifikanten Einfluss auf die Partikeldichten, deren Zellmorphologie oder die Verarbeitung des EPC-Mikrogranulats.

Bei einer Bewertung der Schaumdichten, der Zelldurchmesser sowie der Expansionszeit und -temperatur kann zusammengefasst werden, dass das reine PC mit n-Pentan insgesamt die beste Performance aller n-Pentan-Systeme zeigt. Die Modifizierung mit KV ermöglicht niedrigere Dichten auf Kosten von höheren Expansionstemperaturen und -zeiten, während die Additivierung primär die Expansionszeit sowie den Zelldurchmesser beeinflusst. Bei den Cyclopentan-Systemen wird deutlich, dass lediglich das unmodifizierte PC additiviert mit DPP die Herstellung ausgewogener Schaumpartikel mit guten Kennwerten ermöglicht. Eine Modifizierung von PC mit dem KV führt zu einer deutlichen Verschlechterung der Expansionstemperaturen und -zeiten, während die Additivierung lediglich die Schaumpartikelmorphologie und die Expansionstemperatur verbessert.

## 7.2. Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass expandierte und expandierbare Polycarbonat-Partikelschäume durch eine geeignete Materialrezeptur sowie eine optimierte Prozess- und Anlagentechnik hergestellt werden können. Weiter werden die Grenzen etablierter wasserbasierter Prozesse aufgezeigt und die Unter-Luft-Granulierung als Alternative vorgestellt und experimentell realisiert.

Die Betrachtung der Rezepturoptimierung für die Herstellung von EPC durch chemische Modifikation beschränkte sich auf einen Epoxy-funktionalisierten Joncryl ADR 4468 Kettenverlängerer. In künftigen Studien sollten alternative, für Polyester geeignete Kettenverlängerer und Vernetzer evaluiert, sowie die Herstellung einer optimierten langketten-verzweigten Polycarbonat-Type über die „wetside“-Synthese angestrebt werden. Ein weiterer, immer wichtiger werdender Aspekt der chemischen Industrie ist die Nachhaltigkeit. Diese sollte bei der Herstellung und bei der Vermarktung von EPC rechtzeitig im Forschungs- und Entwicklungsprozess berücksichtigt werden. Das Konzept von (teilweise)-biobasiertem Polycarbonat ist realisierbar und bereits kommerziell verfügbar [93–96].

In Hinblick auf den EPC-Partikelprozess über eine Unter-Wasser-Granulierung wurde nur die Herstellung mit CO<sub>2</sub> als Treibmittel betrachtet und beschränkt die resultierenden Formteildichten auf einen Bereich  $220 \pm 20 \text{ kg/m}^3$ . Eine Verwendung von Co-Treibmitteln zur weiteren Dichtereduktion, wie der gezeigte Synergieeffekt zwischen CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>, sollte in Zukunft überprüft werden. Eine weitere Möglichkeit der Prozessoptimierung mit bestehender Anlagentechnik ist die Verwendung eines anderen flüssigen Mediums in der Granuliereinheit mit einem höheren Siedepunkt wie Propylenglykol oder Glycerin. Eine höhere Medium-Temperatur würde eine weitere Dichtereduktion von Polymeren mit hohem T<sub>g</sub> ermöglichen.

Die in dieser Arbeit erstmalig vorgestellte Luftgranulierung besitzt ein großes Potential die Dichte der kommerziell verfügbaren Partikelschäume noch weiter zu reduzieren. Die einfache Prozessführung und hohe Dichtereduktion durch einen heißen Luftkreislauf bietet enormes Potential für viele Partikelschäume auch im Hinblick auf ihre Ökoeffizienz. Die Partikelherstellung über eine luftbasierte Granulierung sollte daher in künftigen Studien mit berücksichtigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die etablierte PC-Formulierung erfolgreich auf den luftbasierten Prozess übertragen und angepasst. Die grundlegenden Basisformulierungen für EPC-Partikelschäume sollten daher für den neuen Prozess nochmal grundlegend überdacht werden. Dazu gehört auch die Additivierung und Funktionalisierung von EPC-Partikelschäumen. Zusätzlich sollte bei der Umstellung auf Luftgranulierung anlagentechnisch eine

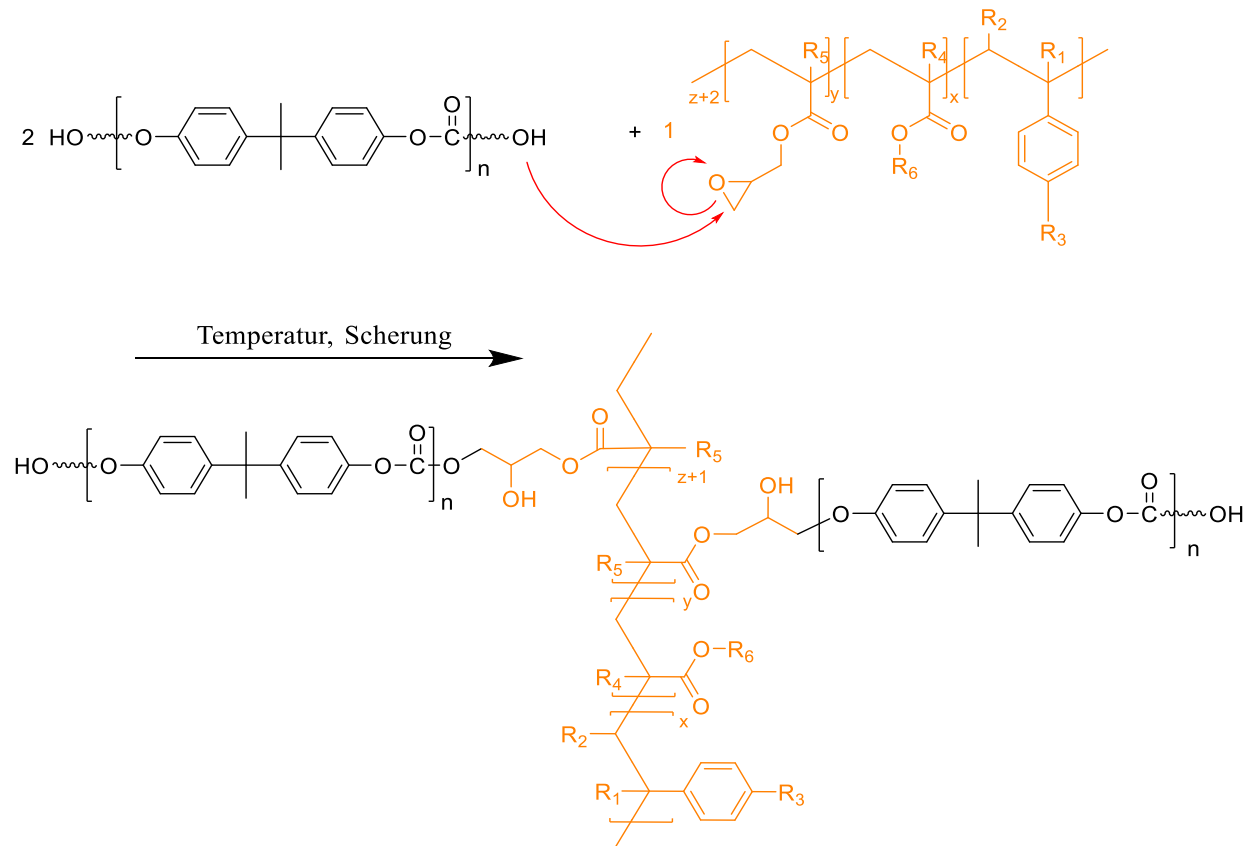
Auslegung der Düsengeometrien und Kühlkapazitäten auf eine Partikelschaumherstellung abgestimmt werden.

Die Thematik der expandierbaren PC-Partikelschäume sollte ebenfalls weiter wissenschaftlich betrachtet werden. Der Fokus dieser Arbeit lag auf einer einzigen PC-Type M 3113 (rein und chemisch modifiziert) sowie lediglich zwei alkanen Treibmitteln. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass eine höhere Schmelzefestigkeit durch chemische Modifikation niedrigere Schaumdichten ermöglicht. Diese kann ebenfalls durch eine verzweigte PC-Type erzielt werden. Eine breitere Studie zur Evaluierung der PC-Komponente sowie eine Betrachtung weiterer alkaner Treibmittel, wie z.B. Butan, iso-Pentan oder Cyclohexan, ist sinnvoll. Eine Vorschäumbarkeit mittels IR konnte in ersten Vorversuchen verifiziert werden. Der grundsätzlich höhere IR-Energieeintrag im Vergleich zum Konvektionsofen ermöglicht gleiche Schaumdichten bei niedrigerer Expansionstemperatur und -zeit. Ein moderner kontinuierlichen IR-Prozess besitzt ein großes Potential die etablierten Partikelschaumformulierungen zukünftig nach Abstimmung der Anlagenparameter zu verarbeiten. Es geht schneller, ist einfacher und ermöglicht niedrigere Dichten.

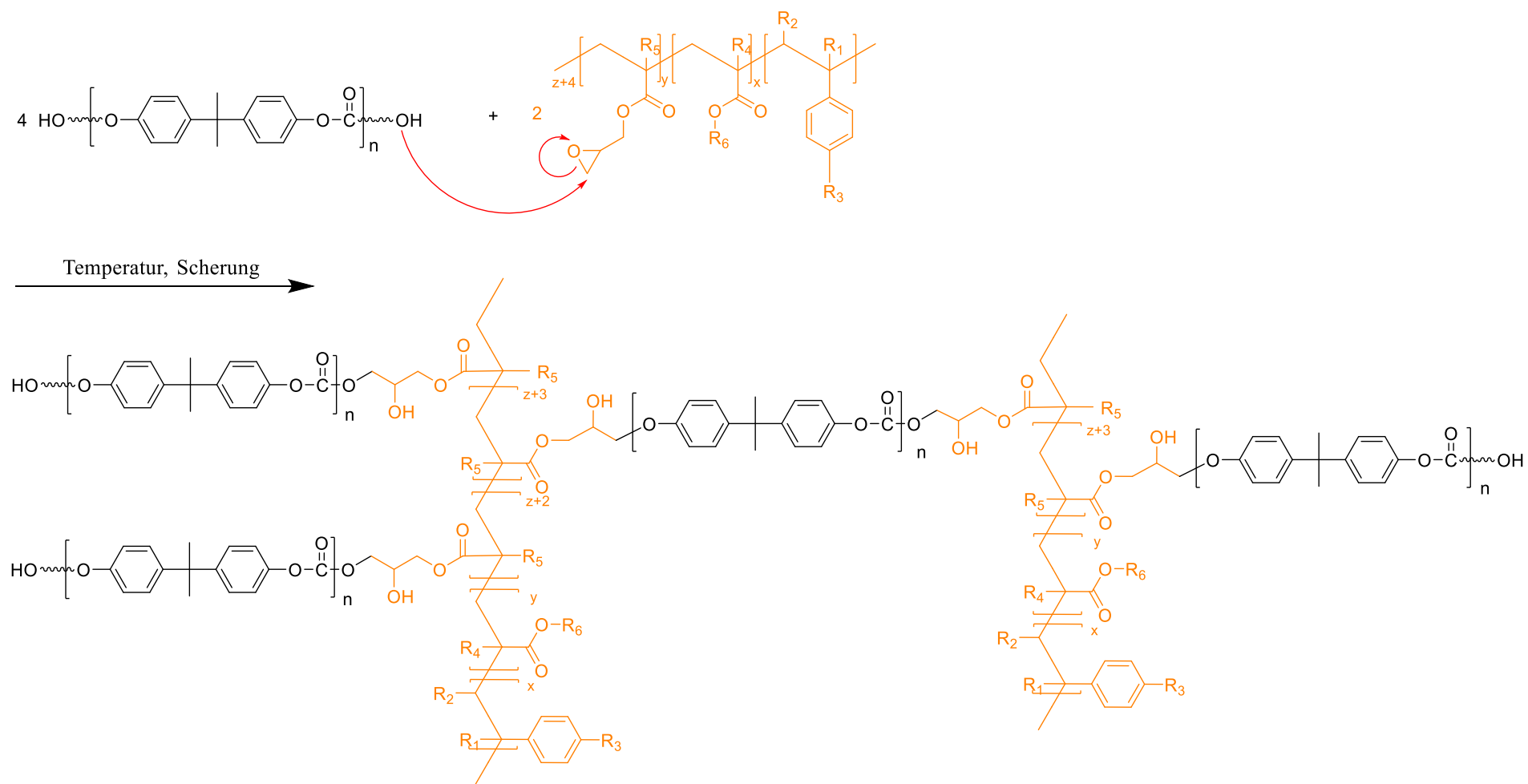


## 8. Anhang

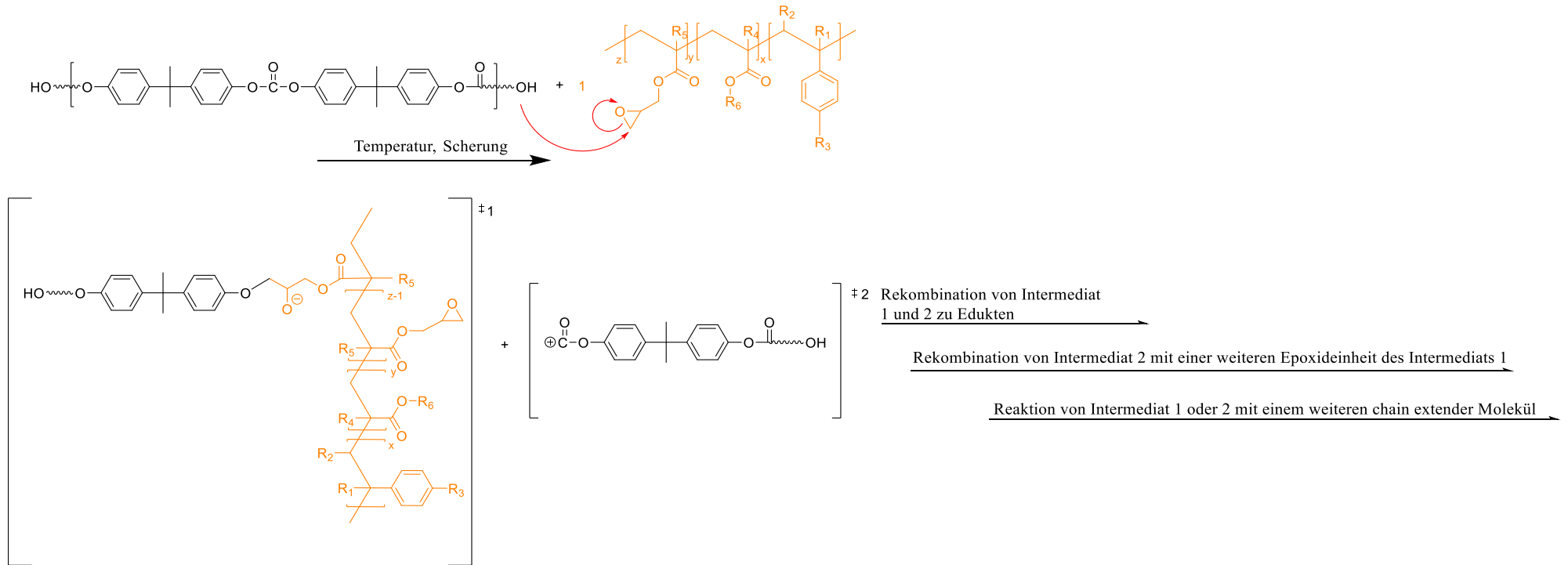
### 8.1. Ergänzung zu 2.4 Chemische Modifikation von Polycarbonat



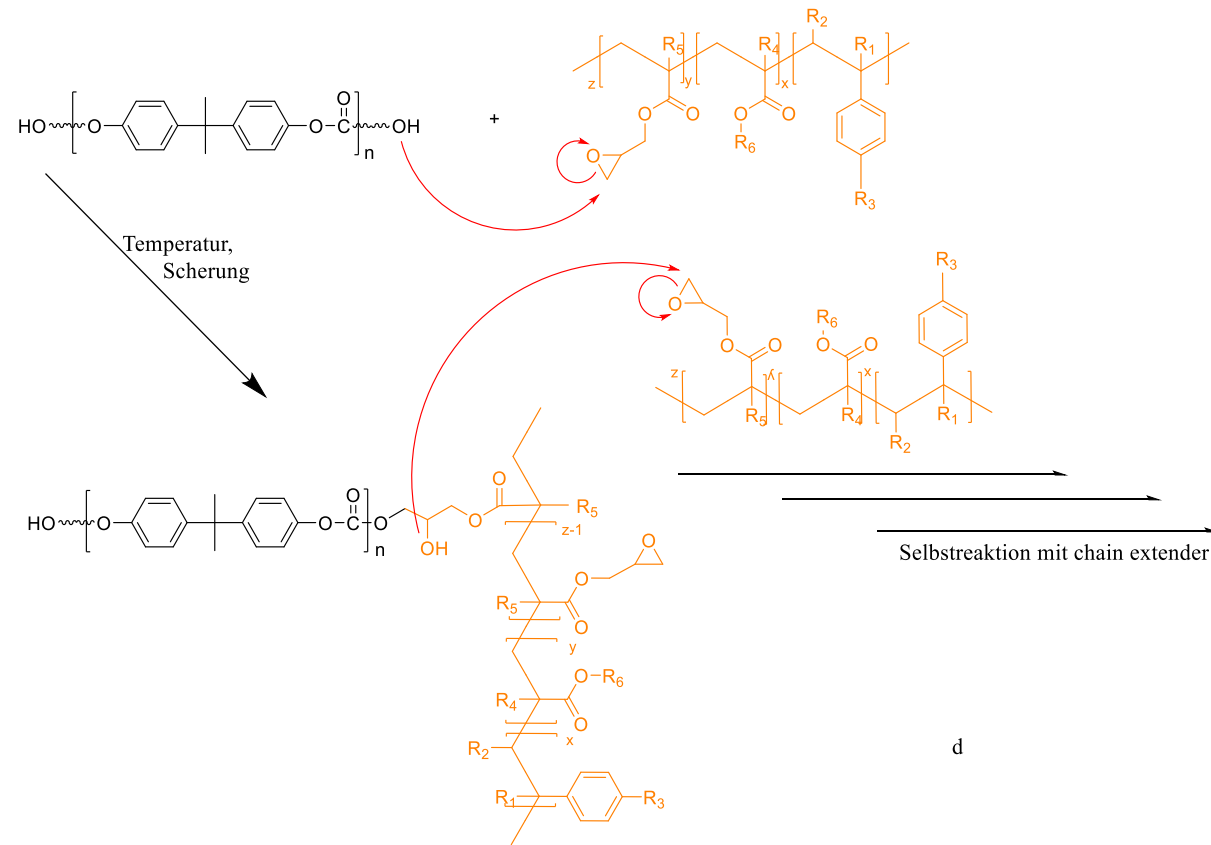
**Abb. 60:** Mechanismus der Kettenverlängerung für den Fall, dass zwei PC-Ketten über den KV linear miteinander verbunden werden.



**Abb. 61:** Mechanismus der Kettenverlängerung für den Fall, dass durch den Kettenverlängerer ein verzweigtes Polymer entsteht.



**Abb. 62:** Mechanismus der Kettenverlängerung für den Fall, dass der Kettenverlängerer eine Nebenreaktion bewirkt.



**Abb. 63:** Mechanismus der Kettenverlängerung Prozess für den Fall, dass der Kettenverlängerer eine Selbstreaktion eingeht.

## 8.2. Ergänzung zu 5.1.1 Herstellung expandierter PC-Partikel und chemische Reaktivmodifizierung

**Tab. 17:** Versuchsreihe zur Untersuchung der KV-Abhängigkeit des MW und des CO<sub>2</sub> Einflusses.

| Versuch | Material | KV Gew.-% | CO <sub>2</sub> Gew. -% | T / °C |
|---------|----------|-----------|-------------------------|--------|
| 1       | M 3113   | 0         | 0                       | 280    |
| 2       | M 3113   | 0,5       | 0                       | 280    |
| 3       | M 3113   | 0,7       | 0                       | 280    |
| 4       | M 3113   | 1,0       | 0                       | 280    |
| 5       | M 3113   | 0,5       | 1,5                     | 280    |
| 6       | M 3113   | 0,7       | 1,5                     | 280    |
| 7       | M 3113   | 1,0       | 1,5                     | 280    |

**Tab. 18:** Untersuchung der CO<sub>2</sub>-Abhängigkeit des MW bei 0,7 und 1,0 Gew.-% KV.

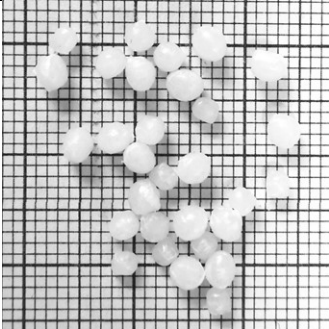
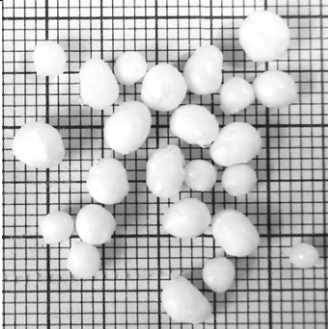
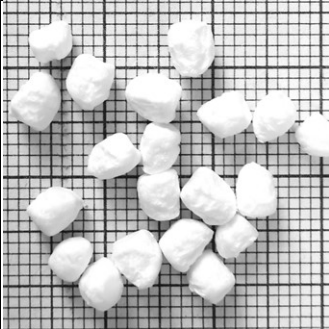
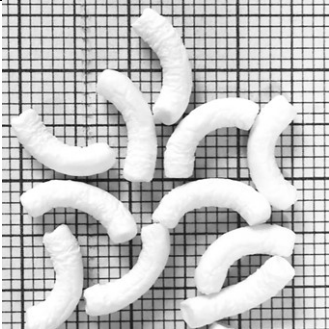
| Versuch | Material | KV Gew.-% | CO <sub>2</sub> Gew. -% | T / °C |
|---------|----------|-----------|-------------------------|--------|
| 8       | M 3113   | 0,7       | 0                       | 280    |
| 9       | M 3113   | 0,7       | 0,5                     | 280    |
| 10      | M 3113   | 0,7       | 1,0                     | 280    |
| 11      | M 3113   | 0,7       | 1,5                     | 280    |
| 12      | M 3113   | 0,7       | 2,0                     | 280    |
| 13      | M 3113   | 0,7       | 2,5                     | 280    |
| 14      | M 3113   | 1,0       | 0                       | 280    |
| 15      | M 3113   | 1,0       | 0,5                     | 280    |
| 16      | M 3113   | 1,0       | 1,0                     | 280    |
| 17      | M 3113   | 1,0       | 1,5                     | 280    |
| 18      | M 3113   | 1,0       | 2,0                     | 280    |
| 19      | M 3113   | 1,0       | 2,5                     | 280    |

**Tab. 19:** Untersuchung der Temperatur-Abhängigkeit der KV-Reaktion und MW-Aufbau.

| Versuch | Material | KV Gew.-% | CO <sub>2</sub> Gew. -% | T / °C |
|---------|----------|-----------|-------------------------|--------|
| 20      | M 3113   | 0,5       | 0                       | 270    |
| 21      | M 3113   | 0,7       | 0                       | 270    |
| 22      | M 3113   | 1,0       | 0                       | 270    |
| 23      | M 3113   | 0,5       | 1,5                     | 270    |
| 24      | M 3113   | 0,7       | 1,5                     | 270    |
| 25      | M 3113   | 1,0       | 1,5                     | 270    |
| 26      | M 3113   | 0,5       | 0                       | 290    |
| 27      | M 3113   | 0,7       | 0                       | 290    |
| 28      | M 3113   | 1,0       | 0                       | 290    |
| 29      | M 3113   | 0,5       | 1,5                     | 290    |
| 30      | M 3113   | 0,7       | 1,5                     | 290    |
| 31      | M 3113   | 1,0       | 1,5                     | 290    |

### 8.3. Ergänzung zu 6.1.1 Erste Vorversuche, Schäumbarkeit und Grundcharakterisierung von kommerziellen Polycarbonaten im kontinuierlichen Prozess

**Tab. 20:** Detaillierte Prozess und Partikelangaben für kontinuierliche expandierte Partikelherstellung mit Makrolon 3108.

| 1) Kaltes Temperaturprofil: Extruder A bei 260 °C, Extruder B bei 220 °C, Lochplatte und Anfahrweiche bei 225 °C, Druck an Lochplatte (LP) 85 - 90 bar |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|
|    |                 |                |               |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,0 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 587 g/L</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,7 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 350 g/L</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 4,0 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 206 g/L</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 5,0 Gew.-% CO<sub>2</sub></li> <li>• 263 g/L</li> </ul> |  |

Tab. 21: Detaillierte Verschweißparameter für die EPC-Bauteile.

| Datum    | Werkzeug | BT-Dichte / mm | Crackspalt / mm | C-View | Rohmaterial | Material Bezeichnung                   | Materialtemperatur / °C | Schüttdichte / g/L | Formvolumen / L | Einwaage 1 / g | Einwaage 2 / g | Füllgewicht / g | Nassgewicht / g | Nass-Bauteildichte / g/L | Wartezeit / s | Vordampfen feste / s | Spülen / s | Dampf bewegl. Seite /s | Dampf feste Seite /s | Autoklav Bedampfung 1 / s | Autoklav Bedampfung 2 / s | Druckabbau / s | Nachkühlen / s | Druckabbau / s | Dampfanstieg bewegl. / % | Dampfanstieg fest / % | Dampf feste Seite /s | Dampf bewegl. Seite /s | Autoklav feste Seite / bar | Autoklav bewegl. Seite / bar | Autoklavdruck 2 / bar | Nachkühlen auf Druck | Stabilisieren auf Druck |
|----------|----------|----------------|-----------------|--------|-------------|--|-------------------------|--------------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|--------------------------|---------------|----------------------|------------|------------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|
| 14.12.17 | HD-WKZ   | 15             | 22,5            | 15     | EPC         | M 3113 SPC                             | RT                      | 320                | 0,90            | X              | X              | 657             | 680             | 755,6                    | 1,0           | 30,0                 | X          | 5,0                    | 5,0                  | 20,0                      | 30,0                      | 5,0            | 30,0           | 5,0            | X                        | X                     | 5,0                  | 5,0                    | 5,5                        | 5,5                          | 5,5                   | X                    | X                       |
| 17.07.18 | HD-WKZ   | 15             | 15              | 76     | EPC         | M 3113 + 0,7 KV + 1,3 C02              | RT                      | 123                | 0,90            | 303            | 95             | 207,9           | 225,6           | 250,7                    | 1,0           | 30,0                 | 10,0       | 10,0                   | 3,5                  | X                         | 20,0                      | 15,0           | 5,0            | 5,0            | X                        | X                     | 6,0                  | 6,0                    | 13,0                       | 13,5                         | 13                    | 1,5                  | 0,7                     |
| 11.08.20 | HD-WKZ   | 15             | 0               | 32     | EPC         | EPC 2020 Gala (UWG)                    | RT                      | 243                | 0,90            | X              | X              | 212             | 230,0           | 250,0                    | X             | X                    | 5,0        | 0                      | 0                    | X                         | 150                       | 5,0            | 0              | 1,0            | 90                       | 90                    | 0                    | 0                      | 0                          | 0                            | 4                     | 1                    | 0,4                     |
| 20.01.21 | HD-WKZ   | 15             | 0               | 53     | EPC         | EPC 2020 / 2800 rpm / 1,5-2 mm         | RT                      | 362                | 0,90            | 594            | 247            | 347,5           | 346,9           | 398,7                    | X             | X                    | 5,0        | 0                      | 0                    | X                         | 250                       | 5,0            | 0              | 1,0            | 90                       | 90                    | 0                    | 0                      | 0                          | 0                            | 6                     | 1                    | 0,4                     |
| 20.01.21 | HD-WKZ   | 15             | 0               | 77     | EPC         | EPC 2020 / 2100 rpm / 2-3 mm           | RT                      | 167                | 0,90            | 422            | 276            | 146,5           | 152             | 174,7                    | X             | X                    | 5,0        | 0                      | 0                    | X                         | 100                       | 5,0            | 0              | 1,0            | 90                       | 90                    | 0                    | 0                      | 0                          | 0                            | 9                     | 5                    | 0,4                     |
| 21.01.21 | HD-WKZ   | 15             | 0               | 53     | EPC         | EPC 2020 / 1400 rpm / 3-4 mm           | RT                      | 127                | 0,90            | 334            | 220            | 114,0           | 118,6           | 136,3                    | X             | X                    | 5,0        | 0                      | 0                    | X                         | 75                        | 5,0            | 0              | 1,0            | 90                       | 90                    | 0                    | 0                      | 0                          | 0                            | 10                    | 5                    | 0,7                     |
| 28.09.21 | HD-WKZ   | 15             | 0               | 40     | EPC         | EPC UGL 100 g/L / 0.5 KV / 0.63 CO2/N2 | RT                      | 82                 | 0,90            | 211            | 124            | 86,9            | 98,3            | 112,9                    | X             | X                    | 5,0        | 0                      | 0                    | X                         | 100                       | 5,0            | 0              | 1,0            | 90                       | 90                    | 0                    | 0                      | 0                          | 0                            | 5                     | 5                    | 0,7                     |

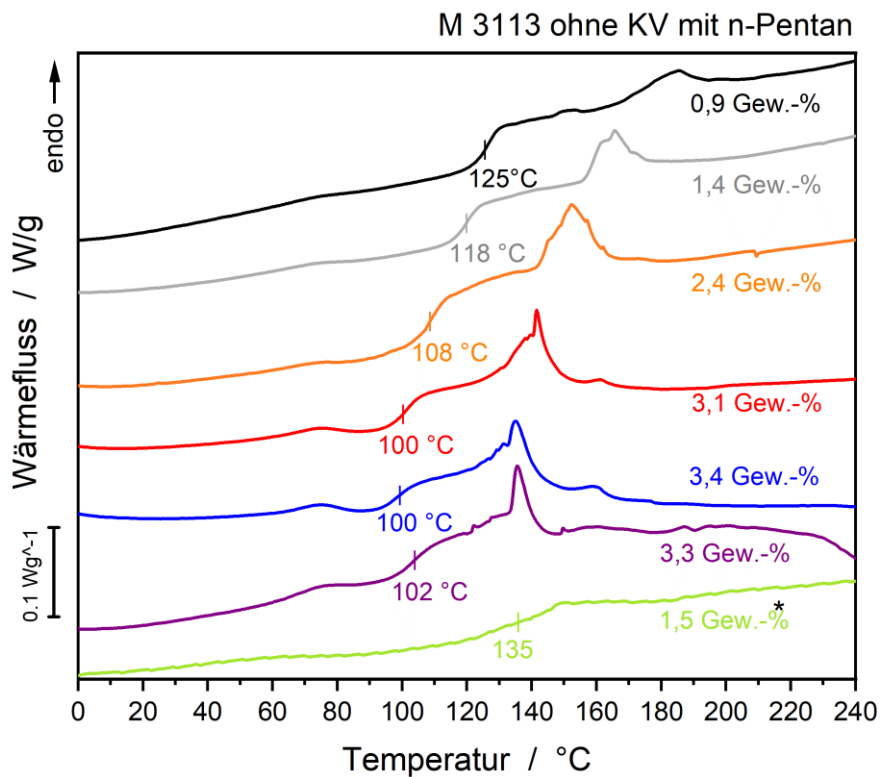
## 8.4. Ergänzung zu 6.1.2 Chemische Inline-Modifikation von Polycarbonat und Rezepturoptimierung

**Tab. 22:** Auflistung hergestellten KV modifizierten PC-Kompaktmaterialien und PC-Schäume mit Angabe ihrer mittels GPC ermittelten Gewichtsmittel  $M_w$ , Zahlenmittel  $M_n$  und Dispersitäten. Sinnvoll gerundet.

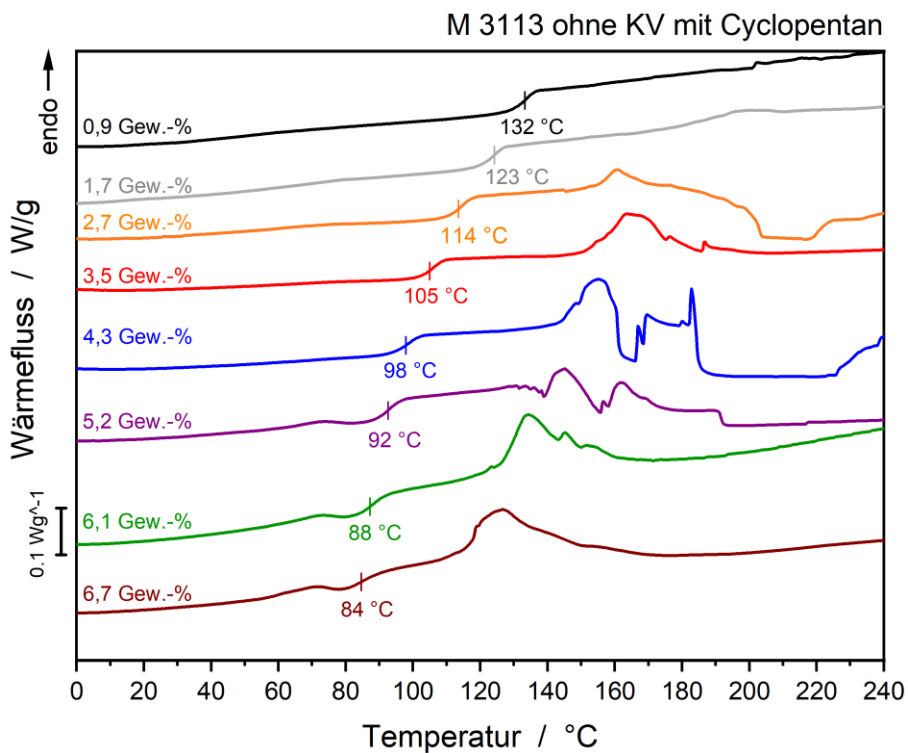
| Versuch | Material | KV Gew.-% | CO <sub>2</sub> Gew.-% | T / °C | $M_w / \frac{g}{mol}$ | $M_n / \frac{g}{mol}$ | PDI  |
|---------|----------|-----------|------------------------|--------|-----------------------|-----------------------|------|
| 1       | M 3113   | 0         | 0                      | 280    | 30.800                | 10.800                | 2,85 |
| 2       | M 3113   | 0,5       | 0                      | 280    | 61.600                | 12.000                | 5,13 |
| 3       | M 3113   | 0,7       | 0                      | 280    | <b>80.200</b>         | 11.700                | 6,85 |
| 4       | M 3113   | 1,0       | 0                      | 280    | 34.800                | 9.800                 | 3,55 |
| 5       | M 3113   | 0,5       | 1,5                    | 280    | 57.800                | 12.000                | 4,82 |
| 6       | M 3113   | 0,7       | 1,5                    | 280    | <b>85.100</b>         | 11.600                | 7,34 |
| 7       | M 3113   | 1,0       | 1,5                    | 280    | 48.200                | 10.700                | 4,50 |
|         |          |           |                        |        |                       |                       |      |
| 8       | M 3113   | 0,7       | 0                      | 280    | 80.200                | 11.700                | 6,85 |
| 9       | M 3113   | 0,7       | 0,5                    | 280    | 78.300                | 11.700                | 6,69 |
| 10      | M 3113   | 0,7       | 1,0                    | 280    | 80.800                | 12.000                | 6,73 |
| 11      | M 3113   | 0,7       | 1,5                    | 280    | <b>85.100</b>         | 11.600                | 7,34 |
| 12      | M 3113   | 0,7       | 2,0                    | 280    | 71.600                | 12.100                | 5,92 |
| 13      | M 3113   | 0,7       | 2,5                    | 280    | 69.600                | 12.100                | 5,75 |
| 14      | M 3113   | 1,0       | 0                      | 280    | 34.800                | 9.800                 | 3,55 |
| 15      | M 3113   | 1,0       | 0,5                    | 280    | 45.200                | 10.700                | 4,22 |
| 16      | M 3113   | 1,0       | 1,0                    | 280    | <b>61.600</b>         | 11.000                | 5,60 |
| 17      | M 3113   | 1,0       | 1,5                    | 280    | 48.200                | 10.700                | 4,50 |
| 18      | M 3113   | 1,0       | 2,0                    | 280    | 57.600                | 10.400                | 5,54 |
| 19      | M 3113   | 1,0       | 2,5                    | 280    | 54.500                | 10.000                | 5,45 |
|         |          |           |                        |        |                       |                       |      |
| 20      | M 3113   | 0,5       | 0                      | 270    | 53.700                | 11.700                | 4,59 |
| 21      | M 3113   | 0,5       | 0                      | 290    | <b>78.400</b>         | 12.600                | 6,22 |
| 22      | M 3113   | 0,5       | 1,5                    | 270    | 51.200                | 12.500                | 4,10 |
| 23      | M 3113   | 0,5       | 1,5                    | 290    | 63.300                | 12.900                | 4,91 |
| 24      | M 3113   | 0,7       | 0                      | 270    | <b>72.300</b>         | 12.600                | 5,74 |
| 25      | M 3113   | 0,7       | 0                      | 290    | 47.100                | 11.300                | 4,17 |
| 26      | M 3113   | 0,7       | 1,5                    | 270    | 65.300                | 12.200                | 5,35 |
| 27      | M 3113   | 0,7       | 1,5                    | 290    | 65.100                | 11.600                | 5,61 |
| 28      | M 3113   | 1,0       | 0                      | 270    | 54.300                | 10.600                | 5,12 |
| 29      | M 3113   | 1,0       | 0                      | 290    | 38.300                | 10.000                | 3,83 |
| 30      | M 3113   | 1,0       | 1,5                    | 270    | <b>60.100</b>         | 11.100                | 5,41 |
| 31      | M 3113   | 1,0       | 1,5                    | 290    | 41.600                | 10.600                | 3,92 |



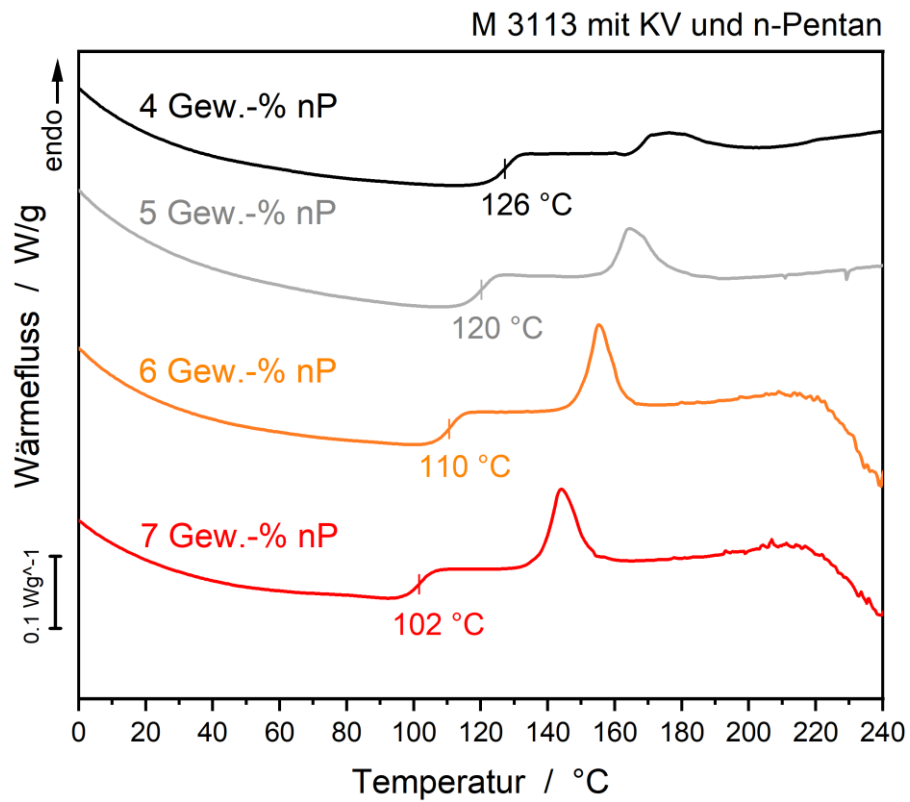
## 8.5. Ergänzung zu 6.3.1.2 Weichmacher-Effekt von n-Pentan und Cyclopentan in Polycarbonat



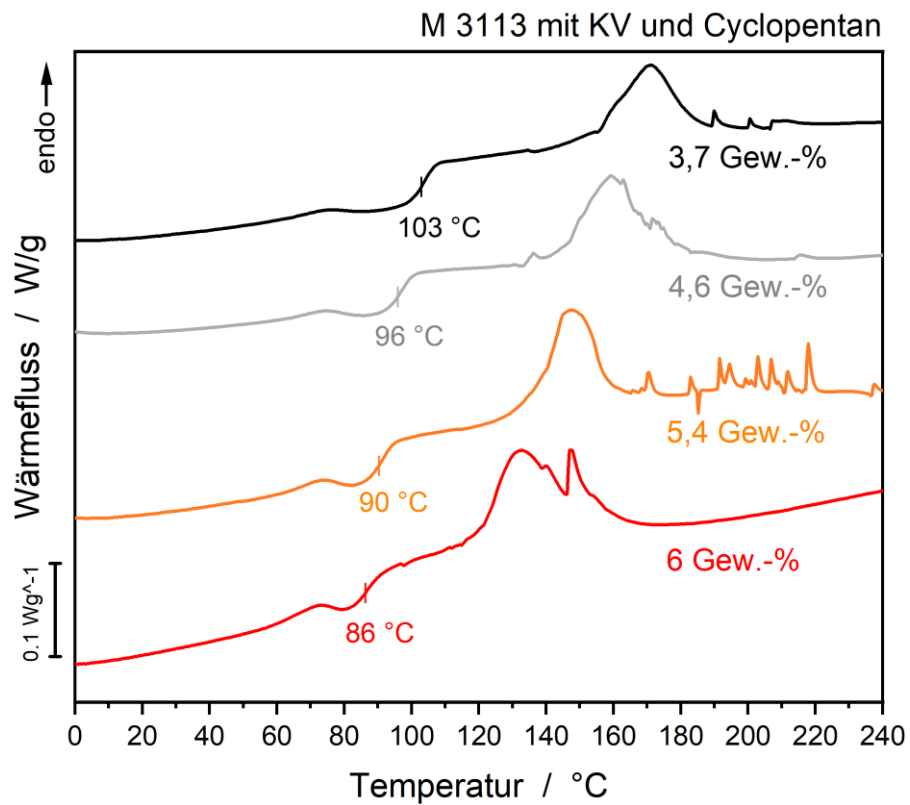
**Abb. 64:** Einfluss von gelösten n-Pentan auf den  $T_g$  von Polycarbonat.



**Abb. 65:** Einfluss von gelöstem Cyclopentan auf den  $T_g$  von Polycarbonat.



**Abb. 66:** Einfluss von gelösten n-Pentan auf den T<sub>g</sub> von KV-modifizierten Polycarbonat.



**Abb. 67:** Einfluss von gelöstem Cyclopentan auf den T<sub>g</sub> von KV-modifizierten Polycarbonat.

## 8.6. Einfluss der Verarbeitungsparameter und der Additivierung auf das Schäumen

Tab. 23: Zeit-Temperatur-Expansionsverläufe der expandierbaren PC-Formulierungen mit n-Pentan (nP) und Cyclopentan (CP).

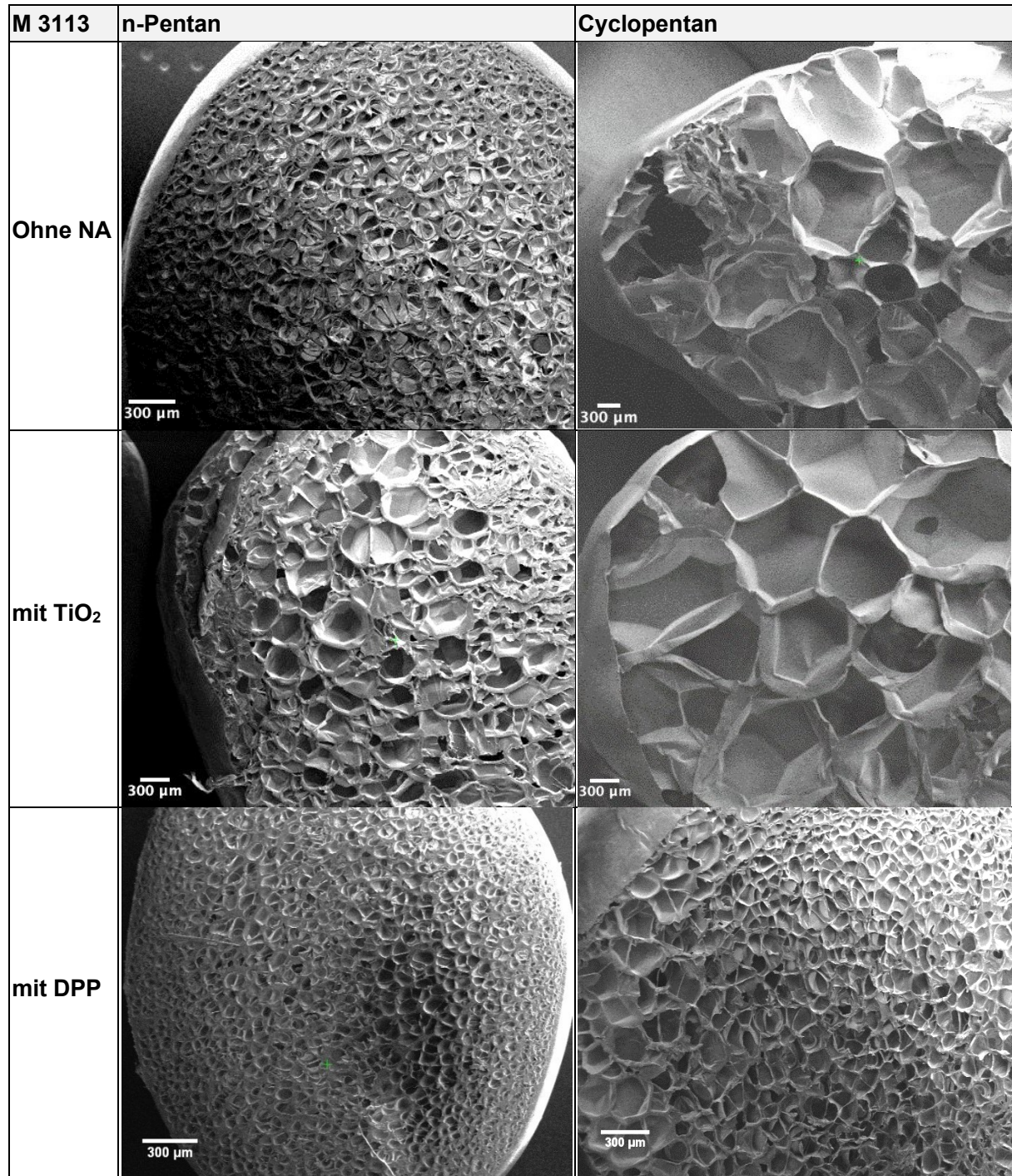
|                          | Temp.<br>/ °C | Zeit<br>/ s | Schaumdichte / kg/m <sup>3</sup> |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------------------------|---------------|-------------|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| M 3113                   |               |             |                                  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| BA <sub>D</sub> / Gew.-% |               |             | 1 % nP                           | 2 % nP | 3 % nP | 4 % nP | 5 % nP | 6 % nP | 7 % nP | 1 % CP | 2 % CP | 3 % CP | 4 % CP | 5 % CP | 6 % CP | 7 % CP | 8 % CP |
|                          | 130           | 30          | 1170                             | 1195   | 1155   | 766    | 471    | 326    | 701    | 1170   | 1170   | 1170   | 1170   | 1160   | 1104   | 403    | 178    |
|                          |               | 45          | 1170                             | 1166   | 1152   | 763    | 348    | 314    | 695    | 1170   | 1170   | 1170   | 1168   | 1167   | 1110   | 433    | 140    |
|                          |               | 60          | 1170                             | 1144   | 1135   | 682    | 383    | 306    | 683    | 1170   | 1170   | 1166   | 1151   | 1153   | 740    | 238    | 122    |
|                          |               | 90          | 1170                             | 1166   | 1099   | 548    | 357    | 278    | 650    | 1170   | 1170   | 1166   | 1168   | 1165   | 608    | 162    | 120    |
|                          |               | 120         | 1170                             | 1158   | 1004   | 404    | 334    | 268    | 518    | 1170   | 1170   | 1167   | 1168   | 1075   | 522    | 173    | 107    |
|                          |               | 180         | 1170                             | 1166   | 884    | 395    | 324    | 266    | 551    | 1170   | 1161   | 1168   | 1152   | 956    | 410    | 120    | 102    |
|                          |               | 240         | 1170                             | 1184   | 810    | 346    | 322    | 258    | 460    | 1170   | 1155   | 1162   | 1160   | 874    | 210    | 115    | 102    |
|                          | 140           | 30          | 1170                             | 1152   | 1169   | 324    | 306    | 256    | 693    | 1170   | 1170   | 1148   | 1148   | 1150   | 567    | 153    | 80     |
|                          |               | 45          | 1170                             | 1160   | 1030   | 267    | 331    | 263    | 702    | 1170   | 1143   | 1157   | 1157   | 979    | 379    | 102    | 78     |
|                          |               | 60          | 1170                             | 1144   | 992    | 219    | 343    | 308    | 678    | 1170   | 1165   | 1140   | 1136   | 982    | 291    | 84     | 68     |
|                          |               | 90          | 1170                             | 1153   | 552    | 250    | 387    | 341    | 617    | 1170   | 1153   | 1133   | 1149   | 452    | 143    | 92     | 67     |
|                          |               | 120         | 1170                             | 1105   | 468    | 260    | 372    | 262    | 482    | 1170   | 1158   | 1158   | 921    | 385    | 180    | 68     | 84     |
|                          |               | 180         | 1170                             | 1132   | 419    | 275    | 388    | 324    | 465    | 1170   | 1151   | 1143   | 872    | 315    | 98     | 79     | 72     |
|                          |               | 240         | 1170                             | 1134   | 431    | 308    | 386    | 334    | 442    | 1170   | 1155   | 1126   | 616    | 188    | 90     | 62     | 83     |
|                          | 150           | 30          | 1170                             | 1139   | 378    | 172    | 345    | 319    | 680    | 1170   | 1140   | 1113   | 1124   | 589    | 148    | 69     | 60     |
|                          |               | 45          | 1170                             | 1132   | 367    | 190    | 389    | 307    | 634    | 1170   | 1144   | 1122   | 1076   | 309    | 108    | 58     | 62     |
|                          |               | 60          | 1158                             | 1123   | 328    | 262    | 373    | 330    | 582    | 1170   | 1153   | 1119   | 819    | 266    | 68     | 53     | 70     |
|                          |               | 90          | 1139                             | 851    | 278    | 282    | 383    | 327    | 475    | 1170   | 1159   | 752    | 465    | 161    | 61     | 54     | 70     |
|                          |               | 120         | 1140                             | 795    | 338    | 287    | 377    | 326    | 420    | 1160   | 1160   | 807    | 501    | 152    | 66     | 56     | 82     |
|                          |               | 180         | 1075                             | 647    | 332    | 287    | 389    | 354    | 456    | 1149   | 1167   | 368    | 248    | 123    | 63     | 58     | 87     |
|                          |               | 240         | 1041                             | 445    | 452    | 328    | 412    | 362    | 465    | 1137   | 1164   | 267    | 189    | 84     | 55     | 57     | 87     |
|                          | 160           | 30          | 1161                             | 976    | 464    | 245    | 373    | 342    | 570    | 1170   | 1170   | 574    | 481    | 210    | 80     | 51     | 82     |
|                          |               | 45          | 1148                             | 460    | 469    | 289    | 396    | 345    | 504    | 1170   | 1168   | 368    | 274    | 155    | 62     | 54     | 91     |

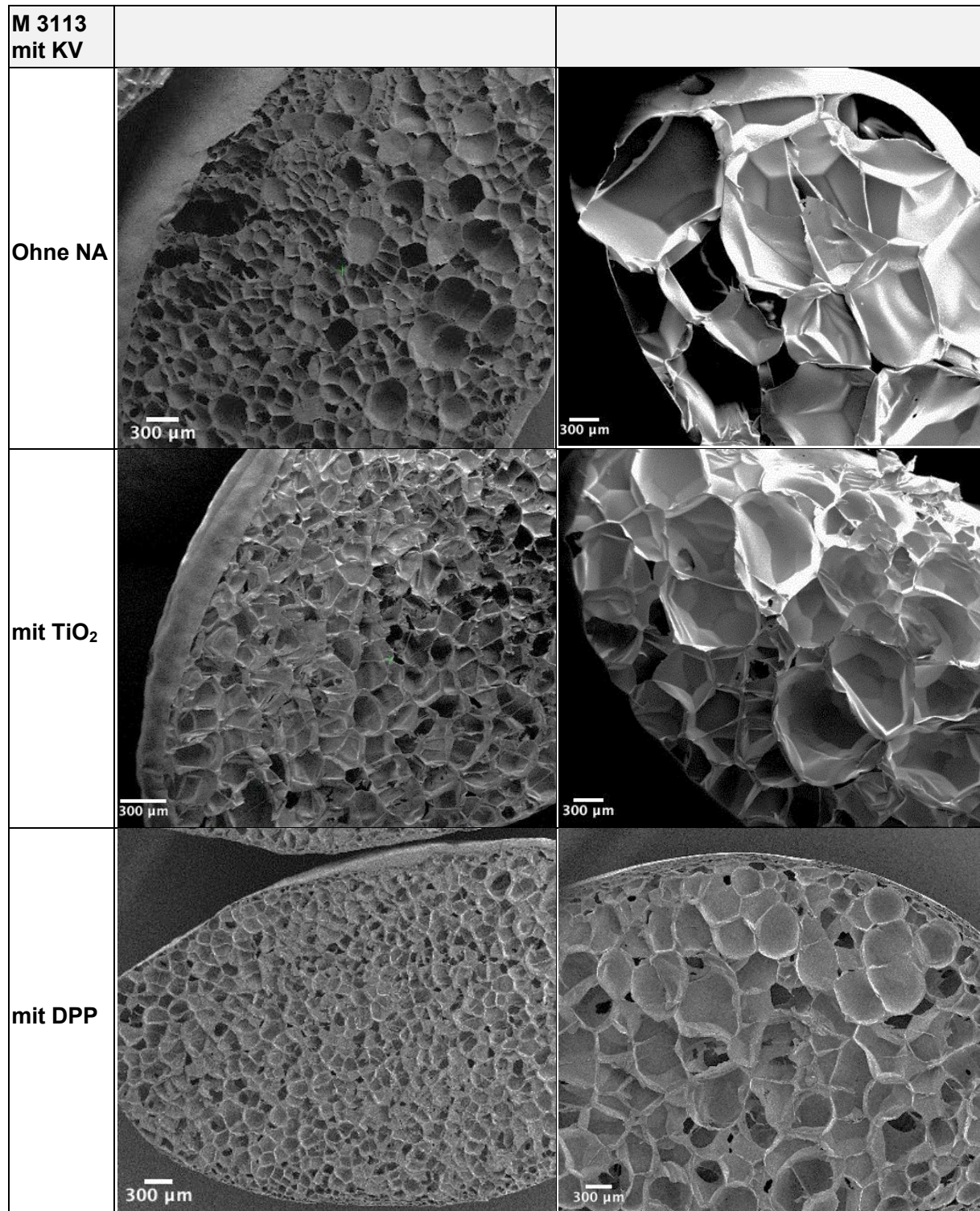
|                       |     |     |      |     |     |        |        |        |        |      |      |     |     |        |        |        |        |
|-----------------------|-----|-----|------|-----|-----|--------|--------|--------|--------|------|------|-----|-----|--------|--------|--------|--------|
|                       |     | 60  | 1158 | 397 | 461 | 305    | 382    | 358    | 443    | 1160 | 1154 | 304 | 230 | 106    | 58     | 60     | 85     |
|                       |     | 90  | 1052 | 365 | 481 | 323    | 418    | 361    | 445    | 1147 | 1157 | 279 | 151 | 86     | 51     | 62     | 92     |
|                       |     | 120 | 941  | 378 | 463 | 306    | 407    | 345    | 435    | 1151 | 1109 | 291 | 123 | 76     | 51     | 64     | 93     |
|                       |     | 180 | 705  | 376 | 445 | 317    | 425    | 376    | 491    | 1137 | 726  | 199 | 107 | 83     | 55     | 70     | 105    |
|                       |     | 240 | 505  | 351 | 444 | 345    | 438    | 417    | 489    | 1114 | 681  | 191 | 92  | 73     | 50     | 72     | 112    |
|                       | 170 | 30  | 955  | 662 | 490 | 298    | 354    | 369    | 488    | 1170 | 1077 | 379 | 221 | 106    | 57     | 58     | 89     |
|                       |     | 45  | 539  | 608 | 497 | 342    | 417    | 425    | 491    | 1170 | 1065 | 335 | 143 | 79     | 57     | 70     | 112    |
|                       |     | 60  | 669  | 504 | 480 | 339    | 442    | 422    | 487    | 1160 | 703  | 361 | 124 | 74     | 53     | 77     | 122    |
|                       |     | 90  | 429  | 426 | 471 | 350    | 474    | 430    | 484    | 1135 | 837  | 241 | 113 | 76     | 57     | 79     | 127    |
|                       |     | 120 | 366  | 433 | 461 | 356    | 445    | 399    | 486    | 1021 | 621  | 237 | 103 | 76     | 52     | 81     | 120    |
|                       |     | 180 | 292  | 444 | 422 | 374    | 496    | 559    | 532    | 987  | 347  | 250 | 101 | 73     | 56     | 92     | 147    |
|                       |     | 240 | 281  | 460 | 426 | 368    | 494    | 634    | 577    | 874  | 309  | 256 | 99  | 76     | 60     | 97     | 153    |
| <b>M 3113 mit KV</b>  |     |     |      |     |     |        |        |        |        |      |      |     |     |        |        |        |        |
| <i>BA<sub>D</sub></i> |     |     |      |     |     | 4 % nP | 5 % nP | 6 % nP | 7 % nP |      |      |     |     | 4 % CP | 5 % CP | 6 % CP | 7 % CP |
|                       | 130 | 30  |      |     |     | 1170   | 1170   | 1170   | 1107   |      |      |     |     | 1170   | 1155   | 1146   | 361    |
|                       |     | 45  |      |     |     | 1170   | 1170   | 1170   | 1105   |      |      |     |     | 1170   | 1148   | 1070   | 204    |
|                       |     | 60  |      |     |     | 1170   | 1170   | 1170   | 935    |      |      |     |     | 1170   | 1128   | 826    | 191    |
|                       |     | 90  |      |     |     | 1170   | 1170   | 1170   | 907    |      |      |     |     | 1170   | 1049   | 673    | 184    |
|                       |     | 120 |      |     |     | 1170   | 1170   | 1170   | 859    |      |      |     |     | 1170   | 1020   | 479    | 179    |
|                       |     | 180 |      |     |     | 1170   | 1170   | 1170   | 802    |      |      |     |     | 1168   | 829    | 441    | 159    |
|                       |     | 240 |      |     |     | 1170   | 1170   | 1170   | 596    |      |      |     |     | 1164   | 814    | 274    | 122    |
|                       | 140 | 30  |      |     |     | 1170   | 1170   | 1170   | 1025   |      |      |     |     | 1161   | 1141   | 877    | 132    |
|                       |     | 45  |      |     |     | 1170   | 1170   | 1170   | 1014   |      |      |     |     | 1160   | 1086   | 436    | 126    |
|                       |     | 60  |      |     |     | 1170   | 1170   | 1170   | 591    |      |      |     |     | 1164   | 721    | 347    | 106    |
|                       |     | 90  |      |     |     | 1170   | 1170   | 1129   | 548    |      |      |     |     | 1165   | 661    | 317    | 90     |
|                       |     | 120 |      |     |     | 1170   | 1170   | 828    | 290    |      |      |     |     | 1169   | 408    | 300    | 89     |
|                       |     | 180 |      |     |     | 1170   | 1160   | 818    | 250    |      |      |     |     | 1150   | 381    | 160    | 72     |
|                       |     | 240 |      |     |     | 1170   | 1153   | 511    | 222    |      |      |     |     | 701    | 299    | 113    | 71     |
|                       | 150 | 30  |      |     |     | 1170   | 1170   | 1174   | 580    |      |      |     |     | 1163   | 850    | 278    | 93     |
|                       |     | 45  |      |     |     | 1160   | 1170   | 967    | 263    |      |      |     |     | 1161   | 806    | 160    | 65     |
|                       |     | 60  |      |     |     | 1165   | 1141   | 949    | 216    |      |      |     |     | 1158   | 554    | 113    | 63     |

|  |     |     |  |  |  |      |      |     |     |  |  |  |      |      |     |     |     |  |
|--|-----|-----|--|--|--|------|------|-----|-----|--|--|--|------|------|-----|-----|-----|--|
|  |     | 90  |  |  |  | 1170 | 1140 | 341 | 205 |  |  |  | 1110 | 489  | 102 | 61  |     |  |
|  |     | 120 |  |  |  | 1170 | 1042 | 297 | 214 |  |  |  |      | 318  | 230 | 94  | 53  |  |
|  |     | 180 |  |  |  | 1156 | 460  | 195 | 132 |  |  |  |      | 300  | 166 | 63  | 53  |  |
|  |     | 240 |  |  |  | 1139 | 452  | 196 | 126 |  |  |  |      | 197  | 100 | 59  | 52  |  |
|  | 160 | 30  |  |  |  | 1164 | 974  | 545 | 184 |  |  |  |      | 1165 | 318 | 118 | 60  |  |
|  |     | 45  |  |  |  | 1024 | 825  | 500 | 127 |  |  |  |      | 1155 | 170 | 80  | 62  |  |
|  |     | 60  |  |  |  | 903  | 759  | 197 | 123 |  |  |  |      | 694  | 144 | 64  | 59  |  |
|  |     | 90  |  |  |  | 920  | 402  | 160 | 126 |  |  |  |      | 222  | 125 | 66  | 65  |  |
|  |     | 120 |  |  |  | 836  | 384  | 160 | 122 |  |  |  |      | 192  | 91  | 59  | 74  |  |
|  |     | 180 |  |  |  | 526  | 221  | 133 | 126 |  |  |  |      | 187  | 87  | 57  | 76  |  |
|  |     | 240 |  |  |  | 465  | 208  | 137 | 140 |  |  |  |      | 134  | 77  | 53  | 82  |  |
|  | 170 | 30  |  |  |  | 906  | 530  | 319 | 119 |  |  |  |      | 357  | 134 | 73  | 64  |  |
|  |     | 45  |  |  |  | 674  | 348  | 153 | 119 |  |  |  |      | 270  | 133 | 56  | 75  |  |
|  |     | 60  |  |  |  | 551  | 234  | 133 | 136 |  |  |  |      | 253  | 93  | 59  | 85  |  |
|  |     | 90  |  |  |  | 545  | 223  | 131 | 155 |  |  |  |      | 193  | 76  | 52  | 86  |  |
|  |     | 120 |  |  |  | 452  | 180  | 128 | 153 |  |  |  |      | 126  | 78  | 54  | 86  |  |
|  |     | 180 |  |  |  | 315  | 168  | 127 | 176 |  |  |  |      | 116  | 78  | 53  | 107 |  |
|  |     | 240 |  |  |  | 306  | 146  | 121 | 178 |  |  |  |      | 94   | 79  | 51  | 116 |  |

## 8.7. Ergänzung zu 6.3.2.2 Einfluss von Schaumzellnukleierung auf Prozess, Morphologie und Dichten

Tab. 24: Graphische Zusammenfassung der Schaummorphologie der expandierbaren PC-Schäume mit N-Pentan und Cyclopentan bei niedrigster Dichte.





## 9. Literaturverzeichnis

- [1] 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. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.11.001.
- [2] I. Fonseca, J. Bräuer, G. Graessel, F. Hennenberger, R. Birli, P. Gutmann, Advances in high performance thermoplastic foams Results and discussion, in: SPE Foam. 2018, 2018.
- [3] P.L.M. Smith, J. Hill, A. Wardlaw, D.S. Price, J. TARRIER, Expanded Polymer Pellets, US20170253710A1, 2014.
- [4] C. Trassl, Leichtbau- und Design- werkstoffe der Zukunft, (2014) 73–76.
- [5] D. Doermann, J.F. Sacadura, Heat Transfer in Open Cell Foam Insulation, *J. Heat Transfer.* 118 (1996) 88. doi:10.1115/1.2824072.
- [6] J. Hou, G. Zhao, G. Wang, G. Dong, J. Xu, A novel gas-assisted microcellular injection molding method for preparing lightweight foams with superior surface appearance and enhanced mechanical performance, *Mater. Des.* 127 (2017) 115–125. doi:10.1016/j.matdes.2017.04.073.
- [7] BASF SE, Neopolen P. Material Information, 2012.
- [8] BASF SE, Styropor - technical information., (1992).
- [9] 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. doi:10.1021/acs.iecr.8b04799.
- [10] Armacell, ArmaShape (EPET) Product Brochure, (2018).
- [11] 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. doi:10.1016/j.polymer.2014.10.078.
- [12] Asahi Kasei Europe GmbH, Polyamide Foam Product Brochure, (2019).
- [13] Max Kron, BASF Ultramid ® Bead Foam Press Release, 2019.
- [14] D. Dörr, D. Raps, D. Kirupanantham, C. Holmes, V. Altstädt, Expanded polyamide 12 bead foams (ePA) thermo-mechanical properties of molded parts, *AIP Conf. Proc.* 2205 (2020). doi:10.1063/1.5142952.
- [15] 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.
- [16] J. Bird, PlasticsEurope, Fact Sheet Socio-economic contribution Europe, (2007) 1–3.
- [17] H. Schnell, Polycarbonate, eine Gruppe neuartiger thermoplastischer Kunststoffe. Herstellung und Eigenschaften aromatischer Polyester der Kohlensäure, *Angew. Chemie.* 68 (1956) 633–640. doi:10.1002/ange.19560682002.
- [18] H. Domininghaus, Kunststoffe, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012, ISBN:978-3-642-16172-8. doi:10.1007/978-3-642-16173-5.
- [19] G. Kämpf, Zur Ausbildung morphologischer Strukturen am Polykohlenäureester des 4,4'-Dioxydiphenyl-2,2-Propan (Polycarbonat), *Kolloid-Zeitschrift.* 172 (1960) 50–55. doi:10.1007/BF01532734.
- [20] G. Abts, T. Eckel, R. Wehrmann, Polycarbonates, in: Ullmann's Encycl. Ind. Chem., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2014: pp. 1–18. doi:10.1002/14356007.a21\_207.pub2.



- [21] W. Kaiser, Ester-Thermoplaste, in: *Kunststoffchemie Für Ingenieure*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, **2015**: pp. 339–371. doi:10.3139/9783446447745.007.
- [22] G. Zaby, G. Fengler, J. Genz, Polycarbonat-ein vielseitiger werkstoff mit zukunft, *Angew. Makromol. Chemie.* 244 (1997) 43–66. doi:10.1002/apmc.1997.052440103.
- [23] G. Abts, Thermoplaste, in: *Kunststoff-Wissen Für Einsteiger*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, **2016**: pp. 107–153. doi:10.3139/9783446451049.003.
- [24] U. Gundert-Remy, J. Bodin, C. Bosetti, R. FitzGerald, A. Hanberg, U. Hass, C. Hooijmans, A.A. Rooney, C. Rousselle, H. van Loveren, D. Wölfle, F. Barizzone, C. Croera, C. Putzu, et al., Bisphenol A (BPA) hazard assessment protocol, *EFSA Support. Publ.* 14 (2017). doi:10.2903/sp.efsa.2017.EN-1354.
- [25] C. Croera, M. Batke, E. Corsini, R.E. FitzGerald, D. Gott, E. Ntzani, U. Gundert-Remy, T. Halldorsson, H. Schroeder, E. Scanziani, I. Steffensen, B. Ulbrich, I. Waalkens-Berendsen, D. Wölfle, et al., Testing the study appraisal methodology from the 2017 Bisphenol A (BPA) hazard assessment protocol, *EFSA Support. Publ.* 16 (2019). doi:10.2903/sp.efsa.2019.EN-1732.
- [26] V. Kumar, J. Weller, Production of Microcellular Polycarbonate Using Carbon Dioxide for Bubble Nucleation, *J. Eng. Ind.* 116 (1994) 413–420. doi:10.1115/1.2902122.
- [27] M.R. Holl, J.L. Garbini, W.R. Murray, V. Kumar, A steady-state mass balance model of the polycarbonate-CO<sub>2</sub> system reveals a self-regulating cell growth mechanism in the solid-state microcellular process, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 39 (2001) 868–880. doi:10.1002/polb.1061.
- [28] Z. Ma, G. Zhang, Q. Yang, X. Shi, A. Shi, Fabrication of microcellular polycarbonate foams with unimodal or bimodal cell-size distributions using supercritical carbon dioxide as a blowing agent, *J. Cell. Plast.* 50 (2013) 55–79. doi:10.1177/0021955X13503849.
- [29] J.E. Weller, V. Kumar, Solid-state microcellular polycarbonate foams. I. The steady-state process space using subcritical carbon dioxide, *Polym. Eng. Sci.* 50 (2010) 2160–2169. doi:10.1002/pen.21736.
- [30] J.E. Weller, V. Kumar, Solid-state microcellular polycarbonate foams II. The effect of cell size on tensile properties, *Polym. Eng. Sci.* 50 (2010) 2170–2175. doi:10.1002/pen.21737.
- [31] 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. doi:10.1021/ie0400402.
- [32] R. Gendron, L.E. Daigneault, Continuous Extrusion of Microcellular Polycarbonate, *Polym. Eng. Sci.* 43 (2003) 1361–1377. doi:10.1002/pen.10116.
- [33] I. Sánchez-Calderón, V. Bernardo, J. Martín-de-León, M.Á. Rodríguez-Pérez, Novel approach based on autoclave bead foaming to produce expanded polycarbonate (EPC) bead foams with microcellular structure and controlled crystallinity, *Mater. Des.* 212 (2021) 110200. doi:10.1016/j.matdes.2021.110200.
- [34] N. Weingart, D. Raps, J. Kuhnigk, A. Klein, V. Altstädt, Expanded polycarbonate (Epc)—a new generation of high-temperature engineering bead foams, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 1–19. doi:10.3390/polym12102314.
- [35] V. Kumar, J.E. Weller, A model for the unfoamed skin on microcellular foams, *Polym. Eng. Sci.* 34 (1994) 169–173. doi:10.1002/pen.760340302.
- [36] V. Kumar, M. VanderWel, J. Weller, K. a. Seeler, Experimental Characterization of the Tensile Behavior of Microcellular Polycarbonate Foams, *J. Eng. Mater. Technol.* 116 (1994) 439. doi:10.1115/1.2904310.
- [37] M.N. Bureau, V. Kumar, Fracture toughness of high density polycarbonate microcellular foams, *J. Cell. Plast.* 42 (2006) 229–240. doi:10.1177/0021955X06063512.

- [38] K.A. Seeler, V. Kumar, Effect of CO<sub>2</sub> Saturation and Desorption on the Fatigue Life of Polycarbonate, *J. Eng. Mater. Technol.* 116 (1994) 451. doi:10.1115/1.2904312.
- [39] S. Bangaru, O. Kriha, H. Ruckdäschel, P. Desbois, F. Gruber, K. Hanh, Expandable pelletized materials based on polyester, US 9249270 B2, 2016.
- [40] W. Kaewmesri, P.C. Lee, C.B. Park, J. Pumchusak, Effects of CO<sub>2</sub> and talc contents on foaming behavior of recyclable high-melt-strength PP, *J. Cell. Plast.* 42 (2006) 405–428. doi:10.1177/0021955X06066995.
- [41] 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. doi:10.1016/j.energy.2006.03.026.
- [42] M. Nishii, K. Hayashi, Solid-State Polymerization, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 5 (1975) 135–149. doi:10.1146/annurev.ms.05.080175.001031.
- [43] T.J.A. Loontjens, E.J. Goethals, Chain Extension by Ring Opening, in: *Polym. Sci. A Compr. Ref.*, Elsevier, 2012: pp. 633–644. doi:10.1016/B978-0-444-53349-4.00117-5.
- [44] 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, in: *Antec*, 2008: pp. 1682–1686.
- [45] B. Guo, C.-M. Chan, Chain extension of poly(butylene terephthalate) by reactive extrusion, *J. Appl. Polym. Sci.* 71 (1999) 1827–1834. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19990314)71:11<1827::AID-APP13>3.0.CO;2-7.
- [46] A.A. Tavares, D.F.A. Silva, P.S. Lima, D.L.A.C.S. Andrade, S.M.L. Silva, E.L. Canedo, Chain extension of virgin and recycled polyethylene terephthalate, *Polym. Test.* 50 (2016) 26–32. doi:10.1016/j.polymertesting.2015.11.020.
- [47] T. Köppl, D. Raps, V. Altstädt, E-PBT - Bead foaming of poly(butylene terephthalate) by underwater pelletizing, *J. Cell. Plast.* 50 (2014) 475–487. doi:10.1177/0021955X14528524.
- [48] J.S. Colton, N.P. Suh, Nucleation of microcellular foam: Theory and practice, *Polym. Eng. Sci.* 27 (1987) 500–503. doi:10.1002/pen.760270704.
- [49] A. Colin, Coalescence in Foams, in: *Foam Eng.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2012: pp. 75–90. doi:10.1002/9781119954620.ch5.
- [50] D. Weaire, S.T. Tobin, A.J. Meagher, S. Hutzler, Foam Morphology, in: *Foam Eng.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2012: pp. 5–26. doi:10.1002/9781119954620.ch2.
- [51] S.A. Koehler, Foam Drainage, in: *Foam Eng.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2012: pp. 27–58. doi:10.1002/9781119954620.ch3.
- [52] N.D. Denkov, S.S. Tcholakova, R. Höhler, S. Cohen-Addad, Foam Rheology, in: *Foam Eng.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2012: pp. 91–120. doi:10.1002/9781119954620.ch6.
- [53] F.-J. Dietzen, G. Ehrmann, Verfahren zur herstellung von expandierbarem polystyrol, WO2003106544A2, 2003.
- [54] BASF SE, Produktportfolio von Neopor und Styropor, (2020).
- [55] 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. doi:10.1177/0021955X11404833.
- [56] M. Nofar, A. Ameli, C.B. Park, A novel technology to manufacture biodegradable polylactide bead foam products, *Mater. Des.* 83 (2015) 413–421. doi:10.1016/j.matdes.2015.06.052.
- [57] T. Standau, C. Zhao, S.M. Castellón, C. Bonten, V. Altstädt, Chemical modification and foam processing of polylactide (PLA), *Polymers (Basel)*. 11 (2019). doi:10.3390/polym11020306.

- [58] M. Nofar, A. Tabatabaei, H. Sojoudiasli, C.B. Park, P.J. Carreau, M.C. Heuzey, M.R. Kamal, Mechanical and bead foaming behavior of PLA-PBAT and PLA-PBSA blends with different morphologies, *Eur. Polym. J.* 90 (2017) 231–244. doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.03.031.
- [59] M. Nofar, C.B. Park, Poly (lactic acid) foaming, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1721–1741. doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.04.001.
- [60] L.M. Matuana, C.A. Diaz, Study of Cell Nucleation in Microcellular Poly(lactic acid) Foamed with Supercritical CO<sub>2</sub> through a Continuous-Extrusion Process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 2186–2193. doi:10.1021/ie9011694.
- [61] S. Pilla, S.G. Kim, G.K. Auer, S. Gong, C.B. Park, Microcellular extrusion-foaming of polylactide with chain-extender, *Polym. Eng. Sci.* 49 (2009) 1653–1660. doi:10.1002/pen.21385.
- [62] BASF, BASF extends its portfolio of innovative foam solutions with ecovio® EA - Press Release, 2016, ISBN:2027834400.
- [63] J. Lohmann, S. Sampath, P. Gutmann, Method for producing expandable granulates containing polylactic acid, WO 2016/096481, 2016.
- [64] BASF Aktiengesellschaft, BASF has developed the world's first particle foam based on polyethersulfone - Press Release, 2018.
- [65] I.A. Fonseca Queiroz da, P. Gutmann, J. Braeuer, G. Graessel, R. BIRLI, M. Schmidt, S. BURKHART, A. Keller, F. Hennenberger, Expandierbare, treibmittelhaltige granulate auf basis von hochtemperaturthermoplasten, WO2019025245A1, 2019.
- [66] C. Traßl, D. Holleyn, K. Bernhard, Pei particle foams for applications in aviation interiors, WO2019038213A1, 2020.
- [67] O. Kriha, K. Hahn, P. Desbois, V. Warzelhan, H. Ruckdäschel, M. Hofmann, C. Exner, R. Hingmann, Expandable Polyamide Granules, WO2011/134996, 2011.
- [68] C. Schips, K. Hahn, Elastic Particle Foam Based On Polyolefin/Styrene Polymer Mixtures, WO2008125250 A1, 2008.
- [69] T. Standau, P. Schreiers, K. Hilgert, V. Altstädt, Properties of bead foams with increased heat stability made from the engineering polymer polybutylene terephthalate (E-PBT), *AIP Conf. Proc.* 2205 (2020) 1–6. doi:10.1063/1.5142954.
- [70] M. Zubair, R. Ferrari, O. Alagha, N.D. Mu'azu, N.I. Blaisi, I.S. Ateeq, M.S. Manzar, Microwave foaming of materials: An emerging field, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 1–39. doi:10.3390/polym12112477.
- [71] H. Günzler, H.-U. Gremlich, Absorption und Molekülbau, in: IR-Spektroskopie Eine Einführung, 4th ed., Wiley-VHC Verlag, 2013: pp. 9–37. doi:10.1002/9783527662852.ch2.
- [72] K. Bernhard, I. Liebl, D. Holleyn, Prefoaming of Poly(meth)acrylimide particles for subsequent foam moulding in closed tools, WO2015082509A1, 2015.
- [73] Y.P. Khanna, W.P. Kuhn, Measurement of crystalline index in nylons by DSC: Complexities and recommendations, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 35 (1997) 2219–2231. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(199710)35:14<2219::AID-POLB3>3.0.CO;2-R.
- [74] Jens Stange, Einfluss rheologischer Eigenschaften auf das Schäumverhalten von Polypropylenen unterschiedlicher molekularer Struktur, Universität Erlangen-Nürnberg, 2006. doi:urn:nbn:de:bvb:29-opus-3714.
- [75] G. Li, J. Wang, C.B. Park, R. Simha, Challenge to measurement of the solubility of CO<sub>2</sub> in polycarbonates, *Polym. Process. Soc. 20th Annu. Meet.* (2004).
- [76] Y. Sun, M. Matsumoto, K. Kitashima, M. Haruki, S.I. Kihara, S. Takishima, Solubility and diffusion coefficient of supercritical-CO<sub>2</sub> in polycarbonate and CO<sub>2</sub> induced crystallization of polycarbonate, *J. Supercrit. Fluids.* 95 (2014) 35–43. doi:10.1016/j.supflu.2014.07.018.

- [77] B. Mallet, K. Lamnawar, A. Maazouz, Compounding and Melt Strengthening of Poly(Lactic Acid): Shear and Elongation Rheological Investigations for Forming Process, *Key Eng. Mater.* 554–557 (2013) 1751–1756. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.554-557.1751.
- [78] Y.M. Corre, A. Maazouz, J. Duchet, J. Reignier, Batch foaming of chain extended PLA with supercritical CO<sub>2</sub>: Influence of the rheological properties and the process parameters on the cellular structure, *J. Supercrit. Fluids.* 58 (2011) 177–188. doi:10.1016/j.supflu.2011.03.006.
- [79] 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. doi:10.3390/polym13040582.
- [80] H. Münstedt, Rheological properties and molecular structure of polymer melts, *Soft Matter*. 7 (2011) 2273. doi:10.1039/c0sm00891e.
- [81] S.G. Kazarian, M.F. Vincent, F. V. Bright, C.L. Liotta, C.A. Eckert, Specific intermolecular interaction of carbon dioxide with polymers, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 1729–1736. doi:10.1021/ja950416q.
- [82] S.G. Kazarian, M.F. Vincent, F. V. Bright, C.L. Liotta, C.A. Eckert, Specific Intermolecular Interaction of Carbon Dioxide with Polymers, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 1729–1736. doi:10.1021/ja950416q.
- [83] S.I. Moon, C.W. Extrand, Water vapor permeation resistance of polycarbonate at various temperatures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 8961–8965. doi:10.1021/ie900842t.
- [84] F. Nilsson, K. Hallstenson, K. Johansson, Z. Umar, M.S. Hedenqvist, Predicting solubility and diffusivity of gases in polymers under high pressure: N<sub>2</sub> in polycarbonate and poly(ether-ether-ketone), *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 8655–8663. doi:10.1021/ie300975h.
- [85] N. Weingart, D. Raps, M. Lamka, M. Demleitner, V. Altstädt, H. Ruckdäschel, Influence of thermo-oxidative Ageing on the mechanical Properties of the Bead Foams made of Polycarbonate and Polypropylene, *Polym. Sci.* (2023).
- [86] D.B. Ninković, D.Z. Vojislavljević-Vasilev, V.B. Medaković, M.B. Hall, E.N. Brothers, S.D. Zarić, Aliphatic–aromatic stacking interactions in cyclohexane–benzene are stronger than aromatic–aromatic interaction in the benzene dimer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 25791–25795. doi:10.1039/C6CP03734H.
- [87] P.S. Arora, R.C. Phutela, P.P. Singh, Interaction of cyclopentane with benzene, carbon tetrachloride and cyclohexane, *Thermochim. Acta.* 10 (1974) 47–53. doi:10.1016/0040-6031(74)85022-7.
- [88] E. Kiran, P. Debenedetti, C.J. Peters, *Supercritical Fluids: Fundamentals and Applications*, p. 576, Kluwer Academic Publishers, 1994, ISBN:0-7923-2942-2.
- [89] N. Faridi, D. Todd, Solubility measurements of blowing agents in polyethylene terephthalate, *J. Cell. Plast.* 43 (2007) 345–356. doi:10.1177/0021955X07079071.
- [90] V. Romanov, S. Ludwig, N. Reuber, Method and device for producing a particle foam part, WO2017125410A1, 2017.
- [91] H. Fleurent, S. Thijs, The Use of Pentanes as Blowing Agent in Rigid Polyurethane Foam, *J. Cell. Plast.* 31 (1995) 580–599. doi:10.1177/0021955X9503100606.
- [92] 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. doi:10.1177/0021955X19864107.
- [93] Sabic, SABIC Press Release “polycarbonate based on certified renewable feedstock,” (2019).
- [94] S. Zepnik, D. Sander, S. Kabasci, C. Hopmann, Structural Foams of Biobased Isosorbide-Containing Copolycarbonate, *Int. J. Polym. Sci.* 2017 (2017). doi:10.1155/2017/4308687.

- [95] O. Hauenstein, M. Reiter, S. Agarwal, B. Rieger, A. Greiner, Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO<sub>2</sub> with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency, *Green Chem.* 18 (2016) 760–770. doi:10.1039/C5GC01694K.
- [96] N. Kindermann, À. Cristòfol, A.W. Kleij, Access to Biorenewable Polycarbonates with Unusual Glass-Transition Temperature (T<sub>g</sub>) Modulation, *ACS Catal.* 7 (2017) 3860–3863. doi:10.1021/acscatal.7b00770.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten:

Name: Nick Weingart  
Anschrift: Kurt-Schumacher-Ring 109  
51377 Leverkusen  
Telefon: +49 176 62292676  
E-Mail: weingart-nick@gmx.net  
Geburtsdatum und Geburtsort: 17.07.1990 in Qostanai (Kaz)  
Nationalität: Deutsch



### Beruflicher Werdegang:

2022 – jetzt **Experte für Materialprüfung** Covestro Deutschland AG  
2017 – 2022 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter (Doktorand)** am  
Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, Universität Bayreuth  
PhD-Thesis: *Entwicklung eines kontinuierlichen Schaum-  
prozesses für neuartige expandierte und expandierbare  
Polycarbonat Partikelschäume in struktureller Anwendung*

### Studium:

2014 – 2016 Studium an der Universität Bayreuth,  
Fachrichtung: **Polymer Science**  
Masterarbeit: *Reaktive Schaumextrusion von Polylactid mit  
Peroxiden*  
Abschluss: **Master of Science (1.6)**

2011 – 2014 Studium an der Universität Bayreuth,  
Fachrichtung: **Polymer- und Kolloidchemie**  
Bachelorarbeit: *Synthese von Polyethylen-Makromonomer  
und die freie radikalische ringöffnende Copolymerisation  
mit 2-Methylen-1,3-dioxepan sowie 5,6-Benzo-2-methylen-  
1,3-dioxepan*  
Abschluss: **Bachelor of Science (2.3)**

**Sprachen:**

Russisch (Muttersprache)  
Deutsch (Fließend)  
English (Fließend)  
Französisch (Grundkenntnisse)  
Spanisch (Grundkenntnisse)

**Sonstige Kenntnisse:**

Weiteres Fachwissen: 3D Druck, CAD, Thermoplast Extrusion, Schaumextrusion

EDV-Kenntnisse: Windows, MAC, Photoshop, Origin, Microsoft Office,  
WordPress, TYPO3, Basis Programmierwissen

**Interessen und Hobbys:** Sport, Technologie, Computer, Handwerken

Leverkusen, 17.05.2023

Nick Weingart

## Publikationen

- 2020 **N. Weingart**, D. Raps, M. Lu, et al., Comparison of the foamability of linear and long-chain branched polypropylene—the legend of strain-hardening as a requirement for good foamability, *Polymers (Basel)*. 12 (2020). doi:10.3390/polym12030725.
- N. Weingart**, D. Raps, J. Kuhnigk, et al., Expanded polycarbonate (EPC)—a new generation of high-temperature engineering bead foams, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 1–19. doi:10.3390/polym12102314.
- 2023 **N. Weingart**, D. Raps, M. Lamka, et al., Influence of thermo-oxidative Ageing on the mechanical Properties of the Bead Foams made of Polycarbonate and Polypropylene, *Polymer Science*. doi:10.1002/pol.20230267.

## Patentanmeldungen

- 2022 B. Wilhelmus, Y. van Veen, J. Meuchelböck, **N. Weingart**, H. Ruckdäschel, **Expandierbare, thermoplastische Polymerpartikel mit Rezyklatanteil und Verfahren zu deren Herstellung**, (EP 22183839.4)
- B. Wilhelmus, Y. van Veen, J. Meuchelböck, **N. Weingart**, H. Ruckdäschel, **Expandierte, thermoplastische Polymerpartikel mit Rezyklatanteil und Verfahren zu deren Herstellung**, (EP 22183846.9)
- 2023 **N. Weingart**, V. Altstädt, M. Nolte, T. Hungerland, A. Bronova, U. Grosser, A. Klein, D. Raps, B. Mannel, **Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat-Beads**, (EP23168652.8)
- N. Weingart**, V. Altstädt, D. Dijkstra, D. Raps, M. Nolte, A. Klein, B. Mannel, A. Bronova, **Verfahren zur Herstellung von nachexpandierbaren Polycarbonat-Beads und entsprechende Polycarbonat-Beads**, (EP23168654.4)
- N. Weingart**, V. Altstädt, B. Mannel, A. Klein, H.-J. Thiem, U. Grosser, D. Raps, **Verfahren zur Herstellung von Schaumteilchen aus einer Polycarbonat-Formulierung**, (EP23168655.1)