Untersuchung der zeitabhängigen strukturellen Veränderungen von rPET und rPET/PBT-Blends während der reaktiven Extrusion: Einfluss von Prozessparametern und Materialzusammensetzung

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

von
Andreas Himmelsbach, M. Sc.
aus
Lahr (Schwarzwald)

Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Holger Ruckdäschel
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Johannes Brendel
Tag der mündlichen Prüfung:	02.10.2026

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe
Universität Bayreuth
2026

Kurzfassung

Polyethylenterephthalat (PET) ist einer der weltweit am häufigsten, verwendeten Kunststoff und findet breiten Einsatz in der Verpackungsindustrie, im Bauwesen und in technischen Anwendungen, wie z.B. Schaumstoffen. Aufgrund des hohen Mengenverbrauchs an PET rückt das Recycling in eine zentrale Rolle, damit Ressourcen geschont und Kosten gesenkt werden können. Besonders das mechanische Recycling stellt wirtschaftlich eine attraktive und vergleichsweise einfache Methode dar. Jedoch verschlechtern sich die Materialeigenschaften beim Recyling durch thermischen und scherrinduzierten Abbau, was den Einsatz von recyceltem Polyethylenterephthalat (rPET) begrenzt. Durch reaktive Extrusion und den Zusatz geeigneter Additive kann rPET chemisch aufgewertet werden. Die vorliegende Arbeit untersucht diese chemische Aufbereitung sowie Strategien zur Steigerung der Effizienz der Reaktion mit dem Kettenverlängerer (KV), um die Materialeigenschaften von rPET zu verbessern und den Ressourceneinsatz nachhaltiger zu gestalten. Bei konstanter Formulierung (rPET + 0,5 % KV) wurden der Einfluss der Drehzahl und des Massestroms auf die resultierende Viskosität des modifizierten rPET in der Extrusionslinie untersucht. Darüber hinaus wurde der Einfluss von PBT auf das Fließverhalten und die KV-Reaktion genauer betrachtet.

Es konnte gezeigt werden, dass die Viskosität von rPET durch die Verarbeitung mit 0,5 % KV bei einem Durchsatz von 6 $kg*h^{-1}$, einer Temperatur von 265 °C und einer Schneckendrehzahl von 120 rpm im Doppelschneckenextruder von 678 Pa·s auf 1741 Pa·s gesteigert werden kann. Sowohl eine Erhöhung als auch eine Verringerung der Extruderdrehzahl bei konstantem Durchsatz führten hingegen zu einer teils signifikant geringeren Viskosität. Ein vergleichbares Verhalten wurde auch für den Einfluss des Durchsatzes bei konstanter Drehzahl des Doppelschneckenextruders beobachtet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Verweilzeit der Schmelze und die eingebrachte Scherung in einem empfindlichen Gleichgewicht stehen, das einen entscheidenden Einfluss auf die ablaufende KV-Reaktion ausübt. Eine zu geringe Scherung verhindert die Aufrechterhaltung der KV-Reaktion, wodurch sich eine weniger verzweigte Polymerarchitektur ausbildet. Ebenso führt eine zu kurze Verweilzeit zu einer ineffizienten Nutzung des KV, da dem System nicht genügend Reaktionszeit zur Verfügung steht. Aus der kinetischen Betrachtung der Reaktion konnte abgeleitet werden, dass die KV-Modifikation ausschließlich im Doppelschneckenextruder stattfindet.

Durch die Zugabe von PBT verbessert sich das Fließverhalten von rPET deutlich, was die Verarbeitung insgesamt erleichtert. Zudem zeigte sich, dass die Fließaktivierungsenergie mit steigendem PBT-Anteil zunimmt, was auf eine stärker verzweigte Polymerarchitektur hindeuten

könnte. Die KV-Reaktion läuft somit bevorzugt mit PBT ab. Diese Annahme konnte jedoch durch ergänzende rheologische Untersuchungen nicht eindeutig bestätigt werden.

Insgesamt zeigte sich, dass die scherinduzierten Prozessparameter einen maßgeblichen Einfluss auf die Viskosität von modifiziertem rPET sowie den rPET/PBT-Blends hatten. Durch eine gezielte Optimierung dieser Parameter konnten die rheologischen Eigenschaften deutlich verbessert werden, da der KV effektiver genutzt und unerwünschte Nebenreaktionen minimiert wurden.

Short summary

PET is one of the most widely used plastics worldwide, with applications in packaging, construction, and advanced technologies, like foams. Therefore, recycling plays a crucial role in conserving resources and reducing costs. In particular, mechanical recycling is an attractive and comparatively inexpensive method. However, thermal and shear-induced degradation can cause the material properties to deteriorate, which limits the use of rPET. Reactive extrusion with the addition of suitable additives can chemically upgrade rPET via a CE reaction. The thesis investigates this chemical treatment, as well as strategies to increase the efficiency of the CE reaction, with the aim of improving material properties and making more sustainable use of resources. With a constant formulation, this study investigated the influence of screw speed and throughput in the extrusion line on resulting viscosity. Additionally, the impact of PBT on extrusion behaviour and viscosity was examined in detail.

It was demonstrated that the viscosity of rPET can be increased from 678 Pa·s to 1,741 Pa·s by processing it in a twin-screw extruder at 0.5 wt.-% KV, with a throughput of 6 kg/h, a barrel temperature of 265 °C, and a screw speed of 120 rpm. However, increasing or decreasing the screw speed at a constant throughput led to significantly lower viscosity. Similar behaviour was also observed in relation to throughput at a constant speed in the twin-screw extruder. The results show that the residence time of the melt and the applied shear are in a delicate balance that decisively influences the CE reaction. Insufficient shear prevents the CE reaction from being maintained, resulting in a less branched polymer architecture. Similarly, insufficient residence time leads to inefficient CE utilisation, as the system does not have sufficient reaction time. A kinetic analysis of the reaction reveals that CE modification exclusively occurs in the twin-screw extruder.

Adding PBT significantly improves the flow behaviour of rPET, facilitating overall processing. Additionally, it was found that the flow activation energy increases with rising PBT content. This suggests that the existing polymer architecture may be more branched. Thus, the CE reaction preferably proceeds with PBT. However, supplementary rheological investigations could not conclusively confirm this assumption.

Overall, the shear-induced process parameters were found to have a significant influence on the viscosity of modified rPET. Specifically optimising these parameters significantly improved the rheological properties, as the CE was used more effectively and undesirable side reactions were minimised.

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Holger Ruckdäschel für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Lehrstuhl anfertigen zu können, für seine wissenschaftliche Begleitung während der Anfertigung dieser Arbeit, sowie für die Übernahme des Erstgutachtens. Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. Johannes Brendel für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Des Weiteren möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung des Projekts AL 474/51-1 danken, aus dem sich die Fragestellungen und letztendlich diese Arbeit ergeben haben. In diesem Zusammenhang bedanke ich mich auch bei meinen Projektpartnern der Technischen Universität Istanbul, Herrn Prof. Dr. Mohammedreza Nofar und Yavuz Akdevelioglú für die erfolgreiche Zusammenarbeit und zahlreiche, wertvolle Diskussionen.

Meinen Kolleg*innen am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe danke ich für die anregenden Gespräche und die hilfreiche Unterstützung. Besonders bedanken möchte ich mich bei Tobias Standau, Christian Brütting, Teresa Menzel, Karim Ali Shah, Malvina Boutigny, Christian Töpfer und Florian Stephan für die umfangreichen fachliche und persönliche Unterstützung, die mir stets eine große Hilfe war.

Mein besonderer Dank gilt zudem Ute Kuhn für die Unterstützung bei den rheologischen und thermischen Charakterisierungen meiner Proben. Sebastian Gröschel danke ich für die unermüdliche Hilfe bei den zahlreichen Extrusionsversuchen, insbesondere beim Schäumen von rPET. Beiden bin ich außerdem für die gemeinsamen Pausen, die aufmunternden Gespräche und die moralische Unterstützung sehr dankbar.

Weiterhin möchte ich mich bei Annika Pfaffenberger, Andreas Mainz, Alexander Brückner, Markus Schirmer, Rika Schneider und Beate Bojer für die Unterstützung im Rahmen des DFG Projekts bedanken, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Auch bedanke ich mich bei Leo Gerschmann, Janina Rebhan, Catharina Stierle, Svenja Kröner, Lukas Jakob und Maria Schüler, die mich im Projekt mit ihren Praktikums- und Abschlussarbeiten unterstützt haben.

Zuletzt, aber keineswegs weniger bedeutend, danke ich meiner Familie. Meinen Eltern danke ich für ihre stetige Ermutigung und Unterstützung. Ihr Glaube an mich hat mir besonders in schwierigen Zeiten Kraft gegeben. Melina, dir danke ich von Herzen für deine Geduld, deine Unterstützung und dafür, dass du mich während der gesamten Promotion immer aufgefangen und dabei oft deine eigenen Bedürfnisse zurückgestellt hast.

Anmerkung des Autors

Für die vorliegende wissenschaftliche Arbeit wurden KI-Werkzeuge, namentlich ChatGPT und DeepL, ausschließlich in unterstützender Funktion zur sprachlichen Überarbeitung eingesetzt.

ChatGPT diente dabei der Optimierung bereits eigenständig verfasster Textpassagen hinsichtlich des Satzbaues und der Sprache, beispielsweise durch Prompts wie „verbessere Satzbau und Sprache“, „vereinfache Sprache“ oder „teile den folgenden Satz in mehrere Sätze auf“. Darüber hinaus wurde DeepL zur sprachlichen Überarbeitung der englischsprachigen Zusammenfassung verwendet.

Es wurden keine KI-Werkzeuge verwendet um Inhalte zu erstellen, Hypothesen zu entwickeln, Ergebnisse zu interpretieren, Literatur zu generieren oder Literatur auszuwählen. Auch kamen keine KI-Werkzeuge zur Auswertung der gewonnenen Daten oder für methodische Entscheidungen zum Einsatz.

Sämtliche inhaltlichen Aussagen, Analysen, Schlussfolgerungen sowie die Auswahl und Bewertung der verwendeten Literatur beruhen vollständig auf der eigenständigen wissenschaftlichen Arbeit des Autors.

Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung
BO	Bayes´sche Optimierung
CO_2	Kohlenstoffdioxid
DMT	Dimethylester
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EG	Ethylenglykol
FT-IR	Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie
G´	Speichermodul
G´´	Verlustmodul
GPC	Gelpermeationschromatographie
HDPE	Hochdichtes Polyethylen, engl.: *High density polyethylene*
KV	Kettenverlängerer
L/D	Verhältnis von Länge zu Durchmesser
NMR	Kernspinresonanz, engl.: *Nuclar Magnetic Resonance*
PA	Polyamid
PBAT	Poly(butylenadipat-co-terephthalat)
PBS	Polybutylensuccinat
PBSA	Poly[(butylensuccinat)-co-adipat]
PBT	Polybutylenterephthalat
PDI	Polydispersionsindex

PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PETA	Pentaerythrittetraacrylat
PLA	Polylactid
PMDA	Pyromellitsäuredianhydrid
PP	Polypropylen
PPC	Polypropylen-Copolymer
PVA	Polyvinylalkohol
PVC	Polyvinylcarbonat
rPET	Recyceltes Polyethylenterephthalat
SME	Spezifische mechanische Energie
SSP	Festphasenpolymerisation
TGDDM	Tetraglycidyldiamin-diphenylmethan
TPA	Terephthalsäure, engl.: *terephthalic acid*
TSE	Doppelschneckenextruder, engl.: *twin screw extruder*
TTS	Zeit-Temperatur-Superposition, engl.: *Time-Temperature-Superposition*
wt.-%	Massenanteil, engl.: weight-percent

Formelzeichen

Formelzeichen	Bedeutung	Gleichung
ν	Reaktionsgeschwindigkeit	2.1, 2.3, 2.4, 2.8
[A]	Konzentration einer Komponente	2.1 - 2.5, 2.8
k	Reaktionskinetikkonstante	2.1 – 2.5, 2.8-2.10, 6.1
$[A]_0$	Ausgangskonzentration einer Komponente	2.2, 2.5, 5.35, 5.36
t	Zeit	2.1-2.5, 2.8
E_A	Aktivierungsenergie	2.9, 6.3
T	Temperatur	2.9, 2.23, 6.3, 6.10
R	universelle Gaskonstante	2.9, 6.3, 6.10
f^{KV}	Zahlenmittlere Funktionalität	2.7
θ	Umsatz von KV	2.8, 2.9
a	Temperaturabhängiger Shiftfaktor	2.12
N	Drehzahl	2.13, 6.4, 6.8
S	Windungslänge Extruder	6.8
M	Drehmoment	2.13, 6.4
$\dot{m}$	Durchsatzmenge	2.13, 2.14, 6.2, 6.4, 6.7
τ_{ext}	Verweilzeit im Extruder	2.14, 6.2
V_{ext}	Volumen des Extruders	2.14, 6.2
η_0	Nullscherviskosität	2.15, 5.11, 5.12, 5.31, 6.10

K	Mark-Houwink Konstante	2.15, 5.12
M_w	Gewichtsgemittelte Molmasse	2.15, 5.12
α	Mark-Houwink Parameter	2.15, 5.12
$G'(\omega)$	Speichermodul	2.16, 2.17
$G''(\omega)$	Verlustmodul	2.16, 2.17
G_∞	Plateaumodul	2.16, 2.17
h(λ)	Relaxationspektrum	2.16, 2.17, 2.20, 5.18, 5.19
ω	Kreisfrequenz	2.16 - 2.18
λ	Relaxationszeit	2.16 – 2.18, 5.11
r^*	Kritischer Keimradius	2.22
γ	Oberflächenspannung des Kristallisationskeims	2.22
ΔG_v	Volumetrische freie Energieänderung	2.22
K_g	Nukleierungskonstante	2.23
f	Temperaturkorrekturfaktor	2.23
λ_l	Relaxationszeit linearer Thermoplaste	5.20, 5.21, 5.23-5.25
τ	Schubspannung	5.1, 5.6, 5.13, 5.14
Δp	Druckdifferenz	5.1
H	Höhe	5.1, 5.2
L	Länge	5.1, 5.27, 6.8
W	Spaltweite	5.2

$\dot{\gamma}_{ap}$	Scheinbare Scherrate	5.2, 5.3, 5.26, 5.28, 5.29
$\dot{\gamma}_{true}$	Scherrate	5.3, 5.4
$\dot{V}$	Volumenstrom	5.2
η	Viskosität	5.4, 5.10, 5.11, 5.31, 6.9, 6.10
M	Drehmoment	5.6
r	Radius	5.6 - 5.9, 5.26, 5.27
τ_m	Mittlere Schubspannung	5.10
$\dot{\gamma_m}$	Mittlere Scherrate	5.10
a	Übergangsparameter	5.11
n_η	Fließindex, Steigung der Viskosität im scherverdünnenden Bereich	5.11
γ	Scherrate	5.13, 5.14, 5.29, 6.1
$\lvert G^* \rvert$	Komplexen Modul	5.15
δ	Verlustfaktor	5.13, 5.14, 5.16
τ_{app}	Scheinbare Schubspannung	5.27, 5.28
η_{app}	Scheinbare Viskosität	5.28
τ_w	Schubspannung Wandhaftung	5.29
p_{ap}	Scheinbarer Düsendruck	5.30
p_{on}	Düseneingangsdruck	5.30
p_{out}	Düsenausgangsdruck	5.30
p_{ac}	Atmosphärendruck	5.30

$E_{A,Fließ}$	Fließaktivierungsenergie	5.31, 6.10
V	Abzugsverhältnis	5.32, 5.33
v	Abzugsgeschwindigkeit t = x	5.32
v_0	Abzugsgeschwindigkeit t = 0	5.32
F(x)	Abzugskraft	5.33
F_{cr}	Kritische Abzugskraft	5.33, 5.34
δ_{cr}	Schmelzefestigkeit	5.34
V_{cr}	Kritische Abzugsgeschwindigkeit	5.34
$\chi(t)$	Relative Kristallinität	5.35, 5.36
k	Kristallisationskinetikkonstante	5.35, 5.36
n	Avrami-Parameter	5.35, 5.36
X	Umsatz	6.3
k_M	Gerätekonstante des Extruderantriebes	6.6, 6.7
I	Stromstärke	6.6, 6.7
I_0	Stromstärke im Leerlauf	6.6, 6.7

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Motivation 1

2 Stand der Wissenschaft 3

2.1 Recycling von Polyester 3
2.1.1 Chemisches Recycling 3
2.1.2 Mechanisches Recycling 4
2.1.3 Vergleich der Materialeigenschaften von PET und rPET 4
2.2 Polyethylenterephthalat 6
2.2.1 Synthese und Struktur 6
2.2.2 Abbaumechanismen während des Extrusionsprozess 7
2.2.3 Chemische Modifikationen des PET im Extrusionsprozess 10
2.3 Grundlagen der Reaktionskinetik 13
2.3.1 Anwendung der Reaktionskinetik im Batch-Prozess 17
2.3.2 Anwendung der Reaktionskinetik im Extrusionsprozess 20
2.4 Reaktive Extrusion von rPET 22
2.4.1 Einfluss der spezifischen mechanischen Energie auf das Molekulargewicht 22
2.4.2 Einfluss der mittleren Verweilzeit auf das Molekulargewicht 23
2.5 Rheologische Eigenschaften von KV modifizierten Polyestern 24
2.5.1 Einfluss von KV auf die Fließeigenschaftenn von Polymerschmelzen 25
2.5.2 Einfluss von KV auf die komplexen Eigenschaften von Polymerschmelzen 29
2.5.3 Von der Fließkurve zur Polymerarchitektur 33
2.6 Kristallisationsverhalten von KV modifizierten Polyestern 38
2.7 Einfluss von PBT auf die Materialeigenschaften von rPET 41
2.8 Zusammenfassung der Literatur 43

3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit 45

4 Material 49

4.1 Polymere 49
4.2 Kettenverlängerer 49

5 Experimentelle Methoden 51

5.1 Probenpräparation 51
5.1.1 Mikrocompounder 51
5.1.2 Reaktive Extrusion 51
5.1.3 Formpressen 53
5.2 Rheologische Charakterisierung 53
5.2.1 Inline-Rheometrie 53
5.2.2 Oszillationsrheometrie 55
5.2.3 Kapillarrheometrie 60
5.2.4 Schmelzefestigkeitsbestimmung 61
5.3 Spektroskopische Charakterisierung 63
5.3.1 Infrarotspektroskopie 63
5.3.2 Kernspinresonanzspektroskopie 63
5.3.3 Gelpermeationschromatographie 63
5.4 Thermische Charakterisierung 64
5.4.1 Isotherme Kristallisationskinetik 64

6 Ergebnisse und Diskussion 67

6.1 Untersuchung der Reaktionskinetik im Batchbetrieb 67
6.2 Untersuchung der Prozesskinetikkonstante 71
6.2.1 Vorversuche zur Einschätzung der Reproduzierbarkeit 71
6.2.2 Einfluss des Massestroms auf die Prozesskinetikkonstante 72
6.2.3 Einfluss der Drehzahl des Doppelschneckenextruder 95
6.3 Untersuchung des Einflusses von PBT auf den Extrusionsprozess von rPET 113

7 Zusammenfassung und Ausblick 124

Abbildungsverzeichnis 130

Anhang 136

A. Molmassenverteilung 136
B. Konfiguration der Extrusionsanlage 137
C. Temperaturprofile während der Versuchsreihen 138

D. FTIR-Spektren 139
E. NMR-Spektren 141
F. Mikrocompounder Versuche 144
G. Vorversuche – Bayes´sche Optimierung der rPET Extrusion 145

Literatur- und Quellenverzeichnis 148

Publikationen 170

Begutachtete Erstautor-Publikationen 170
Weitere begutachtete Publikationen 171

Lebenslauf 172

1 Einleitung und Motivation

Polyethylenterephthalat (PET) ist nach Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) der dritthäufigste eingesetzte thermoplastische Kunststoff[1–3]. Wegen seiner vorteilhaften mechanischen, chemischen und thermischen Eigenschaften wird PET insbesondere im Verpackungssektor eingesetzt. Aufgrund des hohen Mengenverbrauchs an PET rückt das Recycling in eine zentrale Rolle, damit Ressourcen geschont und Kosten gesenkt werden können.

Im Jahr 2018 wurden in Europa 4,3 Millionen Tonnen PET-Verpackungen in Umlauf gebracht, von denen 45 % recycelt wurden. Besonders die werkstoffliche Verwertung von PET-Flaschen ist aufgrund der geringen Verunreinigung während der Nutzung bereits etabliert[4–6]. Dennoch lag der durchschnittliche Anteil von recyceltem PET (rPET) in europäischen PET-Flaschen bei lediglich 11 %[4]. Dies kann unter anderem auf die Veränderungen der mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften, welche meist einem Qualitätsverlust gegenüber neuwertigem PET darstellen, zurückgeführt werden[1,7–9].

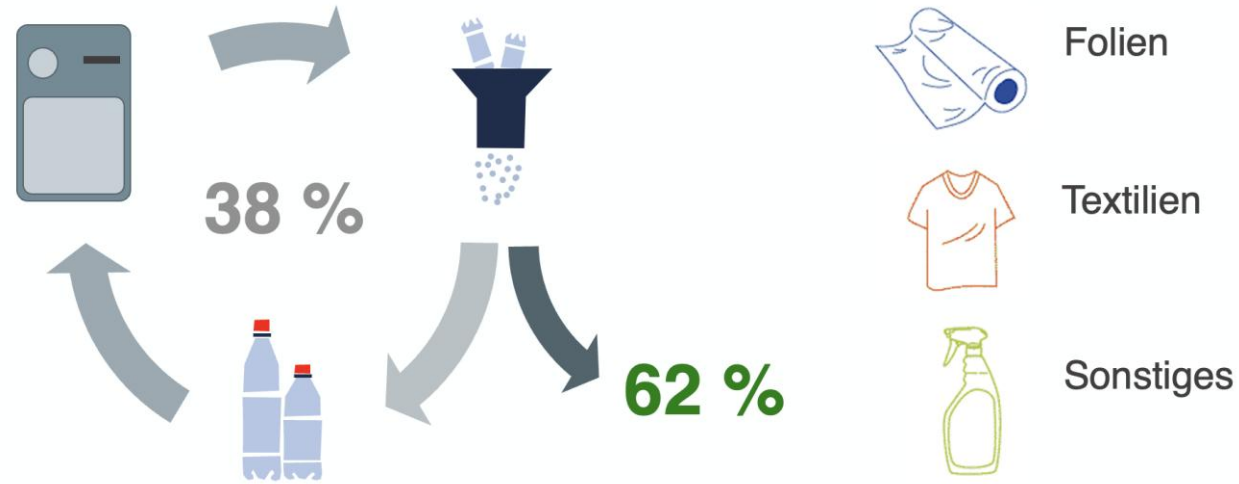


Abbildung 1: Schematische Darstellung des PET-Flaschen-Kreislauf. In Anlehnung an [10].

Aufgrund der vergleichsweise geringen mechanischen und schlechten rheologischen Eigenschaften[11–13] wird rPET derzeit vorwiegend in kurzlebigen Anwendungen eingesetzt. Eine Verlängerung des Produktlebenszyklus könnte jedoch signifikante Vorteile für die CO_2-Bilanz und eine Verringerung der Umweltbelastung mit sich bringen. Besonders vielversprechend ist der Einsatz von rPET als Schaumstoff für Dämm- und Leichtbauanwendungen[14,15]. Diese erfordern jedoch spezifische Materialeigenschaften, insbesondere in Bezug auf Viskosität, Schmelzfestigkeit und Kristallisationsverhalten.[16]

Als Polyester unterliegt PET bei hohen Temperaturen chemischen Prozessen, welche die Polymerstruktur während des Verarbeitungsvorgangs verändern können. Hierbei wird zwischen reversiblen und irreversiblen Veränderungen unterschieden. Zu den reversiblen chemischen Prozessen von PET zählen die Polykondensation und die Hydrolyse. Während bei der Polykondensation PET aus seinen monomeren Ausgangsstoffen entsteht, findet bei der Hydrolyse die Rückreaktion statt. Wodurch das chemische Gleichgewicht zwischen PET und seinen monomeren Ausgangstoffen sowie Oligomere Zwischenstufen durch das Verhältnis dieser reversiblen chemischen Prozesse bedingt ist. Außerdem kann es während der Verarbeitung auch zu Umesterungen kommen, die zu einer reversiblen Veränderung der Polymerstruktur führen könnten. Würden ausschließlich reversible Prozesse ablaufen, könnte PET ohne signifikanten Veränderung der Materialqualität wiederaufbereitet werden[17].

Jedoch ist bekannt, dass bei mehrmaliger Verarbeitung die Materialqualität von PET abnimmt[1,17–20]. Dies lässt sich durch irreversible chemische Prozesse erklären, wodurch die Polymerstruktur verzweigt, vernetzt oder es zur Auftrennung von chemischen Bindungen kommen kann[7,17]. Diese Abbaurektionen können wiederum in thermomechanischen, thermooxidativen und anaeroben Abbaureaktionen unterteilt werden, welche insbesondere bei Rezyklaten ausgeprägt sind[7–9,11]. Diese Prozesse führen zu einer Reduktion des Molekulargewichts und einer verringerten Schmelzfestigkeit, wodurch die Verarbeitbarkeit des Materials erheblich beeinträchtigt wird.

Zur Verbesserung der Eigenschaften von Polyestern existieren verschiedene Ansätze. Dazu zählen die Modifizierung mit Kettenverlängerer (KV)[14,21–23], die eine Erhöhung des Molekulargewichts bewirken, sowie die Herstellung von Polymerblends[24–26], bei denen PET mit leistungsfähigeren Polymeren kombiniert wird. Diese Methoden ermöglichen eine direkte mechanische Aufbereitung und erweitern die Einsatzmöglichkeiten von rPET.

Die reaktive Aufbereitung von Polyestern wird bisher weitgehend empirisch betrieben, wobei die KV-Konzentration an das gewünschte Viskositätsniveau oder die angestrebten Materialeigenschaften angepasst wird. Eine gezieltere Steuerung der KV-Reaktion könnte nicht nur Material einsparen, sondern auch verbesserte Materialeigenschaften ermöglichen, indem ungewollte Neben- und Abbaureaktionen reduziert oder verhindert werden. Dafür ist ein vertieftes Verständnis der Reaktionsmechanismen sowie der Einflüsse der Prozessparameter erforderlich. Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die detaillierte Untersuchung der KV-Reaktion hinsichtlich Reaktionskinetik, Polymerarchitektur und deren Zusammenhang mit den Prozessparametern am Beispiel von rPET und rPET/PBT-Blends.

2 Stand der Wissenschaft

2.1 Recycling von Polyester

Das Recycling von Polymeren ist ein essenzieller Bestandteil einer nachhaltigen Materialwirtschaft, da es zur Reduktion von Kunststoffabfällen und zur Schonung natürlicher Ressourcen beiträgt. Polyester, so auch PET, stehen aufgrund der Reversibilität der Esterbindung mit ihren monomeren Ausgangsstoffen im chemischen Gleichgewicht. Die Wiederverwertung von PET erfolgt grundsätzlich über drei Hauptverfahren: das chemische, das mechanische und das biologisch-enzymatische Recycling[1,27,28]. Während das chemische Recycling eine Depolymerisation ermöglicht und Monomere in hoher Reinheit zurückgewinnt, was insbesondere für hochwertige Anwendungen von Bedeutung ist[28], stellt das mechanische Recycling eine wirtschaftlich attraktive und vergleichsweise einfache Methode dar[1,27]. Diese ermöglicht es große Mengen an PET in relativer kurzer Zeit wiederaufzubereiten. Allerdings führen Verunreinigungen häufig zu einer Beeinträchtigung der Materialeigenschaften. Wodurch es im Gegensatz zu dem chemischen Verfahren zu einem *Down-Cycling* kommt.

Eine umweltfreundliche Alternative bietet das biologisch-enzymatische Recycling, bei dem spezifische Enzyme PET in seine Monomere zerlegen, sodass hochreine Ausgangsstoffe zurückgewonnen werden können[28,29]. Trotz der potenziellen ökologischen Vorteile hat sich in der Industrie bislang vor allem das chemische und mechanische Recycling durchgesetzt. Dies liegt unter anderem daran, dass das biologisch-enzymatische Verfahren lange Reaktionszeiten erfordert[30], kristalline Strukturen des PET den enzymatischen Abbau erschweren[29,31] sowie die Enzyme mit hohen Kosten verbunden sind. Vor allem aber ist das Verfahren im Vergleich zu den etablierten Methoden noch relativ neu und bislang wenig großtechnisch erforscht[32].

Im Folgenden werden die Recyclingverfahren der beiden bereits etablierten Methoden, das chemische und das mechanische Recycling, näher erläutert.

2.1.1 Chemisches Recycling

Das chemische Recycling von PET basiert auf der Depolymerisation des Kunststoffs in seine Ausgangsmonomere oder andere verwertbare Zwischenprodukte. Dabei werden verschiedene Solvolyseverfahren wie Hydrolyse, Methanolyse, Glykolyse oder Aminolyse eingesetzt, die jeweils unterschiedliche Monomereinheiten freisetzen[28,33,34]. Diese Monomere können zur

erneuten Polymerisation oder zur Synthese neuer Kunststoffe verwendet werden. Trotz der hohen Reinheit und Ausbeute der rückgewonnenen Monomere[32,35] ist das chemische Recycling mit erheblichen Kosten und einem hohen Energieaufwand verbunden, was seine wirtschaftliche Wettbewerbsfähigkeit im Vergleich zum mechanischen Verfahren einschränkt[1]. Aufgrund der Möglichkeit, hochwertige PET-Produkte zu erzeugen und Verunreinigungen weitgehend zu entfernen, gilt das chemische Recycling jedoch als ein vielversprechender Ansatz für Anwendungen mit hohen Qualitätsanforderungen[22,23].

2.1.2 Mechanisches Recycling

Das mechanische Recycling von PET umfasst mehrere Verfahrensschritte, beginnend mit der Entfernung von Fremdstoffen durch Sortierung und Waschprozesse[1]. Die Abtrennung von PVC ist hierbei von besonderer Bedeutung, da dessen Zersetzungsprodukte, insbesondere Salzsäure, katalytisch auf den Abbau der Polymerketten wirken und die Materialeigenschaften des rPET negativ beeinflussen können[27]. Nach der Reinigung wird das PET zerkleinert, getrocknet und anschließend im Extrusionsprozess verarbeitet[1]. Während dieses Verfahrens können thermische und hydrolytische Degradationsprozesse auftreten, die zur Verringerung des Molekulargewichts und der intrinsischen Viskosität führen[36]. Diese Effekte werden durch Feuchtigkeit, Säuren und andere Verunreinigungen verstärkt[1,27]. Innovative Ansätze wie die Vakuumreprozessierung zur Entfernung flüchtiger Komponenten, die Zugabe von Metallstabilisatoren oder die Verwendung von KV und Festphasenpolykondensation werden erforscht, um die Materialeigenschaften von rPET, meist durch die Erhöhung des Molekulargewichts, zu verbessern[28]. Trotz dieser Maßnahmen bleibt die fortschreitende Degradation bei wiederholtem Recycling eine zentrale Herausforderung des mechanischen Verfahrens[18].

2.1.3 Vergleich der Materialeigenschaften von PET und rPET

Der Einfluss der prozessinduzierten Degradation auf das rheologische, thermische und mechanische Materialverhalten wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht[11–13,37]. Torres et al.[13] analysierten die rheologischen und thermischen Eigenschaften von rPET vor sowie nach der Spritzgussverarbeitung und verglichen das Materialverhalten mit neuwertigem PET. Sie stellten fest, dass vor der Verarbeitung keine signifikanten Unterschiede zwischen handelsüblichem rPET und Neuware bestehen, da das PET während des Recyclingprozesses auf die geforderte intrinsische Viskosität bzw. das entsprechende Molekulargewicht eingestellt wird. Während des Spritzgussprozesses zeigte sich jedoch, dass das Molekulargewicht von rPET

deutlich stärker abnimmt als das von neuwertigem PET, das kaum Veränderungen aufweist[13]. Dieser Unterschied ist vor allem darauf zurückzuführen, dass rPET häufiger Verunreinigungen wie PVC oder einen höheren Feuchtegehalt aufweist als neuwertiges PET[1,27]. Dadurch ist rPET anfälliger für thermo-oxidative und hydrolytische Spaltung[7,38,39]. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch von Elamri et al.[40] sowie von Viora et al.[12] erzielt. Generell zeigen sie, dass rPET eine geringere Nullscherviskosität als neuwertiges PET aufweist[11,12]. Zudem setzt das scherverdünnende Verhalten bereits bei niedrigeren Scherraten ein, was auf die uneinheitliche Molmassenverteilung zurückgeführt wurde[13]. Während die Molmassenverteilung von neuwertigem PET gezielt durch die Synthese gesteuert werden kann, führen Recycling und Reprozessierung zu unkontrollierten Abbaureaktionen, wodurch sowohl kürzere Polymerketten als auch vernetzte Strukturen entstehen können.

Durch das Blenden von rPET mit neuwertigem PET lassen sich die viskosen Fließeigenschaften entsprechend des Blendanteils verbessern[11,40,41]. Makkam et al.[11] untersuchten, inwiefern Degradation mithilfe einer KV-Modifizierung kompensiert werden kann. Sie verglichen die elastischen Fließeigenschaften von modifiziertem rPET mit denen von neuwertigem PET. Die Ergebnisse zeigen, dass die scheinbare Dehnviskosität von modifiziertem rPET mit steigender KV-Konzentration zunimmt. Dies ist auf die Kettenverlängerung und die Bildung vernetzter Moleküle sowie die Erhöhung der Verschlaufungsdichte zurückzuführen, die die Kettenmobilität einschränken. Dennoch erreichte das modifizierte rPET nicht die Materialeigenschaften von neuwertigem PET[11].

Während die rheologischen Eigenschaften von rPET aufgrund kürzerer Polymerketten und einer breiteren Molmassenverteilung teilweise deutlich unter denen von neuwertigem PET liegen, wirken sich die kürzeren Ketten auch auf das Kristallisationsverhalten aus. Torres et al.[13] zeigten, dass rPET eine höhere Kristallinität und Kristallperfektion aufweist. Fann et al.[37] stellten hingegen fest, dass die isotherme Kristallisationsgeschwindigkeit bei 200°C von rPET durch Reprozessierung von 1,16 auf 0,02 min^{-1} reduziert wird.

Zusammenfassend führt die thermische und hydrolytische Degradation bei rPET zu einer geringeren molaren Masse, reduzierter Viskosität[11,13] und verringerten mechanischen Eigenschaften[19,42] im Vergleich zu neuwertigem PET. Gleichzeitig kann der Abbau eine schnellere Kristallisation und eine erhöhte Schmelztemperatur begünstigen[12,13,43]. Modifikationen durch KV können die Materialeigenschaften von rPET ändern, da sich durch die KV-Modifikation die Polymerarchitektur signifikant ändert. Das Niveau von neuwertigen PET kann jedoch nicht vollständig erreicht werden.

Die Materialeigenschaften, wie u.a. die Viskosität, die mechanische Festigkeit und das Kristallisationsverhalten, hängen direkt mit der chemischen Struktur des Polymers zusammen. Um diese besser verstehen zu können, werden im Folgenden die (physikalisch-)chemischen Eigenschaften von PET genauer betrachtet.

2.2 Polyethylenterephthalat

2.2.1 Synthese und Struktur

PET ist ein linearer, thermoplastischer Polyester, der durch eine Polykondensationsreaktion von Ethylenglykol (EG) und Terephthalsäure (TPA) bzw. deren Dimethylester (DMT) synthetisiert wird[1,44–46], wodurch ein hochgeordneter, teilkristalliner Polymerwerkstoff entsteht.

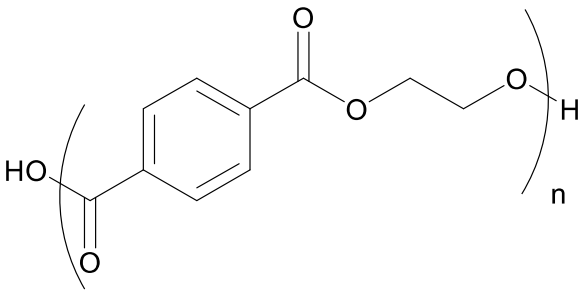


Abbildung 2: Strukturformel von PET.

Die Herstellung von PET erfolgt über zwei Hauptreaktionswege: die direkte Veresterung von TPA mit EG oder die Umesterung von DMT mit EG[44,46,47]. Das Umesterungsverfahren wird bevorzugt, da die Aufreinigung der Ausgangsstoffe einfacher zu handhaben ist[45]. Die Reaktionsbedingungen variieren, mit Temperaturen zwischen 150 und 280 °C bei Drücken von mehreren hundert kPa bis in den Vakuumbereich[44–46,48,49]. Während der Polykondensation wird das Gleichgewicht durch die Entfernung der entstehenden Kondensate wie Methanol oder Wasser gezielt verschoben, um hohe Molekulargewichte zu erreichen und Abbaureaktionen zu verhindern[47]. Durch die Einbindung von trifunktionalen oder tetrafunktionalen Comonomeren wie Glycerol oder Pentaerythrit kann PET verzweigt hergestellt werden, was die rheologischen und kristallinen Eigenschaften beeinflusst[45,46,48]. Um den Polymerisationsgrad und das Molekulargewicht weiter zu erhöhen, kann nach der Hauptkondensation die sogenannte Festphasenpolymerisation (SSP) eingesetzt[44,50]. Hierbei wird das PET in feindisperser Form (Granulat oder Pulver) über mehrere Stunden bei reduziertem Drücken und kontrollierter Temperatur behandelt, um eine gezielte Nachveresterung unter kontinuierlichem Entfernen des Kondensats zu ermöglichen.

Die chemische Struktur von PET bedingt seine hohe thermische Stabilität (T_m: 253 °C, T_d: 334 °C)[51] sowie seine guten mechanischen (E-Modul: 2800 MPa, Streckspannung: 80 MPa)[52–54] und optischen Eigenschaften.

Die stark polare Esterbindung führt zu einer hohen intermolekularen Wechselwirkung, während die Aromatizität der Terephthalsäure für eine erhöhte Steifigkeit und thermische Beständigkeit sorgt. Aufgrund dieser besonderen Eigenschaften und günstigen Ausgangsstoffen findet PET breite Anwendung in Verpackungsmaterialien, Fasern und technischen Anwendungen[1,24,55].

2.2.2 Abbaumechanismen während des Extrusionsprozess

Während des Extrusionsprozesses unterliegt PET verschiedenen Abbaumechanismen, die die molekulare Struktur und Verarbeitungseigenschaften erheblich beeinflussen. Die Hauptmechanismen umfassen hydrolytische, thermische und radikalische Spaltungen, die eine Verringerung des Molekulargewichts sowie eine Veränderung der Viskosität verursachen und zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte führen[56,57].

Die hydrolytische Zersetzung spielt insbesondere in Gegenwart von Feuchtigkeit eine zentrale Rolle. Aufgrund der chemischen Struktur von PET können bereits Spuren von Wasser, die entweder aus unzureichend getrocknetem Material stammen oder durch eine Reaktionen mit Kontaminanten wie Polyvinylalkohol (PVA) und Polyvinylchlorid (PVC) freigesetzt werden, zu einer Spaltung der Esterbindungen führen[1]. Diese Hydrolysereaktion resultiert in der Bildung von Carbonsäuren und Hydroxylgruppen an den Kettenenden (Abbildung 3 (A))[57].

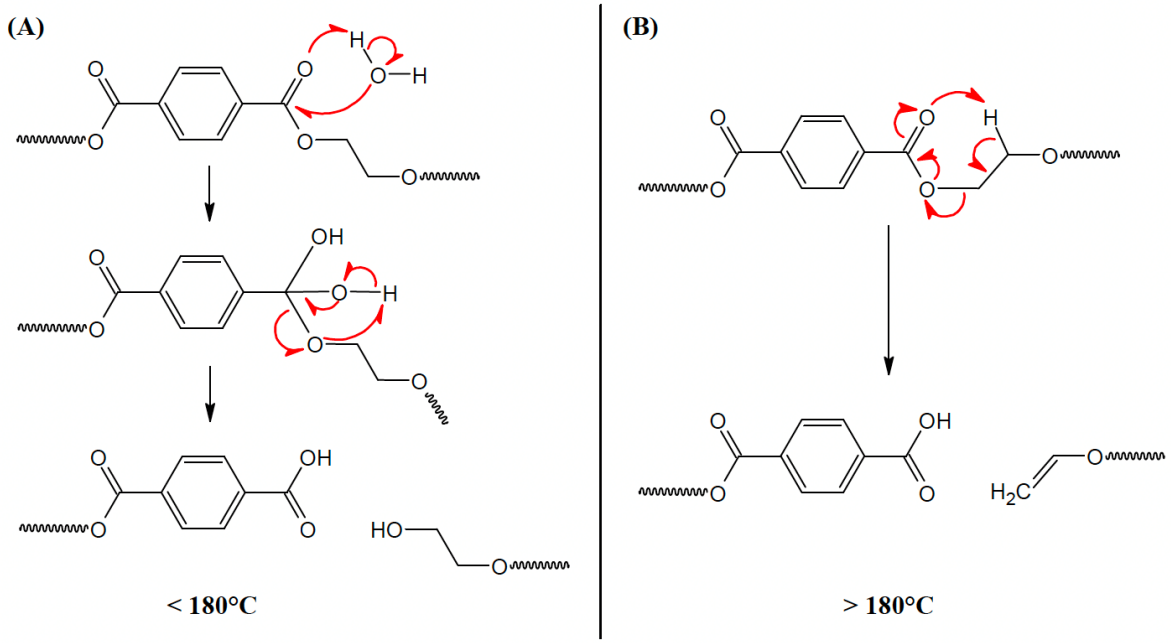


Abbildung 3: Mechanismen der hydrolytischen Zersetzung (A) sowie der β-H-Eliminierungen (B) aufgezeigt am Beispiel von PET.

Neben der hydrolytischen Spaltung kommt es während der Schmelzverarbeitung auch zur thermischen Degradation. Bei Temperaturen oberhalb von 180 °C können thermische Spaltungen (ß-H-Transfer) von Esterbindungen auftreten, die zur Bildung von Vinylester- und Carbonsäuregruppen führen (Abbildung 3 (B))[57]. Dieser Mechanismus wird durch eine hohe Scherbelastung und lange Verweilzeiten im Extruder verstärkt. Ein weiterer kritischer Aspekt ist die Bildung von Oligomeren und flüchtigen Nebenprodukten (Abbildung 4), die das Molekulargewicht zusätzlich senken und die Verarbeitbarkeit des Materials negativ beeinflussen.

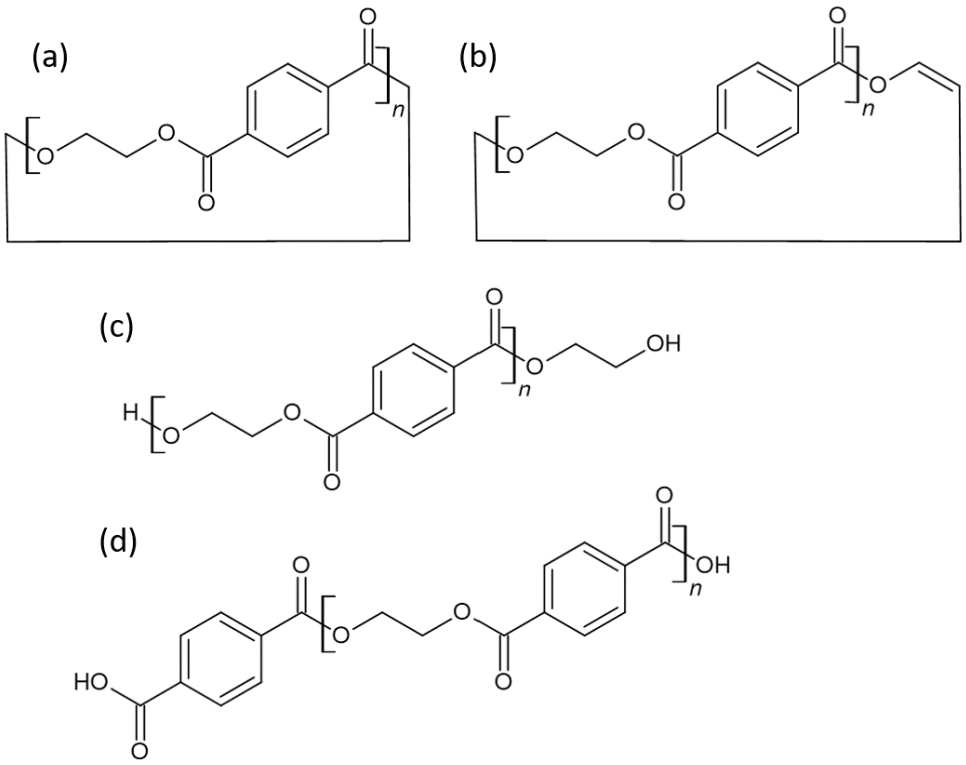


Abbildung 4: Chemische Strukturen, die durch den Abbau von PET entstehen können. (a) und (b) Makroringe, (c) Polydiole und (d) Polydisäuren.

Zusätzlich zu den hydrolytischen Abbaureaktionen kann PET, wie in Abbildung 5 dargestellt, durch radikalische Mechanismen (aerobe, anaerobe) degradieren[7]. Durch die mechanische und thermische Beanspruchung während der Extrusion entstehen Makroradikale entlang der Polymerketten, die mit dem in der Prozessumgebung vorhandenen Sauerstoff reagieren[56,58]. Dies führt zur Bildung von Peroxyradikalen, die entweder zu weiteren Kettenspaltungen oder zur unkontrollierten Vernetzung der Polymerketten führen können[7]. Eine signifikante Erhöhung der Viskosität während der Extrusion nach einer anfänglichen Abnahme wird häufig als Indikator für solche Vernetzungsreaktionen angesehen. Besonders hochmolekulares PET ist dabei anfällig für strukturelle Veränderungen, da aufgrund der höheren Viskosität mehr Scherung in das Polymer eingebracht wird, was den scherinduzierten Abbau gegenüber PET mit geringerem Molekulargewicht begünstigt[58,59].

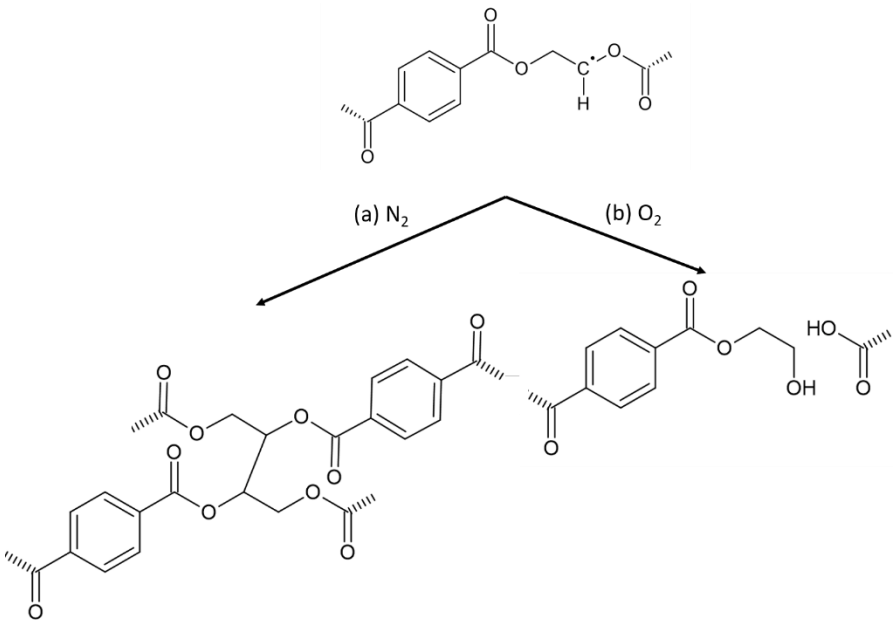


Abbildung 5: Anaerobe (a) und aerobe (b) Abbaureaktionen von PET während der Extrusion.

Darüber hinaus beeinflussen Kontaminanten im recycelten PET die Abbaumechanismen erheblich. Spuren von PVC setzen bei der thermischen Zersetzung Salzsäure frei, die die Hydrolyse und Säureolyse von PET katalysiert[1,27]. Auch andere Fremdpolymere wie PLA oder PVA können zur Freisetzung von Säuren beitragen, die wiederum die Kettenspaltung von PET fördern. Insbesondere in feuchter Umgebung oder bei unzureichender Trocknung verstärken sich diese Abbauprozesse, wodurch das Recyclingmaterial an Qualität verliert und die mechanischen Eigenschaften deutlich verschlechtert werden[1,60,61].

Insgesamt zeigen diese Mechanismen, dass die Extrusionsverarbeitung von PET ein sorgfältiges Prozessmanagement erfordert. Eine effiziente Vortrocknung, die Vermeidung von Fremdstoffen sowie die Kontrolle der Verweilzeiten und Scherkräften sind essenziell, um Degradationsreaktionen zu minimieren und die Qualität des recycelten PETs zu erhalten.

Um diese negativen Einflüsse auf die Viskosität und die Verarbeitungs- und Produktqualtität zu kompensieren, wird PET üblicherweise in Gegenwart geeigneter reaktiver Additive und Stabilisatoren verarbeitet.

Im Folgenden soll auf die wichtigsten KV und die dazugehörigen Reaktionsmechanismen eingegangen werden.

2.2.3 Chemische Modifikationen des PET im Extrusionsprozess

KV sind reaktive Additive, die zur gezielten Modifikation von Polymeren eingesetzt werden, insbesondere zur Kompensation von molekularen Schädigungen, die während der Verarbeitung

oder des Recyclings entstehen[1,24,62–64]. Polykondensationspolymere wie Polyester sind besonders anfällig für thermische und hydrolytische Degradationsprozesse, die zu einer Verkürzung der Polymerketten führen und damit die mechanischen Eigenschaften des Materials verschlechtern[7,38,39,59,65]. Durch den gezielten Einsatz von KV lassen sich diese nachteiligen Effekte abmildern, indem Polymerketten miteinander verknüpft werden und so eine Wiederherstellung oder sogar Verbesserung der ursprünglichen Materialeigenschaften ermöglicht wird[14,24,66].

KV lassen sich nach ihrem Wirkmechanismus in zwei Hauptgruppen unterteilen: (1) Additive, die über reaktive funktionelle Gruppen mit den Polymerketten reagieren und (2) Substanzen, die über einen radikalischen Mechanismus zur Kettenverlängerung, -verzweigung und -vernetzung beitragen. Erstere sind aufgrund ihrer höheren Selektivität und besseren Steuerbarkeit der finalen Polymerstruktur besonders vorteilhaft. Zu den wichtigsten funktionellen Gruppen für die Kettenverlängerung zählen Epoxide[11,14,22,26,63,67–71], Anhydride[8,9,22,23,62], Carbodiimide[72], Isocyanate[68,73], Oxazoline[74] und Phosphite[73,75]. Die Kettenverlängerung erfolgt durch Additions- oder Kondensationsreaktionen, wobei je nach verwendetem KV die Hydroxy- und/oder die Säurefunktion des PETs reagiert (vgl. Abbildung 6). Auch hat die Wahl des KV einen großen Einfluss auf die Polymerarchitektur. So führen Diisocyanate zu einer linearen Kettenverlängerung, während Phosphite und Anhydride meist sternförmige Polymere bilden. Im Gegensatz dazu erfolgt eine radikalische Kettenverlängerung, beispielsweise durch Peroxide[76] über die Bildung freier Radikale mit anschließenden Folgereaktionen.

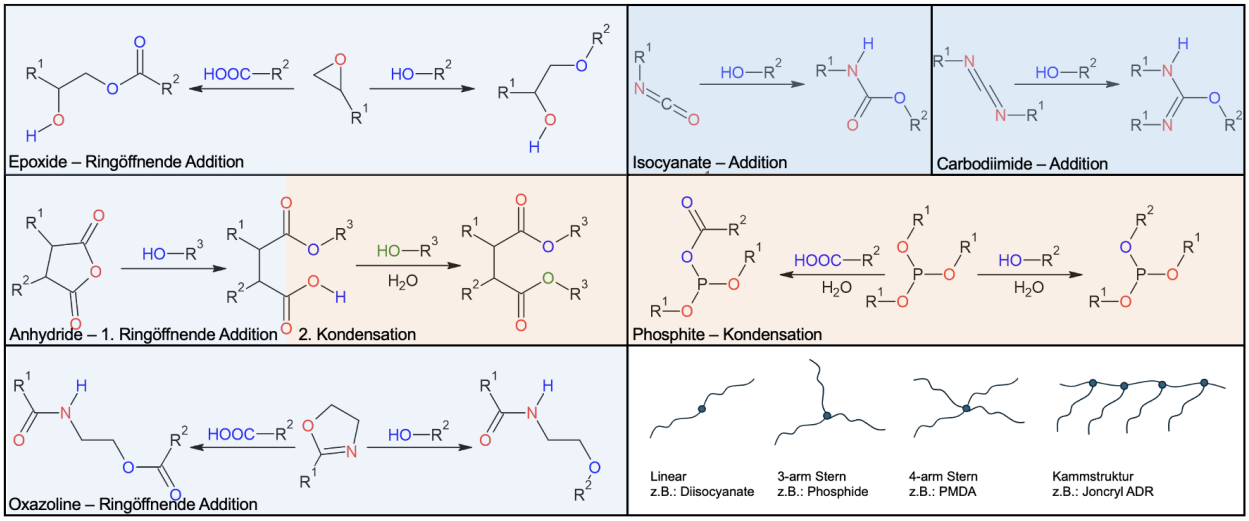
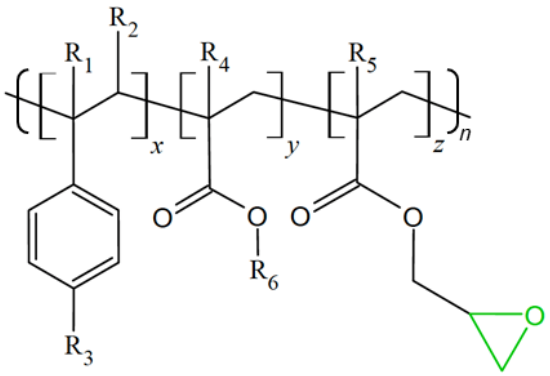


Abbildung 6: Überblick der wichtigsten funktionellen Gruppen von KVs für PET.

Für die Aufbereitung von Polyesterrezyklaten werden besonders häufig multifunktionelle Epoxid-basierte Styrol-Acryl-Oligomere der Joncryl ADR-Reihe (vgl. Schema 1) eingesetzt[14,21,24,26,67].

Diese zeichnen sich durch ihre hohe Reaktivität gegenüber Carbonsäuregruppen aus und ermöglichen eine effiziente Kettenverlängerung[16].



Schema 1: Strukturformel der Joncryl® ADR Styrol-Acryl-Oligomere mit Kennzeichnung der Epoxygruppe (grün markiert).

Der zentrale Mechanismus der KV durch Joncryl ADR basiert auf einer nukleophilen Ringöffnungsreaktion der Epoxidgruppen. Die Reaktion wird durch Carbonsäuregruppen initiiert, die als reaktive Endgruppen an den Polymerketten vorliegen. Der Angriff einer Carbonsäuregruppe auf eine Epoxidgruppe führt zur Bildung einer stabilen Esterbindung, wobei gleichzeitig ein sekundärer Alkohol entsteht[16,77]. Aufgrund der hohen Reaktivität von Carbonsäuregruppen mit Epoxidverbindungen im Vergleich zu Hydroxylgruppen wird die Veresterung bevorzugt, während die Bildung von Etherbindungen eine untergeordnete Rolle spielt[78,79].

Ein entscheidender Vorteil von Joncryl ADR ist seine multifunktionelle Struktur, die es ermöglicht, mehrere Polymerketten an eine oligomere Einheit zu binden. Dies führt zu einer nicht-linearen Verknüpfung der Polyesterketten, wodurch eine hohe Strukturvielfalt entsteht und Verzweigungen bis hin zu Vernetzungen innerhalb der Polymermatrix auftreten können[21,22]. Diese Strukturmodifikation kann sowohl die mechanischen als auch die thermischen Eigenschaften des Polymers positiv beeinflussen.

Die Einarbeitung von Joncryl ADR erfolgt typischerweise über die Reaktivextrusion. Dabei wird das Additiv direkt mit dem zu modifizierenden Polymer in einem Extruder verarbeitet[14,21,63,67]. Die während der Compoundierung auftretenden Scherkräfte und Temperaturen aktivieren die chemischen Reaktionen, während der Austrag aus dem Extruder die Reaktion beendet[80–83]. Die Reaktivextrusion stellt somit eine schnelle, einfache und kosteneffiziente Methode zur Kettenverlängerung dar, die sich für industrielle Anwendungen besonders gut eignet[81,84].

Da verschiedene Polyester unterschiedlich auf Kettenverlängerer reagieren, muss das Verarbeitungsverhalten jedes Polymers individuell betrachtet werden. Untersuchungen haben

gezeigt, dass PET im Vergleich zu PBT eine stärkere thermische Degradation aufweist[24,70]. Dies liegt an der Instabilität der durch β-H-Eliminierung gebildeten Vinylgruppen[57]. Zudem kann eine Abnahme der Hydroxylgruppen-Konzentration durch Reaktionen mit Vinylgruppen erfolgen, was die Anzahl der funktionellen Gruppen für die Kettenverlängerung reduziert[70,85].

Ein tiefgehendes Verständnis der chemischen Mechanismen und der Verarbeitungsbedingungen ist daher essenziell, um eine optimale Kettenverlängerung und Stabilisierung zu gewährleisten. Joncryl ADR bietet aufgrund seiner selektiven Reaktivität eine effektive Möglichkeit zur Verlängerung und Modifikation von Polyesterketten und trägt so zur Verbesserung der Materialeigenschaften von recycelten Kunststoffen bei.

2.3 Grundlagen der Reaktionskinetik

Eine chemische Reaktion wird in der Regel durch eine oder mehrere kinetische Gleichungen beschrieben, die durch kinetische Konstanten bestimmt werden. Diese ermöglichen die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten und erlauben Aussagen über die möglichen Produkte, Zwischenprodukte sowie die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen[86–88]. Mittels der Reaktionskinetik wird der Ablauf chemischer Reaktionen in Abhängigkeit von Faktoren wie den Konzentrationen der Reaktanden, dem Druck, der Temperatur, dem Katalysator und der Lösemittel untersucht. Dabei werden verschiedene Zeitgesetze unterschieden (siehe Abbildung 7), die das zeitliche Verhalten der Reaktion charakterisieren. Die Ordnung des jeweiligen Zeitgesetzes gibt an, mit welcher Potenz die Konzentration eines Reaktanden die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst[89,90].

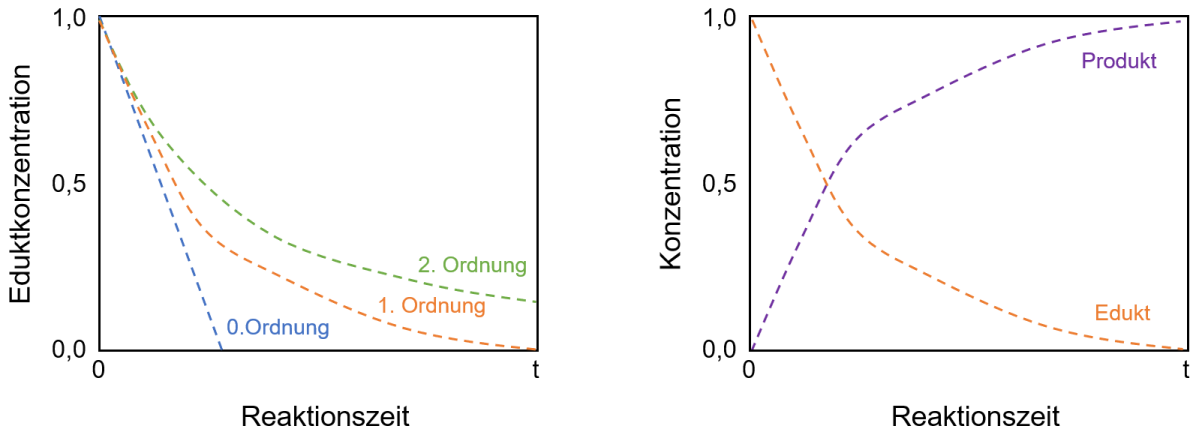
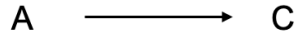


Abbildung 7: Auftragung der Edukt- (links) und Produktkonzentration (rechts) in Abhängigkeit der Reaktionsordnung.

Im einfachsten Fall nimmt lediglich die Konzentration eines Reaktanden Einfluss auf den Reaktionsverlauf, weshalb in diesem Fall von einer Reaktion erster Ordnung gesprochen wird.



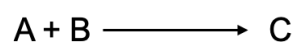
Die Reaktionsgeschwindigkeit wird demgemäß über das Reaktionsgesetz erster Ordnung beschrieben, welches sich durch Trennung der Variablen und Integration herleiten lässt[89–91]:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \tag{2.1}$$

$$ln\frac{[A]}{[A]_0} = -kt \tag{2.2}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit v beschreibt die zeitliche Änderung der Konzentration des Reaktanden [A] im Verlauf der Reaktion. Da üblicherweise die Abnahme der Konzentration des Edukts betrachtet wird, erfolgt die Analyse der negativen Konzentrationsveränderung über die Reaktionszeit[91]. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k kann anhand des Zeitgesetzes für Reaktionen erster Ordnung (Gleichung (2.2)) ermittelt werden. Wenn die Konzentration des Reaktanden relativ zur Ausgangskonzentration $ln\,[A]/[A]_0$ gegen die Reaktionszeit t aufgetragen wird, ergibt sich für eine Reaktion erster Ordnung eine Gerade. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante entspricht dabei der Steigung dieser Geraden[89,90].

Sind hingegen die Konzentrationen von zwei Reaktanden [A] und [B] ausschlaggebend für den Reaktionsverlauf, so wird von einer Reaktion zweiter Ordnung gesprochen[89,90].



Für die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich der in Gleichung (2.3) aufgezeigte Zusammenhang. In den meisten Fällen sind die Konzentrationen von [A] und [B] identisch, um ein stöchiometrisch perfektes Reaktionsverhältnis zu erzielen, was im Falle von Polykondensationen ausschlaggebend für den Polymerisationsgrad ist[47,92]. Somit vereinfacht sich die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit über die Reaktionsdauer, da nur die Konzentrationsänderung eines Reaktanden, stellvertretend für beide Edukte, betrachtet wird. Die Konzentrationsänderung geht jedoch quadratisch in die Berechnung ein, wie Gleichung (2.4) zeigt[89,90].

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B\,] \tag{2.3}$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2, wenn\ [A] = [B] \tag{2.4}$$

$$\frac{1}{[A] - [A]_0} = kt \tag{2.5}$$

Durch die Darstellung der inversen Konzentrationsänderung $\frac{1}{[A]-[A]_0}$ in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t ergibt sich für Reaktionen zweiter Ordnung eine lineare Beziehung. Aus dieser Geraden kann die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ermittelt werden, wobei die Steigung den Wert der Konstanten liefert[89,90].

Aus den Gleichungen für beide Reaktionsordnungen lassen sich wesentliche Aussagen ableiten: Bei Reaktionen erster Ordnung verändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit linear mit dem Umsatz, während sie bei Reaktionen zweiter Ordnung quadratisch abnimmt. Allgemein lässt sich sagen, dass eine größere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit einer schnelleren durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeit einhergeht[16,62,79].

Im Fall der reaktiven Aufbereitung von Polyestern, die mit Kleinstmengen an KV zur Reaktion gebracht werden (< 1 % bezogen auf die Masse des Polymers[16,21,22]), kann aufgrund des signifikanten Überschusses an funktionellen Endgruppen des Polyesters im Vergleich zu den Funktionalitäten des KVs die Konzentration der Polyesterfunktionen in Näherung als konstant betrachtet werden[16,79,89].

$$[PET]_{t=0} + [KV] \longrightarrow [PET]_{t=x} + [mPET] \mid [PET]_{t=0} = [PET]_{t=x}$$

$$[KV] \longrightarrow [mPET]$$

Zur Veranschaulichung werden im Folgenden die Stoffmengen einer beispielhaften Formulierung berechnet. Hierfür wird ein PET-Durchsatz von 6 kg/h mit einem mittleren Molgewicht von 60.000 g/mol angenommen. Als KV wird der handelsübliche Joncryl ADR 4468 mit einem mittleren Molgewicht von 7.250 g/mol eingesetzt. Die Dosierung des KV beträgt 0,5 % bezogen auf die Masse des PET. Der eingesetzte KV weist eine zahlenmittlere Funktionalität f^{KV} von 9 auf, die bei der Betrachtung des Äquivalentverhältnisses berücksichtigt werden muss, da ein KV-Molekül theoretisch mit bis zu neun PET-Molekülen reagieren kann. Aus diesen Annahmen lassen sich die Stoffmengen von PET und KV wie folgt berechnen.

$$n(PET) = \frac{m(PET)}{Mw\ (PET)} = \frac{6000\ g}{60000\ \frac{g}{mol}} = 0{,}1\ mol \tag{2.6}$$

$$n(KV) = \frac{f^{KV} * m(KV)}{Mw\ (KV)} = \frac{9 * 6000\ g * 0{,}005}{7250 \frac{g}{mol}} = 0{,}036\ mol \tag{2.7}$$

Das gewählte Rechenbeispiel zeigt, dass die Stoffmenge an PET etwa dem 2,7-Fachen der Stoffmenge des KV entspricht. Bei vollständigem Umsatz würde sich die Stoffmenge des PET auf 0,064 mol verringern. Da somit weniger als die Hälfte der ursprünglich eingesetzten PET-Moleküle umgesetzt wird, wird die PET-Konzentration zur Vereinfachung als konstant angenommen.

Dieser Spezialfall, der beide erläuterten Reaktionsordnungen betrifft, wird als Reaktion pseudo-erster Ordnung bezeichnet[89,90,92]. In diesem Fall folgen die Reaktionsgeschwindigkeit und das Zeitgesetz denen einer Reaktion erster Ordnung.

$$v = -\frac{d[KV]}{dt} = k'[KV]\ mit\ k' = k[Polymer]_0 \tag{2.8}$$

Demgemäß hängt die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k' bei Reaktionen pseudo-erster Ordnung lediglich von der Konzentrationsänderung einer der beiden Reaktanden ab (hier: KV)[89].

Damit eine Reaktion stattfinden kann, muss die entsprechende Mindestenergie, häufig in Form von Wärme und/oder mechanischer Scherung, aufgewendet werden. Diese Energie hebt die Edukte auf ein bestimmtes Energieniveau, das eine Barriere für die Umwandlung der Edukte in Produkte darstellt[89,90]. Während der Reaktion steigt die Temperatur aufgrund exothermer Prozesse[92–94] oder durch die Zunahme mechanischer Scherung[14,95], was zu einer größeren Zahl von Molekülen führt, welche für die Reaktion erforderliche Mindestgeschwindigkeit bzw. kinetische Mindestenergie erreichen[89,90]. Daher sind höhere Reaktionstemperaturen und eine erhöhte mechanische Energie grundsätzlich vorteilhaft. Beide Faktoren werden jedoch durch materialabhängige Zersetzungstemperaturen und scherinduzierte Abbaumechanismen begrenzt[96].

Die kinetische Mindestenergie wird als Aktivierungsenergie bezeichnet und kann anhand der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnet werden. Die Grundlagen hierfür gehen auf den Chemiker Arrhenius zurück, dessen nach ihm benannte Gleichung den Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und der Temperatur beschreibt[89,90].

$$\ln k = -\frac{E_A}{R} * \frac{1}{T} + \ln A \tag{2.9}$$

Hierbei steht E_A für die Aktivierungsenergie, R für die allgemeine Gaskonstante und $\ln A$ für einen systemabhängigen Faktor.

Die Auftragung der Arrhenius-Gleichung (2.7) in der Form einer allgemeinen Geradengleichung gibt die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten direkt wider[79,93]. Außerdem lässt sich die Aktivierungsenergie, durch die Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante über die zugehörige reziproke Temperatur ableiten.

Die Aktivierungsenergie ermöglicht eine Abschätzung, welche der theoretisch möglichen Reaktionen aufgrund ihrer Energieeffizienz tatsächlich ablaufen. Sie stellt daher eine zentrale Größe in der Reaktionskinetik dar[89,92].

Durch die reaktive Aufbereitung von Polyestern mit KV soll der durch Hydrolyse (vorwiegend unterhalb 180 °C) und/oder ß-H-Transfer (vorwiegend oberhalb 180 °C) entstandene Molekulargewichtsabbau kompensiert werden[1,16,21,57,97]. Durch die Reaktion mit dem KV kommt es zu einem signifikanten Anstieg der Molmasse sowie zu einer Veränderung der Polymerarchitektur[16,22,62,63,66]. Die Schmelzviskosität wird dahingehend beeinflusst, dass ein nachweisbarer Anstieg jener Viskosität messbar ist[57,77,79,98,99]. Infolgedessen verändern sich die Drehmomente während der Extrusion, wie in mehreren Studien gezeigt wurde[16,62,66,79,100].

2.3.1 Anwendung der Reaktionskinetik im Batch-Prozess

In den publizierten Batch-Prozessen konnten drei typische Phasen identifiziert werden[16,79]: Zunächst steigt das Drehmoment nach der Zuführung des Polymers an und fällt anschließend ab, abhängig von der Geschwindigkeit, mit der das Polymer aufgeschmolzen wird. Anschließend stabilisiert sich das Drehmoment auf einem bestimmten Niveau[78,98]. Dieses Niveau hängt vom Molekulargewicht und der sterischen Hinderung der Polymerketten ab[93]. In dieser Phase erfolgt die Extrusion unter homogenen Materialeigenschaften. Nach einer bestimmten Zeit beginnt das Drehmoment zu sinken, was auf thermische-mechanische Degradation zurückzuführen ist[98]. Um diesen Abbau zu kompensieren, kann ein KV zugegeben werden. Diese Modifikation verhindert zwar nicht die Degradation selbst[16,24], führt jedoch zu Aufbaureaktionen und einer Erhöhung des Molekulargewicht. Es ist bekannt, dass das Drehmoment nach Zugabe von KVs ansteigt. Dieser Anstieg ist direkt mit der Erhöhung der Viskosität aufgrund des höheren Molekulargewichts des

modifizierten Polymers verknüpft[100,101]und hängt von der Menge und der Reaktivität des KV, der Polymerart sowie den Verarbeitungsbedingungen ab[16,73,78,102].

Ojijo et al.[79] verwendeten einen Avrami-ähnlichen Ansatz (Gleichung (2.8)), um die „Reaktionsgeschwindigkeitskonstante“ der Kettenverlängerung von Joncryl ADR4468 mit PLA und Poly[(butylensuccinat)-co-adipat] (PBSA) zu charakterisieren:

$$\ln[-\ln(\Theta)] = n\ln(t) + n\ln(k) \tag{2.10}$$

Dabei bezeichnet Θ den Umsatz des KVs, t die Reaktionszeit und k die „Reaktionsgeschwindigkeitskonstante“. Es ist zu beachten, dass die aus der Verarbeitung berechneten kinetischen Größen den Gesamtprozess widerspiegeln und nicht unabhängig davon auf die reine chemische Reaktion angewendet werden können[16].

Der Beginn der Reaktion im Batch-Prozess wurde durch das minimale Drehmoment ($Torque_{min}$) bzw. dem Wert des Drehmoments bei homogenen Materialeigenschaften definiert, während das maximale Drehmoment ($Torque_{max}$) den Zeitpunkt kennzeichnet, an dem das Gleichgewicht der Reaktion erreicht wurde[79]. Somit konnte die Änderung des Drehmoments über die Zeit direkt mit dem Verbrauch des KV in Beziehung gesetzt werden. Θ entspricht dem noch nicht umgesetzten Anteil des KV[16,62].

$$\Theta = \frac{Torque_{max} - Torque_{time}}{Torque_{max} - Torque_{min}} \tag{2.11}$$

Die „Reaktionsgeschwindigkeit“ kann aus der doppelten logarithmischen Auftragung von $\ln[-\ln(\Theta)]$ gegen $\ln(t)$ bestimmt werden. Die Ergebnisse zeigten, dass die Reaktion von Joncryl ADR 4468 mit PLA generell schneller verlief als mit PBSA, was auf das niedrigere Molekulargewicht des verwendeten PLA zurückgeführt worden ist[79].

Der Einfluss sowohl der Prozesstemperatur als auch des Molekulargewichts des eingesetzten PBT auf die Reaktionskinetik mit Joncryl ADR 4468 wurde untersucht[16]. Es konnte gezeigt werden, dass mit steigender Prozesstemperatur die Reaktion schneller verläuft, was auf die geringere Viskosität zurückgeführt wurde. Diese begünstigt eine erhöhte Diffusion des KV. Allerdings zeigte sich, dass die van’t-hoffsche Regel, welche eine Verdopplung bzw. Halbierung der bei einer Temperaturänderung um 10 K postuliert, in diesem Fall nicht exakt zutrifft. Für die untersuchten Prozessparameter wurde lediglich eine Beschleunigung um den Faktor 1,3 festgestellt. Diese Abweichung wurde mit sterischer Hinderung sowie der vergleichsweisen hohen Viskosität von Polymerschmelzen im Vergleich zu Reaktionen in Lösung begründet[16].

Zusätzlich konnte in einer weiteren Publikation nachgewiesen werden, dass die initiale Viskosität – welche bei linearen Polymeren direkt mit dem Molekulargewicht korreliert[103] – einen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Eine höhere Viskosität führt zu einer gesteigerten mechanischen Energieeinbringung, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit signifikant ansteigt. Es wurde gezeigt, dass bei der Reaktivextrusion scherinduzierte Parameter einen größeren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben als die Prozesstemperatur selbst[16].

Vergleichbare Untersuchungen zur Kettenverlängerung von Poly(butylenadipat-co-terephthalat) (PBAT) wurden inline in einem Laborkneter durchgeführt[93]. Dabei konnte eine Korrelation zwischen der Erhöhung der Scherviskosität und des Drehmoments während der Compoundierung festgestellt werden[78,79,93,100]. Ähnlich zu früheren Studien zeigte sich, dass der Anstieg des Drehmoments mit der Zunahme des Molekulargewichts und somit mit der Reaktion zusammenhängt. Um zu überprüfen, ob der Anstieg des Drehmoments tatsächlich auf die Viskositätsänderung und damit auf die Reaktion zurückzuführen ist, wurden Extrusionsversuche zu unterschiedlichen Zeitpunkten abgebrochen und anschließend mittels spektroskopischer sowie chromatographischer Methoden charakterisiert[16,62]. Sowohl für die Reaktion von PBT mit Joncryl ADR 4468 als auch für die Modifikation von rPET mit PMDA konnte auf diese Weise der Zusammenhang zwischen Reaktionsfortschritt und Drehmomentanstieg bestätigt werden[16,62].

Des Weiteren wurde der Einfluss der KV-Konzentration im Bereich von 0,25 bis 1 % PMDA auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht. Es zeigte sich, dass die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender KV-Konzentration abnimmt, während die Viskosität bis zu einer Konzentration von 0,75 % PMDA weiter ansteigt. Bei einer Modifikation mit 0,25 % PMDA wurde eine lineare Kettenverlängerung beobachtet, während höher modifizierte Proben ein Fließverhalten aufwiesen, das charakteristisch für verzweigte Systeme ist. Die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit der Probe mit 0,25 % PMDA wurde mit einem zweistufigen Reaktionsmechanismus begründet. Da bei dieser Konzentration die zweite Reaktionsstufe unter den gewählten Prozessparametern nicht stattfindet, stellt sich das Gleichgewicht früher ein als bei Versuchen, in denen die Kondensationsreaktion erfolgt[62].

Costa et al.[93] konnten zudem nachweisen, dass die Verarbeitungstemperatur einen erheblichen Einfluss auf das resultierende durchschnittliche Molekulargewicht hat. Eine höhere Temperatur führte zu einer effizienteren Erhöhung der Molmasse. Diese Temperatur-Molekulargewichts-Beziehung wurde ebenfalls für PBT von Guo und Chan[78] bestätigt. In ihrer Studie zur reaktiven Extrusion von PBT mit Diglycidyltetrahydrophthalat in einem gleichlaufenden

Doppelschneckenextruder stellten sie eine lineare Beziehung zwischen der erforderlichen Reaktionszeit und der Verarbeitungstemperatur fest: Mit steigender Temperatur verlief die Reaktion schneller, da die Viskosität der Polymerschmelze abnahm[78]. Darüber hinaus wurde eine Korrelation zwischen der Rotordrehzahl und der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt, wobei höhere Scherraten die Diffusionsrate des KVs und somit die Reaktion selbst beschleunigten[78,80].

In einer weiteren Untersuchung wurde gezeigt, dass die Blendzusammensetzung von PBT und rPET einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Polymerblends ausübt[66]. Während bei reinem PBT unter den gewählten Bedingungen keine Reaktion mit PMDA nachgewiesen werden konnte, zeigte sich beim PBT-dominierten Blend die signifikanteste Viskositätsänderung. Dieses Verhalten wurde darauf zurückgeführt, dass die Viskosität von PBT unter den gegebenen Prozessbedingungen zu gering war[26], um die erforderliche Aktivierungsenerge für die Reaktion bereitzustellen. Sobald rPET zugegeben wurde, kam es zu einer Reaktion von rPET mit PMDA und einer Erhöhung der Viskosität, wodurch auch PBT an der Reaktion teilnehmen konnte[66]. Dies erklärt, warum die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem PBT-Anteil abnahm, da der Anteil an rPET entsprechend reduziert wurde. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit nicht, wie von Guo et al.[78] postuliert, einer linearen Beziehung folgt, sondern einem logarithmischen Ansatz entspricht (Gleichung (2.12)):

$$y = a - 0{,}29 * n(x + 18) \tag{2.12}$$

wobei die Variable „a“ ein temperaturabhängiger Shiftfaktor ist, welcher für die gewählten Prozessparameter zwischen 0,18 (T=255 °C) und 0,69 (T=265 °C) verläuft und x den rPET-Anteil im Blend wiedergibt[66].

Die aufgeführten Publikationen zeigen, dass die Bestimmung kinetischer Reaktionsparameter anhand der Drehmomentveränderung im Batchprozessen möglich ist[16,62,66,79].

2.3.2 Anwendung der Reaktionskinetik im Extrusionsprozess

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Batch-Prozessen und dem kontinuierlichen Betrieb im Doppelschneckenextruder (TSE, *twin screw extruder*) liegt in der Steuerung der Verweilzeit. Während sie im Batch-Verfahren gezielt durch das Ablassen der Polymerschmelze reguliert werden kann, gestaltet sich die Bestimmung im TSE deutlich komplexer. Die Verweilzeit ergibt sich aus der Schneckengeometrie[82,104], der Drehzahl[80,81,104–107], dem Durchsatz[104,105,108] sowie weiteren Prozessparametern[105]. Um dennoch eine möglichst genaue Analyse des Verzweigungsgrad in Abhängigkeit von der Verweilzeit durchzuführen, ist eine detaillierte

Probenentnahme entlang der Schneckenlänge erforderlich[80,109]. Dies erfordert das Stoppen des Prozesses, das rasche Abkühlen der Schmelze und die Entnahme von Materialproben aus verschiedenen Zonen des Extruders. Diese methodischen Herausforderungen verdeutlichen die Unterschiede zwischen Batch- und kontinuierlichen Verfahren und unterstreichen die Notwendigkeit angepasster Analyseansätze für die kinetischen Untersuchungen im TSE.

Der Einfluss der Verweilzeit auf den Verzweigungsgrad zweier Reaktionen, bei denen (I) Styrol und (II) Maleinsäureanhydrid auf ein Polyolefin aufgepfropft wurden, wurde sowohl in einem Mikro-Compounder als auch in einem Doppelschneckenextruder (TSE) untersucht[110,111]. Es zeigte sich, dass der Umsatz der Pfropfreaktion zwischen 13,75 und 17,75 L/D sprunghaft ansteigt und sich entlang der restlichen Schneckenlänge auf einem nahezu konstanten Niveau einpendelt. Dieser Anstieg findet im Bereich hoher Scherkräfte statt und lässt sich über die Schneckenkonfiguration gezielt steuern[110]. Unabhängig von der eingesetzten Monomerkonzentration wurde im kontinuierlichen Betrieb des Doppelschneckenextruders ein geringerer Pfropfgrad im Vergleich zum Batch-Betrieb im Mikro-Compounder festgestellt, obwohl im TSE eine höhere Scherung vorlag. Dies wurde auf die Additivierung des Polypropylens mit einem Antioxidationsmittel zurückgeführt, welches die entstehenden Makroradikale an der weiteren Reaktion hindert. Im Batch-Betrieb, der nicht unter Schutzatmosphäre durchgeführt wurde, wurde das Antioxidationsmittel hingegen schneller verbraucht, was der radikalischen Aufbaureaktion zugutekam[110,111].

Eine vergleichbare Studie[80] untersuchte die Reaktionskinetik der Kettenverlängerung von modifiziertem Polyamid 12 (PA12) mit einem Diol. Hierfür wurden entlang der Schneckenlänge spezielle Zylinder installiert, die eine schnelle Probenahme während des Extrusionsprozesses ermöglichten. Nach Erreichen eines quasi-stationären Zustands konnten so mehrere Proben entnommen werden, um den Reaktionsfortschritt zu charakterisieren und zu analysieren. Diese experimentellen Daten dienten der Modellierung der prozessbezogenen Reaktionskinetik, wobei die Einflussgrößen Schneckendrehzahl und Durchsatz untersucht wurden. Das entwickelte Modell sagte einen parabelförmigen Verlauf des Reaktionsfortschritts in Abhängigkeit der Schneckendrehzahl voraus. Die experimentellen Daten zeigten hingegen eine Abnahme mit steigender Drehzahl. Der anfängliche Anstieg wurde durch die kürzere Verweilzeit erklärt, während der anschließende Rückgang mit der thermischen Vorgeschichte des Materials in Verbindung gebracht wurde[80].

Chalamet et al.[80] zeigten zudem, dass die Molmasse des modifizierten PA12 stark von der gewählten Schneckendrehzahl abhängt. Die höchste Molmasse wurde bei 200 rpm erreicht.

Sowohl niedrigere als auch höhere Drehzahlen führten zu signifikant geringeren Werten. Dies wurde damit begründet, dass bei niedrigen Schneckendrehzahlen die längere Verweilzeit den thermischen Abbau begünstigt, während höhere Drehzahlen zu einer schnelleren Erwärmung oder zur Überhitzung der Schmelze führen, was den (thermisch-)mechanischen Abbau verstärkt und das Molekulargewicht reduziert[80–82]. Beim Durchsatz zeigte sich ein klarer Zusammenhang: Mit steigendem Durchsatz nahm der Reaktionsgrad ab, da die Verweilzeit sank[80].

Auch für die Polymerisation von Polystyrol aus Styrol[83] sowie für die Degradation von Polymeren[82] wurde beobachtet, dass mit reduzierter Verweilzeit der Umsatz des Reaktanten im Extruder verringert wird[104,105,108,109]. Es wurde jedoch auch festgestellt, dass in unterfüllten Doppelschneckenextrudern die Schneckendrehzahl nur einen geringen Einfluss auf die Verweilzeit hat, da diese hauptsächlich durch die Förderleistung bestimmt wird[109]. Gleichzeitig führt eine erhöhte Drehzahl aufgrund mechanischer Scherung und viskoser Dissipation zu einem Temperaturanstieg der Schmelze, wodurch im Falle einer Degradation dieser Prozess zusätzlich beschleunigt wird[81,82,104].

2.4 Reaktive Extrusion von rPET

Die Extrusion ist ein komplexer thermomechanischer Prozess, bei dem Kunststoffe unter Einfluss von Scher- und Temperatureinwirkung verarbeitet werden. Zwei zentrale Prozessparameter, die die Materialeigenschaften maßgeblich beeinflussen, sind die spezifische mechanische Energie (SME) und die mittlere Verweilzeit. Diese Parameter stehen in direkter Wechselwirkung mit der Schneckendrehzahl, dem Durchsatz und dem Füllgrad des Extruders und haben entscheidende Auswirkungen auf die Molekularstruktur, die Viskosität sowie die thermomechanische Stabilität des Polymers[104–106,108,112,113].

Im Folgenden werden die spezifische mechanische Energie und die mittlerer Verweilzeit näher erläutert.

2.4.1 Einfluss der spezifischen mechanischen Energie auf das Molekulargewicht

Die spezifische mechanische Energie beschreibt die durch das Antriebsmoment des Extruders eingebrachte Energie pro Masseneinheit des Materials und wird nach Gleichung (2.13) berechnet[104,112,113]:

$$SME = \frac{2\pi NM}{\dot{m}} \tag{2.13}$$

Dabei ist M das Drehmoment in kJ, N die Rotationsgeschwindigkeit in min^{-1} und $\dot{m}$ die Durchsatzmenge in $kg*min^{-1}$. Die SME stellt eine zentrale Kenngröße zur Charakterisierung des Extrusionsprozesses dar, da sie direkt die Scherbeanspruchung des Polymers widerspiegelt. Eine Erhöhung der Schneckendrehzahl führt in der Regel zu einer Zunahme der SME, da intensivere Scherkräfte mehr mechanische Arbeit auf das Material übertragen. Allerdings ist dieser Zusammenhang nicht linear, da mit steigender Drehzahl das Drehmoment aufgrund von Scherverdünnung und thermischer Degradation abnehmen kann. Villmow et al.[104] zeigten, dass eine Erhöhung der Schneckendrehzahl von 100 auf 500 min^{-1} lediglich zu einer Verdreifachung anstatt einer theoretisch erwarteten Verfünffachung der SME führte. Der Durchsatz beeinflusst die SME hingegen invers: Eine Erhöhung des Durchsatzes verringert die SME, da die Verweilzeit des Materials im Extruder sinkt und weniger mechanische Energie pro Masseneinheit übertragen wird. Gleichzeitig verringert sich bei höheren Durchsätzen die Füllung der Schneckenkanäle, was die Scherbeanspruchung weiter senkt und somit die thermomechanische Belastung des Polymers reduziert.

2.4.2 Einfluss der mittleren Verweilzeit auf das Molekulargewicht

Die mittlere Verweilzeit beschreibt die durchschnittliche Zeit, die das Polymer im Extruder verbringt und setzt sich aus der Zeit in den teilgefüllten und vollständig gefüllten Bereichen des Extruders zusammen. Sie korreliert bei konstantem Füllgrad direkt mit dem Durchsatz, wohingegen die Schneckendrehzahl lediglich bei vollständig gefüllten Elementen einen geringen Einfluss auf die Verweilzeit ausübt[114–117]. Der Zusammenhang kann, wie in Gleichung (2.14) gezeigt, in vereinfachter Form wie folgt dargestellt werden:

$$\tau_{ext} = \frac{V_{ext} * \rho}{\dot{m}} \tag{2.14}$$

wobei τ_{ext} die mittlere Verweilzeit, V_{ext} das gefüllte Volumen des Extruders, ρ die Dichte der Polymerschmelze und $\dot{m}$ den Durchsatz beschreibt.

Eine Erhöhung des Durchsatzes führt zu einer verkürzten Verweilzeit, da das Material schneller durch den Extruder transportiert wird. Umgekehrt verlängert ein niedriger Durchsatz die Verweilzeit[108].

Die Wechselwirkung zwischen SME und Verweilzeit hat entscheidende Auswirkungen auf das Molekulargewicht und die Viskosität des extrudierten Materials. Eine längere Verweilzeit führt zu einer verstärkten thermomechanischen Beanspruchung, wodurch Abbaumechanismen begünstigt werden und das Molekulargewicht des Polymers sinkt. Calderón et al.[112] untersuchten den Einfluss der SME und Verweilzeit während der reaktiven Extrusion von PLA und PBS. Sie zeigten, dass längere Verweilzeiten zu einer Abnahme der Viskosität aufgrund verstärkter Degradation führen, während kürzere Verweilzeiten diesen Effekt abmildern. Taubner et al.[118] fanden einen vergleichbaren Zusammenhang zwischen Schneckendrehzahl, Verweilzeit und Molmasse. Eine Reduktion der Schneckendrehzahl von 120 auf 20 min^{-1} bei einer Verarbeitungstemperatur von 240 °C führt zu einer Abnahme des Zahlenmittelwertes (M_n) von 25.600 auf 13.600.

Bei reaktiver Extrusion, insbesondere bei der Modifikation von Polymeren mit KV, beeinflussen SME und der Verweilzeit die Effizienz der Kettenverlängerungsreaktionen. Eine zu kurze Verweilzeit bei hohen Schneckendrehzahlen kann dazu führen, dass die Reaktion unvollständig bleibt, da die Kontaktzeit zwischen Polymer und KV nicht ausreicht[80,112]. Tuna et al.[119] zeigten bei der reaktiven Extrusion von PA6 mit Joncryl, dass eine Erhöhung der Schneckendrehzahl von 100 auf 200 min^{-1} die Viskosität des Materials deutlich senkte, da die Zeit für die Kettenverlängerung nicht ausreichte. Ein ähnliches Verhalten wurde bei PLA/PBSA-Blends von Mirzadeh et al.[120] beobachtet. Sie zeigten, dass niedrige Schneckendrehzahlen eine verstärkte Kettenverlängerung begünstigten, während hohe Schneckendrehzahlen infolge verstärkter thermomechanischer Degradation zu einem Kettenabbau führten.

Zusammenfassend sind SME und Verweilzeit eng miteinander verknüpfte Prozessgrößen, die sich direkt auf die Materialeigenschaften auswirken. Während eine Erhöhung der Schneckendrehzahl die SME steigert, führt sie gleichzeitig zu einer Reduktion der Verweilzeit. Ein höherer Durchsatz verringert sowohl die SME als auch die Verweilzeit, was die thermomechanische Belastung des Polymers reduziert. Die Wahl geeigneter Prozessparameter ist daher entscheidend, um eine gezielte Beeinflussung der Materialeigenschaften zu ermöglichen und die gewünschte Balance zwischen mechanischer Beanspruchung und Verweilzeit im Extruder zu erreichen.

2.5 Rheologische Eigenschaften von KV modifizierten Polyestern

Aus dem Fließverhalten von Polymerschmelzen lassen sich wichtige Informationen über die Polymerarchitektur, das mittlere Molekulargewicht, die Molmassenverteilung sowie die chemische Konsistenz ableiten[22,103,121–126]. Daher spielt die rheologische Charakterisierung von

Polymeren, insbesondere von unlöslichen Systemen, eine entscheidende Rolle bei der Strukturaufklärung.

2.5.1 Einfluss von KV auf die Fließeigenschaftenn von Polymerschmelzen

Lineare Thermoplaste zeichnen sich durch einen ausgedehnten Newtonschen Fließbereich aus, dem ein klarer Übergang in das scherverdünnende Verhalten folgt[26,126,127]. Das Viskositätsniveau hängt primär vom Molekulargewicht des Polymers ab und kann aufgrund der direkten Korrelation mithilfe der Mark-Houwink-Gleichung (Gleichung (2.15)) beschrieben werden[103].

$$\eta_0 = K * M_W^{\alpha} \tag{2.15}$$

Mit zunehmender Molmasse steigen sowohl die Kettenlänge als auch der Verschlaufungsgrad der Polymerschmelze, was die Viskosität teilweise erheblich erhöht. Homogene Polymerketten – sowohl hinsichtlich chemischer Konsistenz als auch Kettenlänge – zeigen ein scherverdünnendes Verhalten erst bei höheren Scherraten. Im Gegensatz dazu führt eine breite Molmassenverteilung bei gleicher mittlerer Molmasse dazu, dass das scherverdünnende Verhalten bereits bei niedrigeren Scherraten einsetzt, da kürzere Ketten weniger Energie für ihre Orientierung und Entknäulung benötigen[123,126,128–130].

Bei verzweigten Polymerarchitekturen ist der Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Viskositätsniveau hingegen nicht mehr eindeutig[103,124]. Im Fall von Sternpolymeren hängt die Nullscherviskosität vor allem von der mittleren Molmasse der Arme ab, während die Anzahl und Symmetrie der Arme einen untergeordneten Einfluss haben. Dieser Zusammenhang beruht auf dem Mechanismus der Spannungsrelaxation. Bevor sich die Hauptkette entspannen kann, müssen die Seitenketten bereits relaxiert sein. Daher können auch kurze Seitenketten einen signifikanten Einfluss auf das Viskositätsniveau ausüben. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt bei asymmetrischen Sternpolymeren und bei sogenannten Kamm-Polymeren[103,123].

Kamm-Polymere, die entweder durch polymeranaloge Reaktionen (Pfropfpolymerisation) synthetisiert oder durch reaktive Aufbereitung (reaktive Extrusion mit KV) hergestellt werden, zeigen ein breites Spektrum an rheologischen Eigenschaften[103]. Diese Vielfalt ist auf ihre strukturelle Heterogenität zurückzuführen. Dabei genügen bereits geringste Mengen an Verzweigungen (0,02 Verzweigungen pro 1000 C-Atome) um das Viskositätsplateu, gegenüber einem linearen Polymer, zu erhöhen[131,132].

Dass der Einfluss der Polymerarchitektur den des Molekulargewichts deutlich überwiegt, lässt sich aus Abbildung 8 ableiten. Diese zeigt den Vergleich des Fließverhaltens verschiedener HDPE-Proben (Abbildung 8, links), die sich sowohl in ihrer Molmasse als auch in der Dichte der Langkettenverzweigungen unterscheiden.

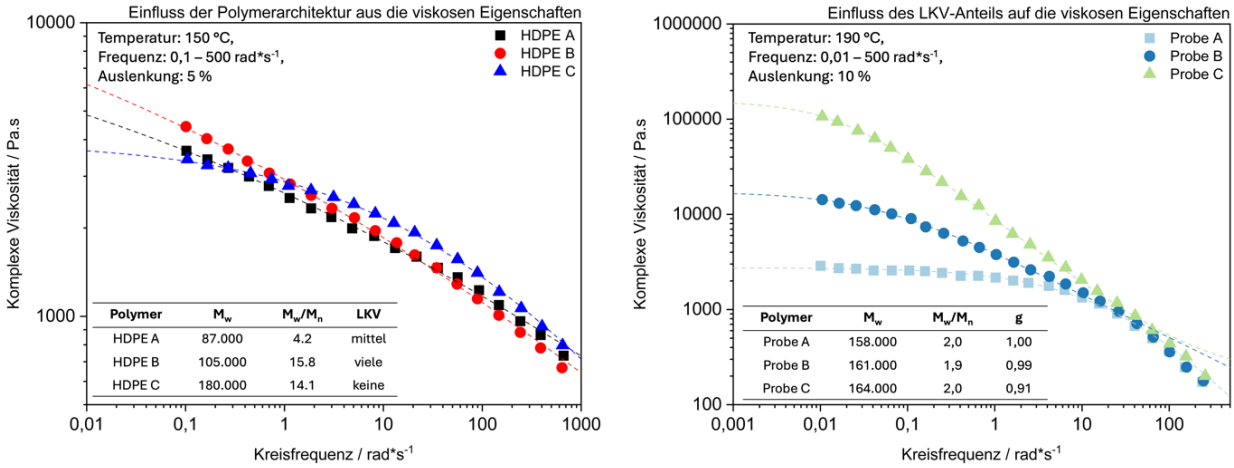


Abbildung 8: Einfluss der Polymerarchitekur auf die viskosen Eigenschaften von Polyolefine: Vergleich Linearer Polymerearchitektur mit Sternpolymer (links)[124] und KV-Konzentration (rechts)[133].

Die mit „HDPE C“ bezeichnete Probe weist zwar das höchste Molekulargewicht auf, jedoch keine Langkettenverzweigungen. Ihre Fließkurve zeigt die charakteristischen Merkmale linearer Thermoplaste. Trotz des höchsten Molekulargewichts unter den untersuchten Polymeren weist HDPE C im niederfrequenten Bereich die geringste Viskosität auf. Mit steigendem Verzweigungsgrad ist eine Verschiebung hinzu höheren Viskositäten festzustellen, obwohl die Molmassen beider Polymere mit etwa 100.000 deutlich niedriger sind als die des linearen HDPEs. Weiter ist auch eine Verschiebung des Newtonschen Plateaus hinzu einem niederfrequenten Bereich gegeben. Beide Phänomene lassen sich auf die Relaxationsmechanismen der Seitenketten zurückführen[124,134]. Aus dem Verlauf der Fließkurven im hochfrequenten Bereich kann entnommen werden, dass die untersuchten Polymere chemisch nicht konsistent sind, was sich aus der unterschiedlichen Kurvenkrümmung ableiten lässt[103].

Neben der gezielten Synthese spezieller Polymerarchitekturen, lassen sich Langkettenverzweigungen durch reaktive Extrusion mit geeigneten Kettenverlängerer erzielen[22,135]. Diese Additive kommen üblicherweise in geringen Konzentrationen zum Einsatz, wodurch der größte Anteil der modifizierten Polymerketten nach dem Prozess weiterhin unmodifiziert vorliegt. Dies resultiert darin, dass im Bereich hoher Frequenzen die Fließkurven unterschiedlich stark modifizierter Polymerketten konvergieren (Abbildung 8 (rechts)), da die chemische Kontinuität weiterhin gegeben ist. Die in Abbildung 8 (rechts) verglichenen Polyolefine weisen eine vergleichbare Molmasse und Molmassenverteilung auf, jedoch unterscheiden sich die

Viskositäten im niederfrequenten Bereich signifikant. Der Unterschied kann auf die Verzweigungsdichte zurückgeführt werden, welche über das Verhältnis der Streumassenradien *g* von linearem zu verzweigtem Polymer abgeleitet werden kann[133]. Der Streumassenradius beschreibt, wie die Masse eines Polymers räumlich um seinen Schwerpunkt verteilt ist. Ein großer Streumassenradius weist auf eine ausgedehnte oder offene Molekülstruktur hin, wie sie typischerweise bei linearen Polymeren auftritt. Komplexere Strukturen wie verzweigte Polymere besitzen hingegen einen geringeren Streumassenradius[136]. Jedoch kann die Nullscherviskosität nicht mit dem Verzweigungsgrad korreliert werden[103,124,125].

Ein ähnliches Verhalten wird auch bei verzweigten Polyestern beobachtet. Aus Abbildung 9 (links) kann die Abhängigkeit der Scherrheologie gegenüber der Polymerarchitektur von rPET eindeutig abgeleitet werden. Das Vorhandensein von bereits geringen Mengen an Langkettenverzweigungen, wie mit 0,25 % modifizieren rPET, kann die Nullscherviskosität und den Grad der Scherverdünnung im Vergleich zu linearen Polymeren mit ähnlichem Molekulargewicht verändern. Durch die Modifikation steigt das Molekulargewicht von 44.000 auf 62.000 g/mol (gemessen mittels GPC gegen einen PMMA-Standard), was zu einer signifikanten Erhöhung der Viskosität im Bereich niedriger Scherraten führt[62].

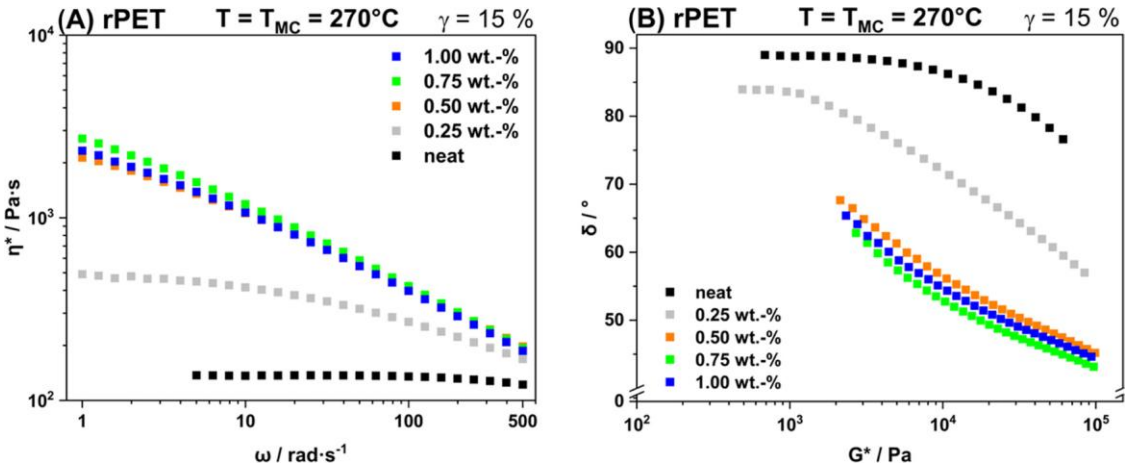


Abbildung 9: Komplexe Viskosität (links) und van Gurp-Palmen-Plot (rechts) von rPET modifiziert mit variiertem PMDA-Anteil[62]. Abgedruckt mit Genehmigung von ACS Sustainable Chem. Eng. 2024, 12, 10, 4194-4202. Copyright (2024) American Chemical Society.

Zudem zeigt die Fließkurve des modifizierten rPET ab etwa 10 rad*s^{-1} ein scherverdünnendes Verhalten, während das unmodifizierte rPET bis zu 100 rad*s^{-1} ein Newtonsches Plateau beibehält. Bei höheren Konzentrationen von PMDA konnte zwar eine höhere Viskosität, jedoch kein Newtonsches Plateau im untersuchten Scherratenbereich erreicht werden[62], was auf die zunehmende Relaxationszeit der modifizierten Ketten zurückgeführt werden kann[23,62,135].

Neben der Konzentration des KVs beeinflussen auch dessen Reaktivität, Funktionalität sowie die Topologie das rheologische Verhalten von PET maßgeblich. Härth et al.[22,23] zeigten, dass sich bei

PMDA-Gehalten von bis zu 0,3 % Fließkurven ergaben, die im untersuchten Scherratenbereich in einen Newtonschen Bereich übergingen. Bei Joncryl hingegen konnten Konzentrationen von bis zu 0,4 % eingesetzt werden, bevor dieses Verhalten nicht mehr gegeben war. Die Viskosität bei 0,1 rad/s konnte mit 0,3 % PMDA auf ein Niveau angehoben werden, das bei Joncryl erst mit 1,6 % erreicht wurde (Abbildung 10 (links)). Während eine vollständige Reaktion mit PMDA zu einem Sternpolymer führt, erzeugt die Modifikation mit Joncryl eine Kamm-Polymerarchitektur[22] (vgl. auch Abbildung 6). Die niedrigere Nullscherviskosität der Kamm-Polymere ist auf die geringere Vernetzungsdichte und die höhere Kettenbeweglichkeit zurückzuführen, während die Stern-Polymere eine höhere Viskosität aufweisen, da ihre Struktur enger und vernetzter ist[22,103,125].

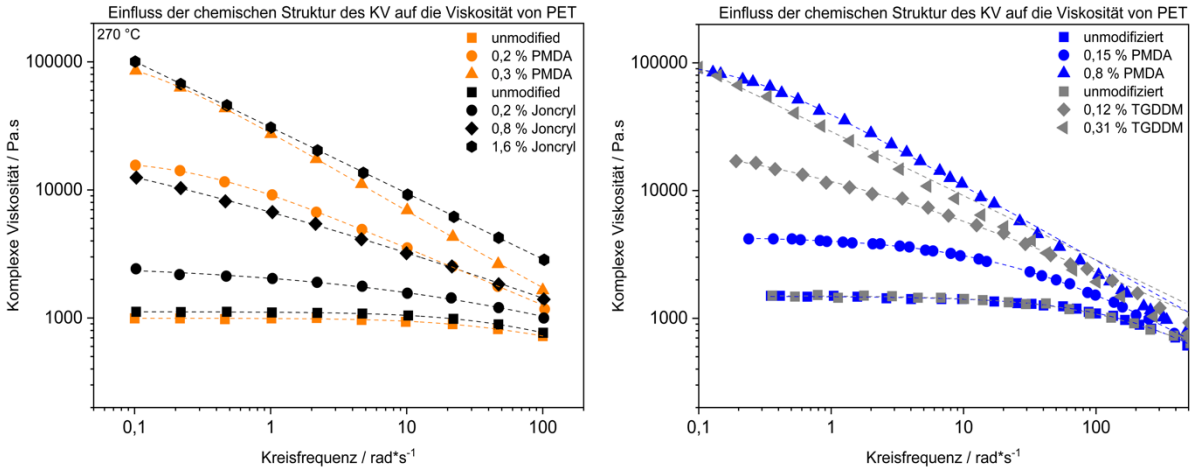


Abbildung 10: Einfluss der chemischen Struktur des KVs auf die Viskosität von modifiziertem PET. PMDA und Joncryl (links) und PMDA und TGDDM (rechts)[135].

Kruse et al.[135] untersuchten den Einfluss von PMDA und Tetraglycidyldiamin-diphenylmethan (TGDDM) auf die rheologischen Eigenschaften von PET. Der Vergleich der resultierenden Fließkurven (Abbildung 10 (rechts)) zeigt, dass die Viskosität bei der Verwendung von TGDDM zur Modifikation deutlich stärker ansteigt. Während bei TGDDM-Konzentrationen oberhalb von 0,12 % kein Newtonsches Plateau im untersuchten Frequenzbereich mehr erreicht wird, bleibt dieses Verhalten bei der Modifikation mit PMDA bis zu einer Konzentration von 0,8 % erhalten[135].

Bei vollständiger Reaktion führen beide KVs zur Bildung einer Stern-Polymerarchitektur, weshalb die Unterschiede im Fließverhalten und Viskositätsniveau auf die spezifische Reaktionschemie zurückzuführen sind. PMDA reagiert ausschließlich mit Hydroxy-Gruppen, während die Epoxidfunktionalität von TGDDM sowohl mit Hydroxy- als auch mit Carboxy-Endgruppen von PET reagieren kann[16,79,135]. Aufgrund der höheren Reaktivität der Carboxy-Endgruppen wird diese Reaktion bevorzugt[16,79]. Zudem ermöglicht die nicht-selektive Reaktion von TGDDM die Bildung eines vernetzten Polymernetzwerks. Auch bleibt die Reaktivität von TGDDM während der Reaktion konstant, während PMDA einen zweistufigen Reaktionsmechanismus zeigt, bei dem die

zweite Stufe signifikant langsamer abläuft. Diese Unterschiede im Reaktionsverhalten, bedingt durch unterschiedliche Funktionalitäten und Stöchiometrie, erklären die unterschiedliche Effizienz von PMDA und TGDDM bei der Erhöhung der Viskosität von PET[135].

Sowohl das Viskositätsniveau als auch das Fließverhalten von Polymerschmelzen ist abhängig von Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung, vor allem von der Polymerarchitektur[22,103,121,123,124,131,134]. Durch gezielte Modifikation, reaktive Extrusion mit KV, kann das Fließverhalten der Polymerschmelze angepasst werden. Noch deutlicher wird der Einfluss von Langkettenverzweigungen jedoch bei den elastischen Eigenschaften.

2.5.2 Einfluss von KV auf die komplexen Eigenschaften von Polymerschmelzen

Die komplexe Viskosität wird durch zwei unterschiedliche Komponenten ausgedrückt: den Speichermodul (G´) und den Verlustmodul (G´´). Dabei wird das elastische Verhalten der Polymerschmelze über den Speichermodul und das viskose Verhalten über den Verlustmodul beschrieben[126,137].

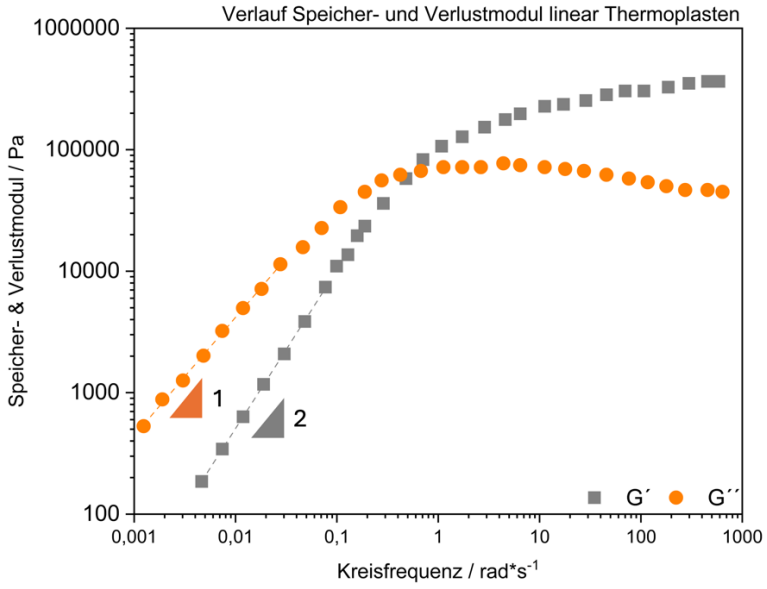


Abbildung 11: Beispielhafter Verlauf von Speicher- (G´) und Verlustmodul (G´´) eines linearen Thermoplasts.

In Abbildung 11 wird schematisch die Abhängigkeit der beiden Module von der Frequenz für einen linearen Thermoplasten dargestellt. Im niedrigen Frequenzbereich skaliert G′ mit ω^2, was darauf hinweist, dass die Polymerketten ausreichend Zeit haben, um vollständig zu relaxieren. Im terminalen Bereich (geringe Frequenzen) wird die viskoelastische Reaktion der Polymerschmelze von den längsten Relaxationszeiten dominiert, die typischerweise mit der Entschlaufung ganzer Polymerketten einhergehen. G″ hingegen skaliert bei geringen Frequenzen linear mit der

Kreisfrequenz[138]. Mit zunehmender Frequenz tragen kürzere Relaxationszeiten, die der Bewegung kleinerer Kettensegmente entsprechen, zur Dynamik bei. Dies führt zu einem Anstieg von G′ und einem Maximum von G″. Der Übergangspunkt, an dem G′ gleich G″ ist, definiert den Wechsel von einem überwiegend viskosen zu einem überwiegend elastischeren Materialverhalten.

Bei hohen Frequenzen sind die Relaxationsmechanismen zu langsam, um auf die Verformung zu reagieren. Dies führt dazu, dass das Material in das gummiartige Plateau übergeht. Die Lage und der Verlauf der beiden Module über die Frequenz verändert sich signifikant, wenn sich die Polymerarchitektur von linear zu verzweigt ändert[96,123]. Das Vorhanden sein bereits weniger verzweigter Polymerketten resultiert in einem signifikanten Anstieg der beiden Module im terminalen Frequenzbereich[26,134,139]. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die längste Relaxationszeit hin zu niedrigeren Frequenzen verschoben wird und somit meistens nicht mehr im untersuchten Frequenzbereich liegt. Im Falle von Kettenverlängerungen, welche zu Langkettenverzweigungen führen, kann ein Zusammenhang zwischen KV-Anteil und Lage des Speichermoduls gefunden werden. Mit steigendem KV-Anteil nimmt der Speichermoduls teils signifikant zu. Die Steigung im terminalen Bereich kann als Maß für die Verzweigung herangezogen werden. Akdevelioglu et al.[26] zeigten, dass die Steigung des Speichermodul im terminalen Bereich von unmodifizierten PBT zu modifiziertem PBT von 1,6 auf 0,6 abnimmt. Die Veränderung der Steigung wurde als Nachweis für die Veränderung der Polymerarchitektur von linear zu verzweigt gedeutet.

Im Jahr 1998 veröffentlichten van Gurp und Palmen eine Methode zur Verifizierung des Zeit-Temperatur-Superpositions-Prinzips (TTS). Diese Methode basiert auf zwei rheologischen Größen, die aus dem Speicher- und Verlustmodul berechnet werden: dem Verlustwinkel und dem komplexen Modul. Die Autoren zeigten, dass isotherme Frequenzkurven zu einer gemeinsamen Kurve überführt werden können, sofern das TTS erfüllt ist[121,122].

Trinkle et al.[121] erweiterten diese Arbeit indem sie demonstrierten, dass aus der resultierenden Kurve wertvolle Informationen über die Langkettenverzweigungen und die Polydispersität des untersuchten Materials abgeleitet werden können. Die von Trinkle so bezeichnete Darstellung, bei der der Verlustwinkel gegen das komplexe Modul aufgetragen wird, ist heute als van-Gurp-Palmen-Plot bekannt.

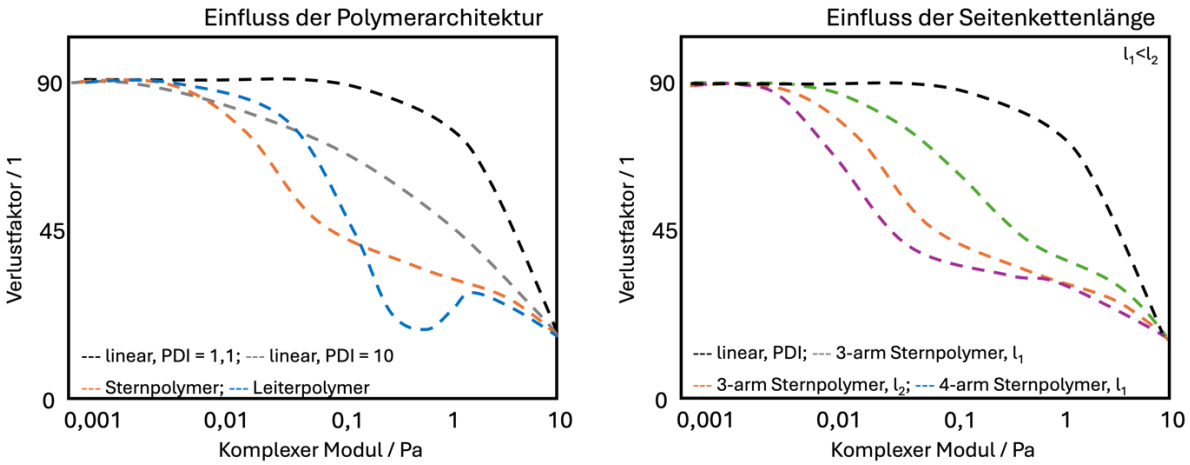


Abbildung 12: Beispielhafter Verlauf des Verlustfaktors in Abhängigkeit der Polymerarchitektur (links) und der Seitenkettenlänge (rechts); In Anlehnung an Trinkle et al. [122].

Abbildung 12 zeigt den Verlauf des Verlustfaktors in Abhängigkeit von der Polymerarchitektur und des komplexen Moduls. Lineare Thermoplaste weisen typischerweise einen konkaven Kurvenverlauf auf. Im Bereich niedriger Scherraten, was einem geringen komplexen Modul entspricht, bildet sich ein Plateau des Verlustfaktors bei etwa 90°. Mit zunehmendem komplexem Modul sinkt der Verlustfaktor und erreicht ein Minimum bei $|G^*| = G_N^0$ (kann aus Abbildung 12 nicht entnommen werden). Eine steigende Polydispersität führt zu einer Abflachung des Kurvenverlaufs. Dies ist darauf zurückzuführen, dass kürzere Ketten signifikant schneller relaxieren können als längere Kettensegmente, was die dynamischen mechanischen Eigenschaften des Materials beeinflussen. Während verzweigte Polymerarchitekturen (Sternpolymere) einen konvexen Kurvenverlauf aufweisen, weisen hochverzweigte und vernetzte Polymere (Kamm- und Leiterpolymere) ein lokales Minimum zwischen dem 90°-Plateau und dem absoluten Minimum bei $|G^*| = G_N^0$ auf. Bei komplexen Modulen oberhalb G_N^0 nimmt der Verlustfaktor unabhängig der Polymerarchitektur wieder stark zu. Da dieser Bereich für teilkristalline Polymere experimentell nicht zugänglich ist, wird hier nicht weiter darauf eingegangen[121,122].

In Abbildung 12 (rechts) ist der Verlauf des Verlustfaktors für ein 3-armiges Sternpolymer mit unterschiedlich langen Seitenketten sowie für ein 4-armiges Sternpolymer schematisch dargestellt. Dabei ist die Seitenkettenlänge $l_1 < l_2$. Mit zunehmender Seitenkettenlänge nimmt der Verlustfaktor bei identischem komplexem Modul ab. Dies liegt daran, dass längere Seitenketten zu einer stärkeren Verschlaufung führen, wodurch die Relaxationsprozesse verlangsamt werden. Dadurch verschiebt sich das Antwortsignal des Polymers bei gleichem Modul zunehmend von viskosen zu elastischen Eigenschaften. Dieser Effekt wird noch deutlicher, wenn man das 3-armige und das 4-armige Sternpolymer miteinander vergleicht. Die zusätzliche Seitenkette im 4-armigen

Sternpolymer erhöht die Verschlaufungsdichte signifikant, was die Relaxation weiter verlangsamt und das Material eine noch elastischere Antwort zeigen lässt[103,122,125].

Aus Abbildung 9 (rechts) lässt sich der Verlauf des Verlustfaktors von rPET in Abhängigkeit von der PMDA-Konzentration ableiten[62]. Während das unmodifizierte rPET den für lineare Thermoplaste typischen konkaven Verlauf zeigt, deutet der Verlauf darauf hin, dass ab einer PMDA-Konzentration von 0,5 % eine verzweigte Polymerarchitektur vorliegt. Der Verlustwinkel sinkt dabei von 90° bei unmodifiziertem rPET auf 65 ± 3° für Proben, die mit 0,5 bis 1,0 % PMDA modifiziert wurden. Diese Veränderung der Kurvenform wird als Nachweis für die Ausbildung von Langkettenverzweigungen interpretiert. Hingegen zeigte die mit 0,25 % PMDA modifizierte rPET-Probe keine Veränderung des Kurvenverlaufs, obwohl eine Zunahme der Viskosität und eine Abnahme des Verlustwinkels beobachtet wurden. Dieses Phänomen wird durch den zweistufigen Reaktionsmechanismus erklärt: Im ersten Reaktionsschritt erfolgt eine lineare Kettenverlängerung, die die Viskosität zwar erhöht, sich jedoch nicht signifikant auf die Relaxationsmechanismen auswirkt. Erst mit einer Erhöhung der PMDA-Konzentration tritt der zweite Reaktionsschritt ein, der zur Ausbildung von Langkettenverzweigungen führt[62].

Mittels des van Gurp-Palmen-Plots lässt sich eine grundsätzliche Aussage über die Polymerarchitektur treffen. Jedoch können mit dieser Methode keine quantitativen Rückschlüsse auf den Verzweigungsgrad gezogen werden.

2.5.3 Von der Fließkurve zur Polymerarchitektur

Eine detailliertere, rheologische Analyse der Polymerarchitektur wird durch die Betrachtung der sogenannten Relaxationszeitspektren ermöglicht. Die Relaxationszeit λ beschreibt, wie lange Polymerketten benötigen, um nach einer Deformation wieder zu relaxieren und wird maßgeblich vom mittleren Molekulargewicht, der Molekulargewichtsverteilung sowie der Polymerarchitektur beeinflusst[125,140–142].

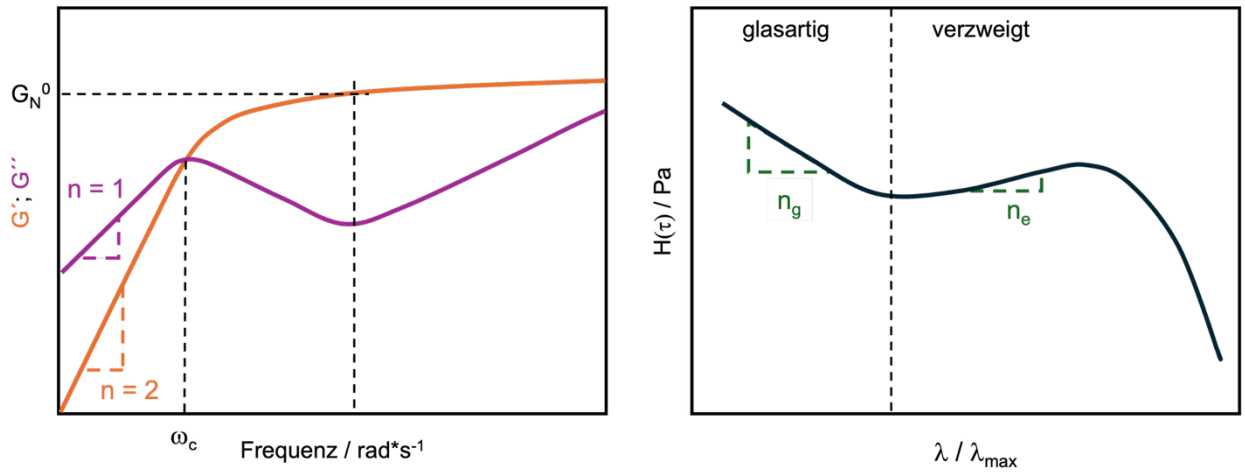


Abbildung 13: Modelhafter Verlauf von Speicher- und Verlustmodul über die Frequenz (links), Modelhafter Verlauf des Relaxationspektrum über die Relaxationszeit (rechts).

Das Relaxationszeitspektrum $h(\lambda)$ fasst die Beiträge all dieser Prozesse zur gesamten viskoelastischen Materialantwort zusammen[143]. Da dieses Spektrum jedoch nicht direkt messbar ist, muss es aus dem komplexen Modul $G^*(\omega)$ rekonstruiert werden. Dementsprechend lassen sich sowohl der frequenzabhängige Speichermodul als auch der Verlustmodul durch Integrale über das Relaxationszeitspektrum ausdrücken (Gleichung (2.16))[142,144–146].

$$G'(\omega) = G_\infty + \int_0^\infty h(\lambda) \frac{(\omega\lambda)^2}{1+(\omega\lambda)^2} dln(\lambda)$$
$$G''(\omega) = \int_0^\infty h(\lambda) \frac{\omega\lambda}{1+(\omega\lambda)^2} dln(\lambda) \quad (2.16)$$

Mathematisch entspricht die Bestimmung des Relaxationsspektrums der Lösung eines Systems von Fredholm-Integralgleichungen erster Ordnung (Gleichung (2.17)), das aus diskreten Messpunkten des Relaxationsmoduls sowie von Speicher- und Verlustmodulwerten resultiert[147]. Solche inversen Probleme sind bekanntermaßen „schlecht gestellt“ (engl.: *ill-posed*), da bereits kleine Messungenauigkeiten zu großen Abweichungen im berechneten Spektrum führen können.

Deshalb werden speziell entwickelte, numerisch stabile Verfahren benötigt, um robuste Relaxationsspektren zu erhalten, die gegenüber Messrauschen möglichst unempfindlich sind[144].

$$G'(\omega) = G_\infty + \int_{-\infty}^{\infty} h(\lambda) K_{G'}(\omega\lambda) d\ln(\lambda)$$
$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} h(\lambda) K_{G''}(\omega\lambda) d\ln(\lambda) \quad (2.17)$$

Ein möglicher Lösungsansatz besteht in der Anwendung einer Tikhonov-Regularisierung, gefolgt von einer Datenglättung mit einem Savitzky–Golay-Filter. Im Folgenden werden die Grundzüge dieses Vorgehens skizziert.

Die Kernel-Funktionen der Fredholm-Integralsgleichung (Gleichung (2.18)) enthalten die diskreten Messpunkte, die aus den Speicher- und Verlustmodulen der oszillatorischen Messungen gewonnen werden. Da reale Materialien häufig eine unmittelbare elastische Reaktion aufweisen, wird das Fredholm-Integral um einen zusätzlichen Term G_∞ ergänzt[144].

$$K_{G'}(\omega\lambda) = \frac{(\omega\lambda)^2}{1 + (\omega\lambda)^2}$$
$$K_{G''}(\omega\lambda) = \frac{\omega\lambda}{1 + (\omega\lambda)^2} \quad (2.18)$$

Da es sich bei den Messungen um hochdimensionale Vektoren über den Frequenzbereich handelt, muss die Berechnung für beide Module in Matrixform erfolgen (Gleichung (2.19)).

$$\boldsymbol{K'h} = \boldsymbol{G'}$$
$$\boldsymbol{K''h} = \boldsymbol{G''} \quad (2.19)$$

Dabei bezeichnet **h** die unbekannten Werte des Relaxationszeitspektrums. Die Vektoren **G′** und **G″** enthalten die experimentell bestimmten Speicher- bzw. Verlustmoduln. Die Matrizen **K′** und **K″** stellen die jeweiligen Kernel-Funktionen dar; sie transformieren das Relaxationszeitspektrum in die theoretisch vorhergesagten Werte für Speicher- und Verlustmodul.

In Gleichung (2.20) sind die Vektoren der Komponenten des Relaxationsspektrums h sowie die zu jedem diskretisierten Relaxationszeitpunkt gehörenden Messpunkte G' und G'' dargestellt. Ebenso sind die Matrizen des diskretisierten Systems K' und K'' angegeben[144,148].

$$\boldsymbol{h} = \begin{bmatrix} h(\lambda_1) \\ \vdots \\ h(\lambda_n) \end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{G'} = \begin{bmatrix} G'(w_1) - G_\infty \\ \vdots \\ G'(w_m) - G_\infty \end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{G''} = \begin{bmatrix} G''(w_1) \\ \vdots \\ G''(w_m) \end{bmatrix} \tag{2.20}$$

$$\boldsymbol{K'} = \begin{pmatrix} K'_{11} & \cdots & K'_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ K'_{m1} & \cdots & K'_{mn} \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{K''} = \begin{pmatrix} K''_{11} & \cdots & K''_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ K''_{m1} & \cdots & K''_{mn} \end{pmatrix}$$

In der Praxis gibt es meist deutlich mehr Unbekannte (n) als Messpunkte (m). Dadurch sind die Matrizen K'und K''schlecht konditioniert, sodass bereits geringe Messfehler oder Rauschen zu großen Abweichungen in den berechneten Werten von h führen. Ohne Regularisierung würde das Relaxationsspektrum oft unphysikalische Effekte, wie negative Werte oder starke Schwankungen, zeigen. Regularisierungsverfahren (Gleichung (2.21)) glätten das Spektrum, verhindern nicht-physikalische Lösungen und verringern die Empfindlichkeit gegenüber Messrauschen[147,149]. Bei der Tikhonov-Regularisierung ergibt sich $\boldsymbol{h_\lambda}$ als Minimierer einer Funktion, die die Lösung stabilisiert und gleichzeitig möglichst klein hält[144,148].

$$\boldsymbol{h_\lambda} = \arg min\{\|\boldsymbol{Kh} - \boldsymbol{G}\|_2^2\} + \lambda^2 * \|\boldsymbol{Lh}\|_2^2 \tag{2.21}$$

Da in dieser Arbeit zur Bestimmung der Relaxationszeitspektren die RheoCompass-Software verwendet wurde, wird auf die zugrunde liegende Regularisierung nicht weiter eingegangen. Die Entwicklung des Verfahrens, seine Grenzen sowie detaillierte Beschreibungen sind jedoch umfassend in der Fachliteratur dokumentiert und können dort nachgelesen werden[125,140,144,148].

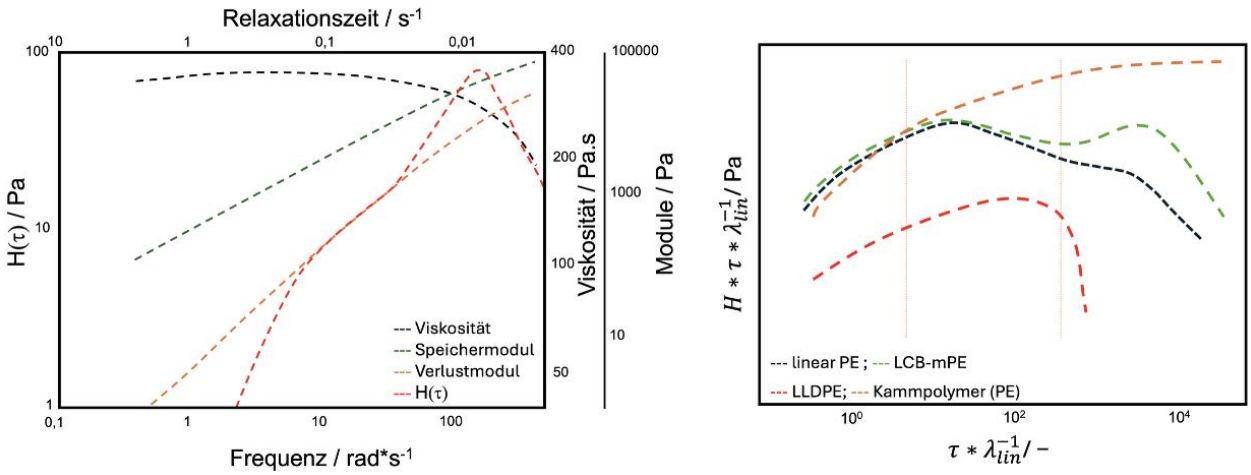


Abbildung 14: Viskosität und Relaxationszeitspektrum von PS (links); Schematische Relaxationszeitspektren in Abhängigkeit der Polymerarchitektur (rechts).

In Abbildung 14 (links) sind die rheologischen Größen Viskosität, Speicher- und Verlustmodul dem berechneten Relaxationszeitspektrum von PS gegenübergestellt. Die Fließkurve (schwarze Linie) zeigt das typische Verhalten eines linearen Thermoplastes, einen ausgeprägten Newtonschen Bereich und einen kaum ausgebildeten Übergangsbereich in das scherverdünnende Verhalten bei höheren Scherraten. Das resultierende Relaxationszeitspektrum (rote Linie) weist ein Maximum bei relativ hohen Scherraten bzw. geringen Relaxationszeiten aus. Das Maximum im Relaxationszeitspektrum entspricht dem Wendepunkt des Übergangsbereichs in der Fließkurve. Generell gilt, je geringer das Molekulargewicht ist, desto schneller können sich die Polymerketten entspannen, wodurch eine geringe Relaxationszeit resultiert[125,140]. Aus dem Relaxationsmaximum kann somit das mittlere Molekulargewicht lineare Thermoplasten abgeschätzt werden[126,143]. Mit zunehmender Molekulargewichtsverteilung wird der Übergang vom Newtonschen zum scherverdünnenden Verhalten diffuser[125]. Dies liegt daran, dass längere Kettensegmente im Vergleich zu kürzeren Ketten deutlich mehr Zeit für die Entschlaufung benötigen und daher erst bei höheren Scherraten ungehindert fließen können. Infolgedessen erweitert sich der Übergangsbereich, was zu einer breiteren und ausgeprägteren Verteilung der Relaxationzeiten im Spektrum führt. Verallgemeinert kann aus Lage und Breite des Relaxationspeak Molmasse und Molmassenverteilung des untersuchten Polymers abgeleitet werden. In der gewichteten und normierten Auftragung (wie in Abbildung 14 (rechts) dargestellt) ermöglicht die Form des Relaxationsspektrum Rückschlüsse auf die Polymerarchitketur zuziehen. Während lineare Thermoplaste (schwarze Kurve) einen Relaxationspeak um $\frac{\tau}{\lambda_{lin}} = 1$ aufweisen, zeigen hochverzweigte Polymersystem (rote und orange Kurve) eine Verschiebung des Relaxationspeaks zu $\frac{\tau}{\lambda_{lin}} > 10$.

Während bei dem untersuchten Polymer mit Baumstruktur (rote Kurve) das Maximum noch innerhalb der Messgrenzen befindet, ist die Bestimmung der Relaxationszeit für das hochverzweigte Kamm-Polymer (orange Kurve) nicht möglich. Aufgrund des hohen Verzweigungsgrads ist die Kettenbeweglichkeit bei geringen Scherraten gehindert, wodurch der abrupte Abfall der Relaxationskurve (rote Linie) zu erklären ist[124,125,140].

KV-modifizierte Thermoplasten können hingegen als Blend aus linearen und stern- bzw. kammartigen Polymeren gesehen werden, was recht gut aus dem Verlauf des Relaxationsspektrum hervorgeht. Das Relaxationsspektrum des KV-modifizierten Polymers (grüne Linie) zeigt ein bimodales Verhalten auf. Sowohl bei $\tau/\lambda_{lin} = 1$ als auch $\tau/\lambda_{lin} > 10$ ist ein Peak sichtbar. Die längere charakteristische Relaxationszeit wird auf die Relaxation der verzweigten Ketten zurückgeführt. Während bei $\tau/\lambda_{lin} = 1$ das Relaxationszeitspektrum des modifizierten Polymers ähnlich dem der linearen Referenz ist, unterscheidet sich das Relaxationsverhalten der Polymere bei geringen Scherraten deutlich. Das kann damit begründet werden, dass unterhalb $\tau/\lambda_{lin} = 10$ die viskosen Eigenschaften dominieren, welche von den vorhanden unmodifizierten Polymerketten ausgeht. Da diese identisch zur Referenz sind, ist das Relaxationsverhalten in diesem Bereich identisch. Oberhalb $\tau/\lambda_{lin} = 10$ überwiegen die elastischen Eigenschaften und somit das Fließverhalten der verzweigten/modifizierten Polymerketten. Mit zunehmender KV-Konzentration nimmt die Intensität und die Lage von τ/λ_{lin} der modifizierten Polymerketten zu. Solange die Intensität der Relaxation der modifizierten Polymerketten geringer ist als die der linearen, kann der Einfluss der KV-Modifikation kaum aus dem Fließverhalten abgeleitet werden. Während das Fließverhalten weiterhin von den linearen Polymerketten dominiert wird, können hingegen deutliche Unterschiede im elastischen Verhalten (Elongation, Schmelzefestigkeit) festgestellt werden[124,125,140].

Aus dem Verhältnis der beiden Relaxationspeaks kann der Verzweigungsindex abgeleitet werden. Der Verzweigungsindex ist ein Maß für die Anzahl an verzweigten C-Atom pro 10^4 C-Atomen und kann deshalb auch als Maß für die Betrachtung der Effizienz des KVs herangezogen werden. Tian et al.[126] beschrieben eine Methode zur Berechnung des Verzweigungsindexes basierend auf dem Verhältnis der Anteile der linearen und verzweigten Polymerketten der Nullscherviskosität und den resultierenden Relaxationszeiten (die genaue Herleitung wird im Methodenteil 5.2.2 aufgeführt). Sie konnten zeigen, dass bei der reaktiven Extrusion von PP mit Pentaerythrittetraacrylat (PETA), sich mit der PETA-Konzentration von 0,13 % und 0,30 %, der Anteil an verzweigten Ketten von 0,05 auf 0,75 ändert. Dies entspricht einer Effizienz von 2,7 bzw. 17,5. Unter der Annahme, dass jede Hauptkette aus 20.000 C-Atome besteht, liegt der

berechnete Verzweigungsrad bei 0,025 bis 0,38 / 10^4 C-Atomen. Vergleichende Messungen mittels NMR und GPC zeigten ähnliche Werte des Verzweigungsgrads [126].

2.6 Kristallisationsverhalten von KV modifizierten Polyestern

Um das Kristallisationsverhalten von Polymeren und den Einfluss der KV-Modifikation besser einordnen zu können, wird zunächst ein kurzer Überblick über die Nukleationstheorie nach Hoffmann [150,151] gegeben.

Die Kristallisation von Polymeren verläuft in drei aufeinanderfolgenden Schritten: der Keimbildung, dem Kristallwachstum und der sekundären Kristallisation. Wie ausgeprägt der jeweillige Schritt abläuft hängt einerseits von der chemischen Struktur der Polymerkette und andererseits von den Prozessbedingungen ab[152].

Langkettenverzweigungen haben nicht nur Auswirkungen auf das Fließverhalten von Polyestern, sondern auch auf deren Kristallisationseigenschaften. Dies ist darin begründet, dass durch die KV Modifikation eine Änderung der Polymerarchitektur resultiert, welche sich auf die Keimbildung sowie das Kristallswachstum auswirkt. Hanley et al.[153] zeigten, dass PET mit einer linearen Polymerarchitektur signifikant schneller kristallisieren kann als ein verzweigtes PET mit vergleichbarer Molmasse. Weiter zeigten sie ‚dass die Nuklation des verzweigten Polymers jedoch schneller erfolgte. Papageorgiou et al.[154] untersuchten den Einfluss der Verzweigungs- und Vernetzungdichte auf die Kristallisationskinetik von PET. Sie konnten feststellten, dass mindestens eine Verzweigungsdichte von 0,25 % bezogen auf das mittlere Molgewicht verhanden sein muss, um einen messbaren Einfluss auf das Kristallisationsverhalten feststellen zu können. Mit zunehmenden Anteil an Langkettenverzweigungen konnte eine signifikante Abnahme der Kristallisationsgeschwindigkeit gemessen werden. Vergleichbare Kristallisationseigenschaften für KV-modifizierte Polymere konnten von Nofar et al.[24] gefunden werden. Alle drei Studien zeigten eine Erhöhung der Nukleirungsrate, welche mit der Erhöhung der Viskosität gegenüber dem linearen PET begründet wurde. Gleichzeitig konnte in diesen Studien eine Reduktion der Kristallisationsgeschwindigkeit mit dem Verzweigungsgrad bzw. KV-Konzentration festgestellt werden, welche wiederum auf den Viskositätsanstieg[24,154], die gehinderte Kettenrelaxation[153] und der uneinheitlichen Polymerarchitektur[1] begründet wurde. Ähnliche Zusammehänge wurden auch für PLA [155–157], PBT[51] und PP [158–160] gezeigt.

Damit ein Polymer überhaupt eine kristalline Phase ausbildet, muss sich während des Abkühlvorgangs ein thermodynamisch stabiler Keim bilden, von dem das

Kristallisationswachstum ausgehen kann. Dieser stabile Keim zeichnet sich durch den sogenannten kritischen Keimradius (r^*) aus (vgl Gleichung (2.22)).

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \tag{2.22}$$

Dabei bezeichnet γ die Oberflächenspannung des Keims und ΔG_v die volumetrische freie Energieänderung während der Kristallisation. Unterschreitet der Keim den kritischen Radius, löst er sich wieder auf. Erst oberhalb dieses Radius ist die notwendige Energiebarriere überwunden und das Wachstum kann fortschreiten (vgl. Abbildung 15, links).

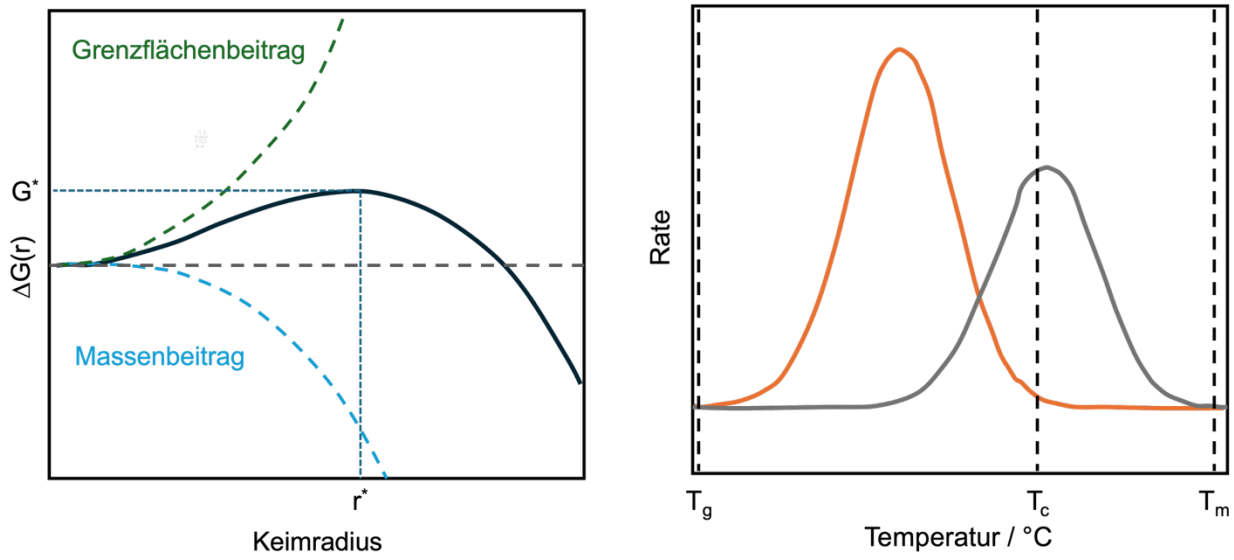


Abbildung 15: Thermodynamisch Voraussetzung des kritischer Keimradius (links), Keimbildungs- und Kristallwachstumsrate (rechts).

Bei homogener Nukleierung geschieht die Keimbildung durch die zufällige parallele Anordnung mehrere Ketten oder Kettensegmente. Während lineare Polymere eine hohe Kettenbeweglichkeit und gute Diffusion aufweisen, wird diese bei Polymeren mit Langkettenverzweigungen deutlich eingeschränkt. Die Verzweigungspunkte wirken dabei als Fixpunkte (vgl. Abbildung 16), welche die Beweglichkeit der benachbarten Kettensegmente begrenzen. Dadurch werden mögliche Konformationen reduziert, was die lokale Konformationsumwandlung entlang der Kettengleitrichtung erleichtert und zu einer gleichmäßigeren Ausrichtung führt[152,160].

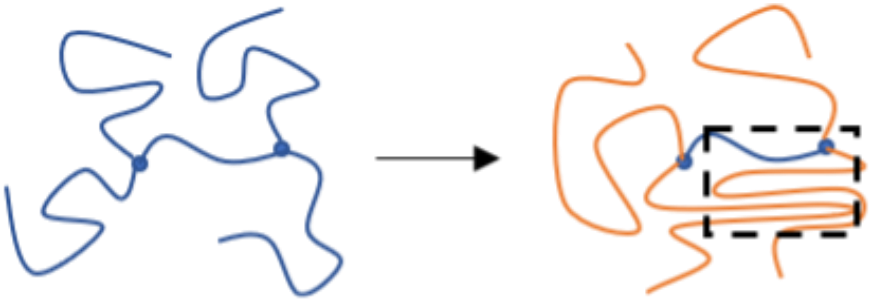


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Keimbildung an einem Verzweigungspunkt.

Das Kristallwachstum ist neben der thermischen Vorgeschichte, der Kristallisationstemperatur auch vom Vorhandensein von Additiven beeinflusst. Thermodynamisch kann das lineare Kristallwachstum nach der Gleichung (2.23) beschrieben werden.

$$G = G_0 * \exp(-\frac{K_g}{T-\Delta T*f}) \qquad (2.23)$$

Dabei ist K_g die Nuklationskonstante, T die Kristallisationstemperatur, ΔT der Temperaturunterschied zur Gleichgewichtsschmelztemperatur (wird auch als Unterkühlung bezeichnet) und f ein Temperaturkorrekturfaktor der freien Energie.

Besonders die Molmasse und der Verzweigungsgrad haben einen entscheidenden Einfluss auf das Kristallisationsverhalten. Sowohl die Glasübergangstemperatur (T_g) als auch die Schmelztemperatur (T_m) werden signifikant von der mittleren Molmasse beeinflusst, wodurch sich das Kristallisationsfenster verschiebt. Zudem verringert eine höhere Molmasse die Kettenbeweglichkeit bei konstanter Temperatur[152,160]. Einen vergleichbaren Effekt haben Langkettenverzweigungen: Die Diffusion der Kettensegmente in Richtung des wachsenden Kristalls wird durch die Verzweigungspunkte behindert. Diese fungieren als Fixpunkte, welche die Segmentbeweglichkeit einschränken. Infolgedessen ist die Kristallwachstumsrate verzweigter Polyester im Vergleich zu linearen Polymeren teils deutlich reduziert[153–155]. Chen et al.[160] zeigten mit Polarisationsmikroskopie, dass verzweigte Polymere eher zur Nukleiierung tendieren, während lineare Polymere ein starkes Kristallwachstum aufzeigen. Die Erhöhung der Keimbildungsrate wurde auf die topologischen Hinderung begründet, während die Reduktion des Kristallwachstums über die höhere Verschlaufungsdichte begründet wurde.[152,160]

Abbildung 15 (rechts) stellt den Zusammenhang zwischen Keimbildung und Kristallwachstum dar. Die Kristallisation von Polymeren ist unterhalb T_m bis zum T_g möglich. Auch ist deutlich zu erkennen, dass die Kristallisationsrate nahe T_m am höchsten ist, was auf die Kettenbeweglichkeit zurückgeführt werden kann. Mit fortlaufender Abkühlung der Polymerschmelze nimmt deren Viskosität zu. Dadurch reduziert sich die Kettenbeweglichkeit und somit nimmt die

Kristallisationsrate ab. Unterhalb von T_g findet keine nennenswerte Kettenbeweglichkeit statt, wodurch die Kristallisation zum Erliegen kommt. Somit stellt eine zu hohe Viskosität durch Molmasse, Temperatur oder Kristallisationsgrad eine kinetische Limitierung dar. Hingegen kann aus Abbildung 15 (rechts) entnommen werden, dass die Keimbildung eine gewisse Unterkühlung benötigt. Je niedriger die Temperatur im Vergleich zu T_m ist, desto höher ist die Keimbildungsrate. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der kritische Keimradius in einem reziproken Zusammenhang zur Temperatur steht. Somit setzt die tatsächliche Kristallisation erst nach einer gewissen Unterkühlung der Polymerschmelze ein. Die Keimbildung stellt somit eine thermodynamische Limitierung für die Kristallisation.

Neben chemischer Modifikation kann durch das Blenden von Polymeren deren Materialverhalten signifikant beeinflusst werden. Durch die Kombination verschiedener Polymere können Eigenschaften wie die Viskosität, die Schmelzefestigkeit, der Schmelzbereich oder die Glasübergangstemperatur optimiert werden, was insbesondere für die Anpassung an spezifische Verarbeitungsprozesse wichtig ist.

Im Folgenden wird der Einfluss von PBT auf die Materialeigenschaften von rPET genauer erläutert. PBT gilt hierbei, aufgrund seiner sehr ähnlichen chemischen Struktur und dem Verarbeitungsverhalten als vielversprechender Blendpartner für rPET.

2.7 Einfluss von PBT auf die Materialeigenschaften von rPET

Das Blenden von PET mit PBT bietet eine vielversprechende Möglichkeit, die Verarbeitbarkeit und mechanischen Eigenschaften von PET zu verbessern, ohne neue Polymerstrukturen synthetisieren zu müssen[24,161]. Obwohl PET und PBT strukturell ähnlich sind und in der amorphen Phase eine gute Mischbarkeit aufweisen, bilden sie aufgrund ihrer unterschiedlichen Kristallisationsverhalten separate kristalline Phasen, was zu einzigartigen Eigenschaftskombinationen führt[162]. PET weist eine hohe Steifigkeit und Temperaturbeständigkeit auf, jedoch begrenzen seine geringe Schmelzfestigkeit und langsame Kristallisationsrate die Verarbeitung[37,163,164]. PBT hingegen besitzt eine deutlich höhere Kristallisationsgeschwindigkeit und Kristallinität, was zu einer besseren Formstabilität und Prozessfähigkeit führt[51]. Die Kombination beider Polymere kann die Nachteile von PET, insbesondere dessen schlechte Verarbeitbarkeit und langsame Kristallisation, kompensieren und gleichzeitig die positiven Eigenschaften beider Komponenten bewahren[24].

Mechanisch betrachtet zeigen PET/PBT-Blends eine vergleichbare oder sogar verbesserte Zug- und Biegefestigkeiten im Vergleich zu den reinen Komponenten, wobei insbesondere das 50:50-

Verhältnis eine erhöhte Schlagzähigkeit und Steifigkeit aufweist[161]. Rheologisch betrachtet weisen diese Blends ein komplexes Verhalten auf: Während geringe PBT-Gehalte zunächst zu einer erhöhten Viskosität führen, nimmt diese mit steigendem PBT-Anteil ab. Dies könnte auf Phasenseparationseffekte zurückzuführen sein[24–26]. Die thermische Stabilität der Blends ist stark von der Zusammensetzung abhängig, wobei höhere PBT-Anteile zu einer Reduktion der Zersetzungstemperatur führen können[24,51].

Ein entscheidender Vorteil der PET/PBT-Blends liegt in ihrer verbesserten Schaumfähigkeit[14]. Durch den Zusatz von KV kann die Schmelzviskosität erhöht und damit die Schaumstruktur optimiert werden. Die Reaktivität des KV hängt dabei stark von der chemischen Umgebung innerhalb des Blends ab[66]. In PET-dominanten Systemen reagieren KV bevorzugt mit den endständigen Hydroxylgruppen von PET, während in PBT-reichen Blends aufgrund der höheren Reaktivität der terminalen Carboxylgruppen von PBT eine verstärkte Vernetzung zu beobachten ist. Diese selektive Reaktion beeinflusst die molekulare Architektur des Polymersystems erheblich und kann gezielt genutzt werden, um die Schmelzviskosität und Verarbeitbarkeit zu steuern. Die Kontrolle der Reaktion im Blend erfordert eine präzise Anpassung der Prozessbedingungen, insbesondere der Temperaturführung und der Mischverhältnisse, um eine gleichmäßige Verteilung der KV-Reaktionsstellen zu gewährleisten und unerwünschte Nebenreaktionen zu minimieren.

2.8 Zusammenfassung der Literatur

Die Literaturrecherche zeigt, dass PET und rPET den dritthäufigsten Kunststoff darstellen und in einem breiten Anwendungsspektrum eingesetzt werden. Dies ist auf ihre ausgezeichneten mechanischen, chemischen und thermischen Eigenschaften zurückzuführen, die wiederum aus der chemischen Struktur von PET resultieren – einem linearen, teilaromatischen Polyester. Diese Struktur bringt jedoch auch Nachteile mit sich: Die Hauptkette von PET weist aufgrund der Teilaromatik eine erhöhte Steifigkeit auf, während die Esterbindungen anfällig für thermische und hydrolytische Abbaumechanismen sind. Dies führt insbesondere bei der Wiederverarbeitung und dem mechanischen Recycling zu Kettenspaltungen, wodurch das Molekulargewicht sinkt – ein entscheidender Faktor für die mechanischen und thermischen Eigenschaften von PET.

Die zugrunde liegenden Abbaumechanismen sind bereits umfassend untersucht worden, ebenso wie der Zusammenhang zwischen Molekulargewichtsabbau und der gezielten sowie unbeabsichtigten Additivierung. Frühere Studien haben zudem gezeigt, dass die Verweilzeit im Extruder einen signifikanten Einfluss auf die Abbaumechanismen ausübt. Dieser Einfluss wiegt deutlich stärker als die induzierte Scherung durch Erhöhung der Drehzahl oder des Durchsatzes.

Untersuchungen haben weiterhin belegt, dass durch die Zugabe von KV die negativen Effekte des Materialabbaus kompensiert oder sogar übertroffen werden können. Hierzu wurden verschiedene KVs in unterschiedlichen Konzentrationen getestet und hinsichtlich der Viskosität, der Zugfestigkeit sowie der Schaumstruktur analysiert. Neben der KV-Modifizierung wurden auch Blends mit strukturell ähnlichen Kunststoffen erforscht, um den Abbau von PET durch eine schonendere Prozessführung zu minimieren.

Mithilfe von Batch-Versuchen in Mikro-Compoundern und Laborknetern konnte die Reaktion zwischen Polyestern und KV detailliert untersucht und Reaktionskinetiken berechnet werden. Diese Kinetiken erlauben anhand der Veränderung von Kraft oder Drehmoment Rückschlüsse auf den Reaktionsfortschritt.

Auch im Bereich der Polymeranalytik, insbesondere der rheologischen Charakterisierung, ist bekannt, dass das Molekulargewicht und die Polymerarchitektur das Fließverhalten unterschiedlich beeinflussen. Während bei linearen Polymeren die Viskosität mit steigendem Molekulargewicht zunimmt, übt bei verzweigten Systemen primär das mittlere Molekulargewicht der Seitenketten Einfluss auf die Viskosität aus[165]. Durch geeignete Modellierungen lassen sich anhand von Fließkurven Rückschlüsse auf die Polymerarchitektur ziehen.

Die umfassende Literatur zeigt, dass die Forschung an Polyestern, insbesondere an PET, sowohl in der Wissenschaft als auch in der Industrie auf großes Interesse stößt. Viele Bereiche wurden bereits tiefgehend untersucht, um ein besseres Verständnis der Polymerverarbeitung, der thermischen und rheologischen Charakterisierung sowie der KV-Reaktionen zu gewinnen.

Allerdings wurden diese Aspekte bislang überwiegend isoliert betrachtet. In bisherigen Studien wurde häufig die KV-Konzentration erhöht, wenn die gewünschten Materialeigenschaften nicht erreicht wurden, ohne dabei die Prozessparameter systematisch zu berücksichtigen. Ein umfassendes Verständnis der zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen sowie der Korrelation zwischen Prozessparametern, Reaktionsfortschritt und Polymerarchitektur konnte bisher nicht erlangt werden.

3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

In dieser Arbeit soll besseres Verständnis der reaktiven Extrusion von rPET sowie rPET/PBT-Blends geleistet werden. Dabei sollen die zeitlichen Veränderungen der resultierenden rheologischen Eigenschaften analysiert und mit den Prozessparametern in Zusammenhang gebracht werden. Die gewonnenen Erkenntnisse werden der Literatur gegenübergestellt. Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit lautet:

Aufklärung der zeitlichen strukturellen Veränderung von rPET und rPET/PBT-Blends während der reaktiven Extrusion in Abhängigkeit der Prozessparameter und der Materialzusammensetzung.

Die während der reaktiven Extrusion von rPET ablaufenden chemischen Reaktionen – sowohl die gezielt herbeigeführten Reaktionen als auch die unerwünschten Nebenreaktionen – hängen vor allem von den Prozessparametern Durchsatz, Schneckendrehzahl und Temperatur ab. Während der Einfluss von Temperatur und KV-Konzentration bereits im Batch-Prozess untersucht wurde, fehlt bislang eine detaillierte Analyse der scherinduzierenden Parameter auf die chemische Struktur und die Prozesskinetik. Um eine Korrelation zwischen der Scherrate und der chemischen Modifikation von rPET herzustellen, ist eine umfassende Untersuchung des Extrusionsprozesses und rheologischen Eigenschaften erforderlich. Daraus ergibt sich das erste Teilziel:

Teilziel 1: Aufklärung der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von KV modifizierten rPET in Abhängigkeit der Scherrate im Mikrocompounder.

Zur Untersuchung der Struktur-Eigenschaftsbeziehung werden je 12 g rPET mit dem epoxid-basierenden KV Joncryl ADR 4468 mit einem konstanten Massenanteil von 0,5 % bei variierter Drehzahl des Mikrocompounder für 5 Minuten compoundiert. Anschließend wird das Extrudat gesammelt, granuliert und zu Prüfkörpern für scherrheologische Untersuchung gepresst. Es sollen folgende Hypothesen geprüft werden:

Hypothese 1:

Eine Erhöhung der Scherrate führt aufgrund der höheren eingetragenen spezifischen Energie und der verbesserten Durchmischung zu einer beschleunigten Reaktion zwischen KV und rPET, wodurch sich eine größere Prozesskinetikkonstante ergibt.

Auch im kontinuierlichen Prozess wird die zeitliche Veränderung der chemischen Struktur des KV-modifizierten rPET direkt von der Schneckendrehzahl und dem Durchsatz im Doppelschneckenextruder beeinflusst. Um eine Korrelation zwischen der zeitlichen chemischen Modifikation und den jeweiligen Prozessparametern abzuleiten, müssen diese gezielt variiert und die rheologischen sowie spektroskopischen Eigenschaften bis zum Erreichen des Prozessgleichgewichts untersucht werden. Ein direkter Transfer der Erkenntnisse aus den Mikro-Compounder-Versuchen ist aufgrund der signifikanten Unterschiede in Schneckengeometrie und Verweilzeiten nicht möglich. Allerdings sollte eine Korrelation zwischen der spezifischen mechanischen Energie und der chemischen Struktur bestehen. Daraus leitet sich das zweite Teilziel ab:

Teilziel 2: Kinetische Beschreibung der Doppelschnekenextrusion in Abhängigkeit der Schneckendrehzahl sowie des Durchsatzes**.**

Zur Untersuchung der zeitlichen Veränderung der chemischen Struktur wird rPET mit dem epoxid-basierenden KV Joncryl ADR 4468 bei einem konstanten Massenanteil von 0,5 % bei variierten Prozesseinstellungen extrudiert. Bis auf den jeweils zu untersuchendem Parameter, werden alle weiteren Prozessparameter konstant gehalten. Ab der Zugabe des KV wird bis zum Erreichen des Prozessgleichgewichts minütlich eine Probe des Extrudats entnommen. Im Anschluss erfolgt eine Analyse der rheologischen, spektroskopischen und thermischen Eigenschaften. Weiter soll die Veränderung der Viskosität während der reaktiven Extrusion mittels eines Inline-Rheometers untersucht und zur Berechnung der Prozesskinetik herangezogen werden. Es sollen folgende Hypothesen geprüft werden:

Hypothese 2.1:

Eine Erhöhung der scherinduzierenden Prozessparameter, konkret der Drehzahl und des Durchsatzes, ist direkt proportional zur Veränderung der Prozesskinetik.

Hypothese 2.2:

Eine Erhöhung der scherinduzierenden Prozessparameter ist direkt proportional zur finalen Viskosität und somit zur effektiven Nutzung des KVs.

Die rheologischen und chemischen Eigenschaften des rPET/PBT-Blends sind vom Mischungsverhältnis abhängig. Die Kettenbeweglichkeit von PBT ist gegenüber jener von rPET erhöht, wodurch sich unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben. Hieraus folgt sich das dritte Teilziel:

Teilziel 3: Aufklärung der Korrelation zwischen dem Fließverhalten und der Prozesskinetik von KV modifizierten rPET/PBT-Blends in Abhängigkeit des PBT-Anteils

Zur Aufklärung des Einflusses des Mischungsverhältnisses auf das Fließverhalten und die Prozesskinetik, werden rPET/PBT-Blends mit variiertem Mischungsverhältnis bei konstanten Prozessparametern und Massenanteil von 0,5 % KV extrudiert. Das Extrudat wird bis zum Erreichen des Prozessgleichgewichts minütlich gesammelt und anschließend rheologisch untersucht. Zur Berechnung der Prozesskinetik werden die Daten eines Inline-Rheometers herangezogen. Es sollen folgende Hypothesen geprüft werden:

Hypothese 3.1:

Das Mischungsverhältnis hat keinen signifikanten Einfluss auf die Fließaktivierungsenergie der modifizierten rPET/PBT-Blends.

Hypothese 3.2:

Die Prozesskinetik ist reziprok proportional zum PBT-Anteil des KV modifizierte rPET/PBT-Blends.

4 Material

4.1 Polymere

Das in dieser Arbeit untersuchte rPET wurde von der Meraxis AG (Muri bei Bern, Schweiz) bezogen. Der Handelsname lautet Sumilion Eco PET. Es besitzt eine intrinsische Viskosität von 0,81 dl/g, ein Massenmittel der Molmasse von 77.000 g/mol und ein Zahlenmittel von 41.000 g/mol.

Als Blendpartner kam PBT POCAN B1300 der Lanxess AG (Köln, Deutschland) zum Einsatz. Dieses PBT weist ein Massenmittel der Molmasse von 66.000 g/mol und ein Zahlenmittel von 37.000 g/mol auf.

Die gemessene Molmassenverteilung beider Polymere kann aus Anhang A. 1 entnommen werden.

4.2 Kettenverlängerer

Als Kettenverlängerer wurde Joncryl ADR 4468 der BASF SE (Ludwigshafen, Deutschland) verwendet. Dabei handelt es sich um ein styrol-acrylbasiertes Oligomer mit Epoxygruppen als reaktiven Zentren (vgl. Schema 1). Die mittlere Molmasse beträgt 7.250 g/mol, woraus ein Epoxy-Äquivalentgewicht von 310 g/mol resultiert. Dies entspricht einer funktionellen Gruppenanzahl von etwa 24 bezogen auf die Masse, während die Funktionalität bezogen auf die Molekülanzahl bei etwa 9 liegt.

Die Glasübergangstemperatur des Kettenverlängerers beträgt 59 °C. Aufgrund des geringen Glasübergangpunktes und einer geringen Wasseraufnahme des KV wird dieser nicht getrocknet. Die Menge an Wasser liegt unterhalb von 50 ppm. Dadurch ist die hydrolytische Spaltung der rPET-Ketten nicht signifikant. Die angegebene Prozess- und Reaktionstemperatur liegt zwischen 170 und 330 °C. Laut Hersteller eignet sich Joncryl ADR 4468 insbesondere für Polyester, was bereits in mehreren wissenschaftlichen Publikationen bestätigt wurde.

5 Experimentelle Methoden

Im folgenden Abschnitt werden die eingesetzten präparativen und analytischen Methoden näher erläutert.

5.1 Probenpräparation

5.1.1 Mikrocompounder

Das rPET wird in einer Kryo-Mühle ZM300 (Retsch, Haan, Deutschland) bei 1800 rpm unter Verwendung eines 1000-µm-Siebs zu Pulver verarbeitet. Anschließend wird es 12 Stunden lang bei 120 °C im Vakuum getrocknet, bevor es für die Mikrocompounder-Versuche eingewogen werden kann. Der KV wird ohne weitere Vorbereitung mit einem Stößel zermahlen und eingewogen.

Die Versuche werden auf einem Mikrocompounder DSM Xplore (Xplore Instruments B.V., Sittard, Niederlande) unter Stickstoffatmosphäre bei 280 °C und variierter Schneckendrehzahl durchgeführt. Für jeden Versuch werden zunächst 11 g rPET bei einer Drehzahl von 50 rpm vorgelegt. Nach 2 Minuten wird die Drehzahl auf den für die Messung vorgesehenen Wert angepasst (13, 25, 50 oder 100 rpm). Nach insgesamt 3 Minuten wird ein Gemisch aus 1 g rPET und 0,06 g KV (0,5 % bezogen auf 12 g rPET) zügig zugegeben und der Prozess für weitere 5 Minuten aufgezeichnet. Jede Versuchsreihe wird mindestens dreimal wiederholt.

5.1.2 Reaktive Extrusion

Das rPET-Granulat wird vor jedem Versuchstag für mindestens 12 h bei 120 °C im Umluftofen getrocknet. Um den Einfluss der Prozessparameter auf die rheologischen, thermischen und spektroskopischen Eigenschaften von modifiziertem rPET zu bestimmen, werden alle Versuche bei einem konstanten Massenanteil von 0,5 % KV durchgeführt.

Alle reaktive Extrusionsversuche dieser Arbeit werden auf einer Tandem-Extrusionslinie (Dr. Collin GmbH, Ebersberg, Deutschland) durchgeführt. Der Aufbau umfasst einen Doppelschneckenextruder (L/D = 42) mit einem Schneckendurchmesser von 25 mm, gefolgt von einem Einschneckenextruder (L/D = 30) mit einem Schneckendurchmesser von 45 mm. Die Schneckenkonfigurationen sind im Anhang (Abbildung B. 1, Abbildung B. 2) dargestellt. Zur Bestimmung der Viskositätsänderungen während der Versuchsdauer wird die Tandem-Extrusionslinie mit einem Inline-Rheometer (Leistritz, Nürnberg, Deutschland) ausgestattet. Die

austretende Schmelze wird anschließend in Wasser abgeschreckt, als Strang abgezogen und für die weitere Charakterisierung zu Granulat zerkleinert.

Die Probenahme beginnt jeweils sieben Minuten nach Beginn der kontinuierlichen Zugabe des KV. Um eine zeitlich aufgelöste Analyse der rheologischen, thermischen und spektroskopischen Eigenschaften zu gewährleisten, werden jeweils für die Dauer von 60 Sekunden eine Probe entnommen. Die entnommenen Proben werden fortlaufend von 1 bis 19 nummeriert. Nach 26 Minuten wird die Zugabe des KV gestoppt, und eine weitere Probe (Probe 20) für eine Dauer von 6 Minuten entnommen. Die Tandem-Extrusionslinie wird vor jedem neuen Versuch für mindestens 30 Minuten mit rPET gespült, um sicherzustellen, dass zu Beginn des folgenden Versuchs kein KV aus dem vorherigen Versuch in der Tandem-Extrusionslinie verblieben ist. Die notwendigen Zeiten für das beschriebene Vorgehen werden mit Hilfe eines Farbzusatzes in Vorversuchen bestimmt.

Um den Einfluss der Schneckendrehzahl des Doppelschneckenextruders (A-Extruder) sowie des Durchsatzes (Massestroms) zu bestimmen, wird dieser Parameter systematisch variiert. Alle weiteren Prozessparameter werden konstant gehalten. Die Einstellungen der beiden daraus resultierenden Messreihen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Gewählte Extrusionsparameter für die Versuchsdurchführung in Abhängigkeit von Drehzahl und Durchsatz.

	Durchsatz kg·h^{-1}	Drehzahl A-Extruder 1/min	Drehzahl B-Extruder 1/min	Temperatur A-Extruder °C	Temperatur B-Extruder °C
Drehzahl	6	118-128[a)]	10	270[b)]	265[c)]
Durchsatz	5-8[d)]	122	10	270[b)]	265[c)]

a) 118 bis 128 min^{-1} mit 2 min^{-1}; b) A-Extruder 190-210-270-270-270-270 °C; c) B-Extruder: 190-210-265-265-265-265 °C; d) 5 bis 8 kg·h^{-1} mit 1kg·h^{-1}

In einer dritten Messreihe wird bei konstanten Prozessparametern das Blendverhältnis zwischen rPET und PBT variiert, um den Einfluss von PBT auf die reaktive Extrusion von rPET zu bestimmen. Die gewählten Parameter können Tabelle 2 entnommen werden.

Tabelle 2: Gewählte Extrusionsparameter für die Versuchsdurchführung in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung.

	Durchsatz kg·h⁻¹	Drehzahl A-Extruder 1/min	Drehzahl B-Extruder 1/min	Temperatur A-Extruder °C	Temperatur B-Extruder °C	PBT-Anteil %
Drehzahl	6	122	10	270[a)]	265[b)]	0 – 40[c)]

a) A-Extruder 190-210-270-270-270-270 °C; b) B-Extruder: 190-210-265-265-265-265 °C; c) 0 bis 40 % in 10 % Schritten.

5.1.3 Formpressen

Vor dem Formpressen mit einer hydraulischen Laborpresse PW10 (Weber, Remshalden, Deutschland) werden alle Proben (Granulate aus dem Extrusionsprozess) mindestens 12 Stunden bei 120 °C im Vakuum getrocknet, um Restfeuchte aus dem Granulat zu entfernen. Das aus dem Trockenschrank VO 400 (Memmert GmbH, Büchenbach, Deutschland) entnommenen Granulat wird innerhalb von maximal 15 Minuten verarbeitet, um die Wasseraufnahme aus der Umgebungsluft zu minimieren.

Für die Oszillationsrheometrie werden Scheiben mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Dicke von 2 mm hergestellt. Zur spektroskopischen Charakterisierung mittels FTIR werden Platten mit den Abmessungen 120 x 120 mm und einer Dicke von 100 µm gepresst.

Die Formtemperatur beträgt für alle Proben 270 °C. Zunächst wird das Granulat 30 Sekunden lang mit 5 kN gepresst, um es gleichmäßig aufzuschmelzen und in der Kavität zu verteilen. Anschließend erfolgt eine weitere Pressphase von 90 Sekunden mit 50 kN. Zur Minimierung thermischer Schädigung werden die Proben nach insgesamt 2 Minuten mit einer Kaltpresse PW10 (Weber, Remshalden, Deutschland) abgeschreckt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

5.2 Rheologische Charakterisierung

5.2.1 Inline-Rheometrie

Zur Untersuchung der zeitlichen Veränderung der Viskosität während des Extrusionsversuchs kommt ein Inline-Rheometer (Leistritz, Nürnberg, Deutschland) im Anschluss an die Tandem-Extrusionsanlage zum Einsatz. Das Inline-Rheometer leitet abhängig von der eingestellten Schmelzepumpendrehzahl einen konstanten Volumenstrom ab. Dieser Volumenstrom wird durch

einen Messkanal mit zwei Kapillaren unterschiedlicher Durchmesser geführt (siehe Abbildung 17). Drucksensoren vor und nach jeder Kapillare erfassen die Druckdifferenzen. Aus P1 und P2 kann die Viskosität der Schmelze bestimmt werden. Anschließend wird der abgezweigte Volumenstrom dem Hauptstrom wieder zugeführt. Der abgezweigte Volumenstrom ist im Verhältnis zum gesamten Durchsatz vernachlässigbar klein und hat daher keinen signifikanten Einfluss auf die Bestimmung der Kinetik.

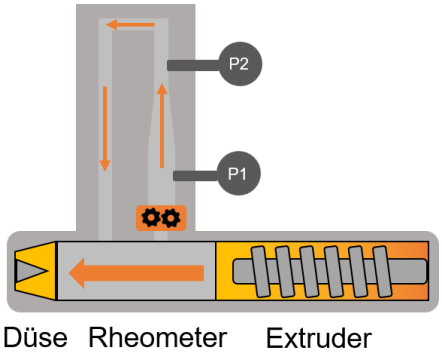


Abbildung 17: Schematischer Aufbau eines Inline-Rheometers.

Für die Messungen wird eine Pumpendrehzahl von 5 min^{-1} eingestellt, die sowohl für die unmodifizierte als auch die modifizierte Schmelze geeignet ist. Die Messtemperatur beträgt 270 °C.

Unter Berücksichtigung der Abmessungen der Schlitzkapillare (Höhe *H*, Weite *W*, Länge *L*) ergibt sich die Schubspannung τ (Gleichung (5.1)) und die scheinbare Scherrate (Gleichung (5.2)) im Rheometer wie folgt:

$$\tau = \frac{\Delta p H}{2L} \tag{5.1}$$

$$\dot{\gamma}_{ap} = \frac{6\dot{V}}{WH^2} \tag{5.2}$$

Ausgehend von den in den beiden Schlitzkapillaren gemessenen Werten für Schubspannung und scheinbare Scherrate $\dot{\gamma}_{ap}$ wird die Weissenberg-Rabinowitsch-Korrektur (Gleichung (5.3)) angewendet. Diese Korrektur berücksichtigt das scherverdünnende Fließverhalten realer Polymerschmelzen, bei dem das Geschwindigkeitsprofil stärker gekrümmt ist und die tatsächliche Wandschergeschwindigkeit über der scheinbaren liegt. Der Fließindex *m* ergibt sich dabei aus der Steigung der Fließkurve.

$$\dot{\gamma}_{true} = \frac{2+m}{3}\dot{\gamma}_{ap} \tag{5.3}$$

Die Viskosität η (Gleichung (5.4)) ergibt sich schließlich aus dem Quotienten aus der Schubspannung τ und der tatsächlichen Scherrate $\dot{\gamma}_{true}$ in der jeweiligen Kapillare.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_{true}} \tag{5.4}$$

Die erhaltenen Viskositäten werden zur weiteren Auswertung mit dem sigmoidalen Logistik-Model (Gleichung (5.5)) gefittet. Das Ausgangsniveau A_1 beschreibt die Viskosität des unmodifizierten rPET bei den gewählten Parametern, während das finale Niveau A_2 die Viskosität des modifizierten rPET wiedergibt.

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + (x/x_0)^p} + A_2 \tag{5.5}$$

Die Prozesskinetik wird anschließend aus der gefitteten Kurve mittels des Avrami-Models berechnet. [62,66,79]

5.2.2 Oszillationsrheometrie

Die oszillierende scherrheologische Untersuchung erfolgt mit einem Modular Compact Rheometer des Typs MCR 702 Multidrive (Anton Paar, Graz, Österreich) unter Stickstoffatmosphäre isotherm bei 265 °C. Die Fließkurven werden mit der RheoCompass-Software (Anton Paar, Graz, Österreich) aufgezeichnet und aufbereitet. Für alle Messungen kommt ein Platte-Platte-Werkzeug mit einem Durchmesser von 25 mm zum Einsatz. Die Proben werden über Nacht bei 120 °C im Vakuum getrocknet. Anschließend werden die Proben in das vorgeheizte Werkzeug eingelegt, auf einen Messspalt von 1 mm komprimiert und das überschüssige Polymer entfernt.

Es werden Frequenzsweeps zwischen 0,3 und 500 rad*s^{-1} mit einer konstanten Dehnung von 10 % durchgeführt. Der Messbereich wird so gewählt, um Ab- und Aufbaueffekte während der Messung zu minimieren und so möglichst verlässliche Werte zu erhalten. Die Gültigkeit des Messbereiches wird vorab mittels *Strainsweeps* am Ausgangsmaterial überprüft.

Aus dem gemessenen Drehmoment können die rheologischen Kenngrößen, die komplexe Viskosität η^*, der Speichermodul G' sowie der Verlustmodul G'' bestimmt werden. In Abbildung 18 ist der Ablauf von der Messung zur ausgegeben Fließkurve schematisch dargestellt. Bei

gegebener Frequenz und Auslenkung ergeben sich somit die Scherspannung τ (Gleichung (5.6)) und die mittlere Scherspannung τ_m (Gleichung (5.7)) über den Radius im Messspalt.

$$\tau(R) = \frac{(2M)}{\pi R^3} \tag{5.6}$$

$$\tau_m = \left(\frac{2}{3}\right)\tau(R) \tag{5.7}$$

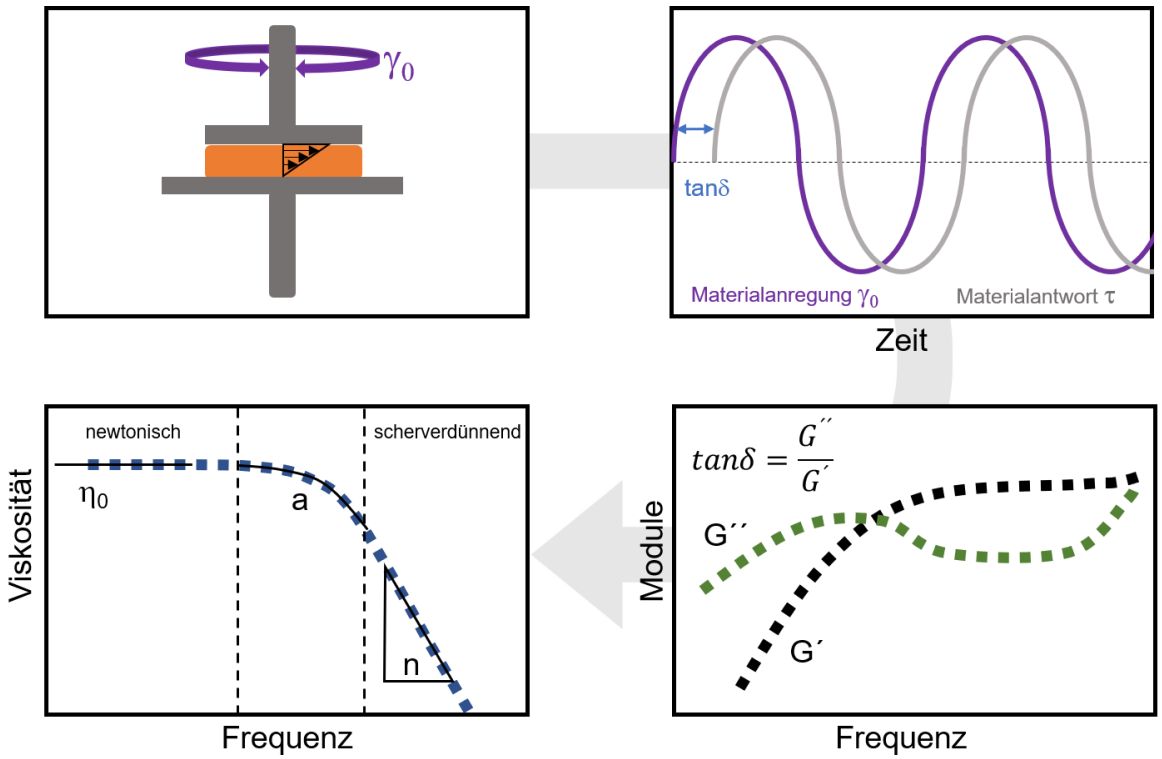


Abbildung 18: Schematische Darstellung des in der Software ablaufenden Prozesses von der Messdatenerfassung bis zur Fließkurve. Die Parameter n und a beschreiben die Änderung der Viskosität im scherverdünnenden Bereich und im Übergangsbereich.

Hierbei beschreibt *M* das benötigte Drehmoment und *R* den Radius des verwendeten Platte-Platte-Werkzeugs. Weiter wird die mittlere Scherrate $\dot{\gamma}_m$ (Gleichung (5.8)) und die Randscherrate $\dot{\gamma}(R)$ (Gleichung (5.9)) zur Bestimmung der komplexen Viskosität benötigt. Diese lassen sich unter Berücksichtigung der Messpalthöhe H und der Drehzahl n wie folgt berechnen:

$$\dot{\gamma}(R) = \frac{2\pi R * n}{H} \tag{5.8}$$

$$\dot{\gamma}_m = \frac{2}{3}\dot{\gamma}(R) \tag{5.9}$$

Aus dem Quotienten der mittleren Scherspannung und der mittleren Scherrate bildet sich schließlich die komplexe Viskosität η (Gleichung (5.10)).

$$\eta = \frac{\tau_m}{\dot{\gamma}_m} \tag{5.10}$$

Zur Berechnung der Nullscherviskosität eignet sich für verzweigte Thermoplasten das nach Yasuda erweiterte Carreau-Modell (Gleichung (5.11)). Dieses Model berücksichtig durch einen weiteren Parameter *a* den für verzweigte Thermoplasten typischen Übergangsbereich zwischen der Null-Scherviskosität und dem pseudoplastischen Bereich. Die Null-Scherviskosität lässt sich wie folgt berechnen:

$$\eta = \eta_0 \frac{1}{[1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{\frac{1-n_\eta}{a}}} \tag{5.11}$$

Dabei ist η_0 die Null-Scherviskosität, $\dot{\gamma}$ die Scherrate, λ die Relaxationszeit, n_η der Fließindex und a der Anpassungsparameter im Übergangsbereich. Die beiden Parameter a und n beschreiben die Veränderung der Viskosität über die Scherrate im Übergangsbereich sowie im pseuodplastischen Bereich. Das mittlere Molekulargewicht kann mittels der Mark-Houwink-Gleichung (Gleichung (5.12)) aus der Null-Scherviskosität berechnet werden.

$$\eta_0 = K M_w^\alpha \tag{5.12}$$

Dabei ist *K* ein material- und temperaturabhängiger Proportionalitätsfaktor und *a* ein topologisch abhängiger Skalierungsfaktor. In dieser Arbeit wird *a* als Literaturwert von 3,4 angenommen. Für den Proportionalitätsfaktor K konnte in Vorversuchen mit verschiedenen PETs unterschiedlicher Molmasse ein Wert von $1{,}53*10^{-14}$ Pa·s*(g*mol^{-1})^a bestimmt werden. Da die Mark-Houwink-Gleichung nur für lineare Thermoplasten gültig ist, wird in dieser Arbeit die Molmasse ausschließlich vergleichend und relativ zum Ausgangsmaterial betrachtet.

Da die Messungen in Oszillation durchgeführt werden, folgt die Auslenkung γ einem sinusförmigen Verlauf in Abhängigkeit von der Zeit t (vgl. auch Abbildung 18). Daraus lassen sich die rheologischen Kenngrößen Speicher- (G´) (Gleichung (5.13)) und Verlustmodul (G´´) (Gleichung (5.14)) ableiten:

$$G' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cos(\delta) \tag{5.13}$$

$$G'' = \frac{\tau_A}{\gamma_A}\sin(\delta) \tag{5.14}$$

Aus diesen beiden Kenngrößen können sowohl der komplexe Modul G* (Gleichung (5.15)) als auch der Verlustfaktor $tan\delta$ (Gleichung (5.16)) berechnet werden, welche eine rheologische Betrachtung der Molekülstruktur ermöglichen.

$$G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \tag{5.15}$$

$$tan\delta = \frac{G''}{G'} \tag{5.16}$$

Eine weitere Methode zur rheologischen Strukturaufklärung stellt das Relaxationszeitspektrum dar, das aus dem Speicher- und Verlustmodul berechnet wird. Basierend auf einer Zerlegung in Maxwell-Moden lässt sich die Beziehung zwischen dem Scherrelaxationsmodul G(t) und dem Relaxationszeitspektrum h(τ) für eine viskoelastische Flüssigkeit wie folgt herleiten:

$$G'(\omega) = \int_0^\infty h(\tau)\frac{\gamma^2\tau^2}{1+\gamma^2\tau^2}\frac{d\tau}{\tau} \tag{5.17}$$

$$G''(\omega) = \int_0^\infty h(\tau)\frac{\gamma\tau}{1+\gamma^2\tau^2}\frac{d\tau}{\tau} \tag{5.18}$$

Die Berechnung der Relaxationszeitspektren aus den Messdaten erfolgt mittels der RheoCompass-Software (Anton Paar, Graz, Österreich).

Dabei ist γ die Kreisfrequenz und τ die Relaxationszeit. Das Relaxationszeitspektrum *h(τ)* lässt sich als ein Spektrum des Molekulargewichts interpretieren, da die Relaxationszeit τ über eine Skalierungsbeziehung mit dem normierten Molekulargewicht *M* verknüpft ist (Gleichung (5.19)).

$$\tau(M) = kM^{\alpha_{visc}} \tag{5.19}$$

Die beiden Konstanten α_{visc} und *k* sind materialabhängige Konstanten, welche experimentell bestimmt werden müssen. Für α_{visc} kann jedoch ein Wert von ungefähr 3,4 angenommen werden.

Weiter kann der Verzweigungsgrad eines Polymers aus dem Verhältnis der Relaxationszeiten und der Nullscherviskositäten der linearen und verzweigten Kettensegmente ermittelt werden.[126] Basierend auf dem Reptationsmodell für lineare Polymere ergibt sich der Zusammenhang zwischen der Relaxationszeit und der Nullscherviskosität wie folgt:

$$\tau_L = 3\tau^*(a)N^3(1 - 1{,}47N^{-1/2})^2 \tag{5.20}$$

$$\eta_{0,L} = \frac{\pi^2 G_N(1 - 1{,}47N^{-\frac{1}{2}})}{12}\tau_L \tag{5.21}$$

Hierbei ist $\tau^*(a)$ die innere Relaxationszeit eines einzelnen Kettensegments, G_N der Plateau-Modul der verschlauften Kettensegmente, N gibt das Verhältnis der molaren Masse der linearen Kettensegmente zur kritischen molaren Masse wiedergibt ($N=M/M_e$).

Für verzweigte Polymerketten lässt sich ein ähnlicher Zusammenhang auf Grundlage des Modells nach Ball und McLeish formulieren[126]:

$$\tau_B = \tau^*(a)exp(\frac{vN_a}{3}) \tag{5.22}$$

$$\eta_{0,B} = G_N(vN_a)^{-1}\tau_B \tag{5.23}$$

Dabei sind $\tau^*(a)$ und G_N dieselben Materialkennwerte wie bei linearen Polymeren, N_a repräsentiert das Verhältnis der molaren Masse der verzweigten Kettensegmente zur kritischen molaren Masse und v ist ein Korrekturfaktor mit dem Wert 15/8[126].

Um N_a zu bestimmen, wird zunächst die Gleichung (5.22) nach $\tau^*(a)$ umgestellt und in Gleichung (5.20) eingesetzt. Die beiden Relaxationszeiten werden dem gewichteten Relaxationszeitspektrum ($h(\tau)*\tau$) entnommen. Das Verhältnis der linearen Kettensegmente zur kritischen molaren Masse ist aus den GPC-Messungen des Ausgangsmaterials bekannt.

$$\frac{\tau_B}{\tau_L} = \frac{\exp(\frac{vN_a}{3})}{3N^3(1 - 1{,}47N^{-1/2})^2} \tag{5.23}$$

Anschließen wird der Anteil der verzweigten Kettensegmente der Nullscherviskosität berechnet. Dazu wird Gleichung (5.23) nach G_N umgestellt und in Gleichung (5.21) eingesetzt:

$$\eta_{0,B} = \eta_{0,L}\frac{12(vN_a)^{-1}\tau_B}{\pi^2(1 - 1{,}47N^{-\frac{1}{2}})\tau_L} \tag{5.24}$$

Der Anteil der linearen Kettensegmente an der Nullscherviskosität entspricht dabei dem des unmodifizierten, linearen Ausgangsmaterials. Abschließend wird der Verzweigungsgrad χ (Gleichung (5.25)) durch den Zusammenhang der gemessenen Nullscherviskosität mit ihren einzelnen Komponenten berechnet.

$$\eta_{0,BL} = \eta_{0,L}^{1-\chi} * \eta_{0,B}^{\chi} \tag{5.25}$$

5.2.3 Kapillarrheometrie

Die Bestimmung des Fließverhaltens bei hohen Scherraten erfolgt im Hochdruck-Kapillarrheometer des Typ RG75 (Göttfert, Buchen, Deutschland) isotherm bei 265 °C. Vor der Messung wird das Granulat bei 120 °C im Vakuum über Nacht getrocknet, um den Einfluss der Restfeuchte zu minimieren. Das getrocknete Granulat wird gleichmäßig in drei Prüfkanäle gefüllt, welche mit unterschiedlichen Düsen bestückt sind (Prüfkanallänge/-durchmesser: 30/1, 20/1 und 10/1 mm/mm). Auf Grund des großen Materialbedarf (etwa 210 g) erfolgen Einzelmessungen. Nach einer Aufschmelzphase von 3 Minuten wird das Fließverhalten zwischen 10 und 2000 s^{-1} bestimmt. Sobald der Druck vor der Kapillare einen konstanten Wert annimmt, wird die Scherrate erhöht. Da rPET thermisch instabil ist, wird eine Toleranz von 3 % zur Datenpunktübernahme festgelegt. Aus den Messungen werden die scheinbare Viskosität η_{ap} (Gleichung (5.27)) und scheinbare Schubspannung τ_{ap} (Gleichung (5.26)) erhalten.

$$\dot{\gamma}_{ap} = \frac{4\dot{V}}{\pi r^3} \tag{5.26}$$

$$\tau_{ap} = \frac{pr}{2L} \tag{5.27}$$

$$\eta_{ap} = \frac{\tau_{ap}}{\dot{\gamma}_{ap}} \tag{5.28}$$

Dabei ist $\dot{V}$ der scherratenabhängige Volumenstrom, p der gemessene Druck, r der Radius der Kapillare und L die Länge der Kapillare. Anschließend werden die experimentellen Daten mithilfe der Weissenberg-Rabinowitsch- (Gleichung (5.28)) und Bagley-Methoden (Gleichung (5.29)) korrigiert, um die wahre Scherviskosität in Abhängigkeit von der wahren Scherrate zu bestimmen. Die Weissenberg-Rabinowitsch-Methode berücksichtigt das pseudoplastische Fließverhalten, das in der Nähe der Wand zu höheren Schergeschwindigkeiten führt.

$$\dot{\gamma} = \frac{3}{4}\dot{\gamma}_{ap} + \frac{1}{4}\tau_w \frac{d\dot{\gamma}_{ap}}{d\tau_w} \tag{5.29}$$

Weiter kommt es im Einlaufbereich der Rundkapillaren zu konvergenten Strömungen, weshalb ein zusätzlicher Druckverlust in den Prüfkanälen entsteht. Vor allem bei höheren Scherraten ist dieser Effekt besonders ausgeprägt. Die Bagley-Korrektur korrigiert diesen Druckverlust.

In diesem Zusammenhang beschreiben p_{on} und p_{out} den Ein- und Auslaufdruckverlust, während p_{ac} den Druck repräsentiert, der durch die Viskosität der Polymerschmelze erzeugt wird.

$$p_{ap} = p_{on} + p_{ac} + p_{out} \tag{5.30}$$

Um die Fließaktivierungsenergie und die Masterkurve zu bestimmen, werden weitere Fließkurven isotherm bei 260, 265, 270 und 275 °C aufgenommen. Der Scherratenbereich für diese Messungen wird auf 4 bis 1000 s^{-1} festgelegt. Der Messbereich wurde so gewählt, um Ab- und Aufbaueffekte während der Messung zu minimieren und so möglichst verlässliche Werte zu erhalten. Bei höheren Temperaturen nimmt die thermische Stabilität des rPET signifikant ab, weshalb die Toleranz für die Datenpunktübernahme auf 5 % erhöht wird, was die Messdauer signifikant reduziert.

Die Messungen werden ausschließlich mit der 30/1-mm-Runddüse durchgeführt, da die Viskosität des Materials insbesondere bei Temperaturen über 270 °C relativ gering ist.

Mit der 10/1-mm-Runddüse konnte daher kein stabiler Messdruck erreicht werden, sodass keine verlässlichen Messwerte erzielt werden konnten.

Anschließend kann über einen Arrhenius-Ansatz (Gleichung (5.30)) die Fließaktivierungsenergie berechnet werden.

$$\eta_T = \eta_0 e^{\frac{E_{A,Fl}}{RT}} \tag{5.31}$$

Dabei ist $E_{A,Fl}$ die Fließaktivierungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante und T die Referenztemperatur in Kelvin.

5.2.4 Schmelzefestigkeitsbestimmung

Die dehnrheologischen Eigenschaften der Polymerschmelze werden mit einem Rheotensgerät des Typs Rheotens 702 (Göttfert, Buchen, Deutschland) untersucht.

Das Rheotensgerät ist mit vier gegenläufigen Rädern ausgestattet, die paarweise übereinander angeordnet sind. Diese Räder sind an einem Arm einer Hebelwaage montiert. Abhängig von der

Schmelzefestigkeit wird der Arm durch das Extrudat nach oben gezogen, wodurch eine Masseänderung entsteht, die in eine Zugkraft umgerechnet wird. Für die Messung sind dabei ausschließlich die oberen Räder relevant, während das untere Räderpaar ohne Krafteinwirkung mitläuft, um eine saubere Ableitung des Extrudats zu gewährleisten.

Die Messung setzt eine konstante Schmelzezufuhr voraus, weshalb das Rheotensgerät unterhalb des Rheograph RG75 (Göttfert, Buchen, Deutschland) installiert ist.

Für die Messung wird das zuvor getrocknete Granulat in der Kavität des Rheographen isotherm bei 265 °C über einen Zeitraum von 3 Minuten aufgeschmolzen. Anschließend erfolgt die Extrusion der Schmelze mit einer konstanten Stempelgeschwindigkeit von 0,174 mm*s^{-1} durch eine Rundkapillare mit den Maßen 30/2 mm. Der Abstand zwischen der Kapillare und den Rädern beträgt 96 mm.

Während der Messung wird der extrudierte Schmelzestrang zwischen die rotierenden Räder eingefädelt. Die Abzugsgeschwindigkeit wird vom Startwert von 25 mm/s mit einer konstanten Beschleunigung von 12 mm*s^{-2} kontinuierlich erhöht, bis der Schmelzestrang reißt. Zur Erstellung einer Mittelwertskurve werden pro Formulierung fünf Messungen durchgeführt.

Die zur Betrachtung der Dehnbarkeitseigenschaften von Polymerschmelzen relevanten Kenngrößen werden im Folgenden genauer erläutert. Das Verhältnis zur Abzugsrate ist eine dimensionslose Geschwindigkeit V (Abzugsgeschwindigkeit), die sich aus dem Quotienten der tatsächlichen Geschwindigkeit der Räder v zur Austrittsgeschwindigkeit der Polymerschmelze der Kapillare v_0 bildet. Das Abzugsratenverhältnis (Gleichung (5.32)) gibt somit an, wie stark ein extrudierter Schmelzestrang gedehnt wird.

$$V = {}^{v}/_{v_0} \tag{5.32}$$

Die Abzugskraft *F(x)* (Gleichung (5.33)) bei einer bestimmten Abzugsgeschwindigkeit *V* wird durch das Verhältnis der aktuellen Abzugsgeschwindigkeit V zur kritischen Abzugsgeschwindigkeit V_{cr} berechnet. Beide Geschwindigkeiten werden dabei relativ zur Startgeschwindigkeit V_s betrachtet und auf die kritische Abzugskraft F_{cr} skaliert.

$$F(x) = F_{cr}\frac{V - V_s}{V_{cr} - V_s} \tag{5.33}$$

Die Schmelzefestigkeit σ_{cr} (Gleichung (5.34)) setzt sich schließlich aus beiden Messgrößen der kritischen Abzugskraft und der kritischen Abzugsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Durchmessers der verwendeten Kapillare. Die entsprechende Formel lautet wie folgt.

$$\sigma_{cr} = \frac{F_{cr} V_{cr}}{\pi r^2} \tag{5.34}$$

5.3 Spektroskopische Charakterisierung

5.3.1 Infrarotspektroskopie

Zur Analyse der chemischen Veränderungen im Polymer wird ein FT-IR-Spektrometer des Typs Nicolet iS 50 (Thermo Fischer, Dreieich, Deutschland) in Kombination mit einem ATR-Kristall eingesetzt. Die Messungen erfolgen im Wellenlängenbereich von 4000 bis 600 cm^{-1} bei einer Auflösung von 1 cm^{-1}. Um ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis zu gewährleisten, werden für jede Messung 64 Scans aufgezeichnet. Die Auswertung der Spektren erfolgt mit der Software OMNIC (Thermo Fisher Scientific, Darmstadt, Deutschland).

5.3.2 Kernspinresonanzspektroskopie

Zur Aufklärung der chemischen Struktur und Analyse etwaiger Nebenprodukte wird das Spektrometer Bruker Avance III 400 (Magnetfeld 9,4 T) (Bruker, Billerica, MA, USA) verwendet. Die ^{13}C-NMR-Spektren werden mit einer rampenförmigen Kreuzpolarisationsexperimenten aufgenommen, bei dem die Nutationsfrequenz im Protonenkanal linear um 50 % variiert wird. Die Proben werden mit 16 kHz in einer 3,2 mm-MAS-Dreifachresonanzsonde gesponnen. Die entsprechende Nutationsfrequenz auf dem ^{13}C-Kanal und die Kontaktzeit werden auf 60 kHz bzw. 3 ms eingestellt. Während der Akquisition wird eine breitbandige Protonenentkopplung mit einer spinal 64-Sequenz bei einer Nutationsfreqeunz von 60 kHz durchgeführt. Die ^{13}C-Spektren sind indirekt auf Tetramethylsilan bezogen, wobei Adamantan als sekundäre Referenz verwendet wird. Zur Auswertung der gemessenen Spektren wird die Software Topspin 3.6.4 von Bruker verwendet.

5.3.3 Gelpermeationschromatographie

Die Molmassen und Molmassenverteilungen werden mittels GPC 1200 Infinity (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) gemessen. Der Aufbau besteht aus einer Vorsäule PFG 7 µm, einer Hauptsäule PFG 7 µm 300 Å (PSS, Mainz, Deutschland) und einem Brechungsindexdetektor (RI) (Gynotek SE-61). Proben von 20 µL werden mit einem Autosampler mit einer Flussrate von 0,5 $ml*min^{-1}$ bei 23 °C injiziert. Die Kalibrierung erfolgt mit Poly(methylmethacrylat) (PPS Calibration Kit, PSS, Mainz, Deutschland) als Standard für den Bereich 720-189.000 Da.

Hexafluorisopropanol (HFIP, HPLC-Qualität) mit Kaliumtrifluoracetat (8 mg*mL^{-1}) wird zum Lösen der Proben verwendet. Toluol (HPLC-Qualität) wird in einer Konzentration von 2 mg*mL^{-1} als interner Standard verwendet. Die Proben werden vor der Injektion durch einen 0,22 µm PTFE-Filter filtriert. Für die Datenverarbeitung und -analyse wird die Software PSS WinGPC Unity verwendet.

5.4 Thermische Charakterisierung

5.4.1 Isotherme Kristallisationskinetik

Das Kristallisationsverhalten der modifizierten rPET-Proben wird mithilfe eines dynamischen Differenzkalorimeters (Typ DSC1, Mettler Toledo, Greifensee, Schweiz) untersucht und mit der Software STARe ausgewertet. Sämtliche Experimente wird unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Um eine Vergleichbarkeit der Messsignale sicherzustellen, werden jeweils 5–10 mg Probenmaterial abgewogen. Die getrockneten Proben (120 °C, 12 h im Vakuum) werden zunächst mit einer Aufheizrate von 10 K/min von 25 °C auf 270 °C erhitzt, bei dieser Temperatur für 1 Minute gehalten und anschließend mit 40 K/min auf die gewünschte Kristallisationstemperatur abgekühlt. Die isotherme Kristallisationskinetik wird bei drei verschiedenen Temperaturen (210 °C, 215 °C und 220 °C) jeweils dreimal pro Formulierung analysiert. Bei der jeweiligen Kristallisationstemperatur werden die Proben anschließend für 30 Minuten isotherm gehalten. Um mögliche thermische Schädigungen durch die vorangegangenen Heizzyklen zu vermeiden, wird für jede Messung eine neue Probe verwendet.

Die Kristallisationskinetik wird unter isothermen Bedingungen nach dem Avrami-Model (Gleichung (5.35)) beschrieben. Die zeitliche Veränderung der Kristallinität wird wie folgt berechnet.

$$\chi(t) = 1 - \exp(-k_{cr}^{\frac{1}{n_{cr}}} t)^{n_{cr}} \tag{5.35}$$

Die beiden Konstanten sind die Kristallisationskonstante k_{cr} und der Avrami-Parameter n_{cr}. Nach dem Avrami-Parameter aufgelöst ergibt sich:

$$\ln(-\ln\big(1 - \chi(t)\big) = n_{cr} ln(t) + \ln(k) \tag{5.36}$$

Die zeitabhängige Kristallinität wird logarithmisch transformiert und grafisch dargestellt, um die Avrami-Parameter n und k zu bestimmen (vgl. Abbildung 19). Ausgehend vom jeweiligen Thermogram, wird die relative Kristallisation über die Messdauer kumuliert. Sobald das Kristallwachstum dominiert, nimmt die Kristallinität konstant mit der Messdauer zu, dieser Bereich wird abschließend für die Bestimmung der Kristallisationsparameter herangezogen. Für PET liegt dieser lineare Bereich zwischen 20 und 70 %.[51] Dabei entspricht der Avrami-Exponent *n* der Steigung der resultierenden Kurve im linearen Kristallwachstum, während die Kristallisationskonstante k aus dem Y-Achsenabschnitt abgeleitet wird.

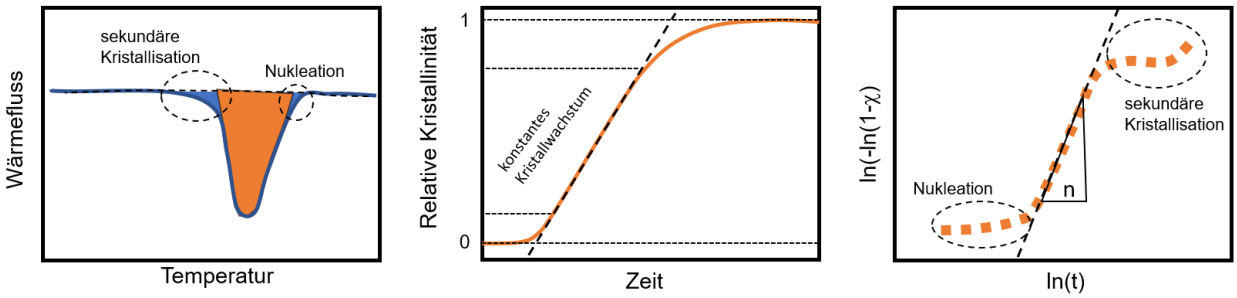


Abbildung 19: Schematische Dartstellung der Datenaufbereitung zur Bestimmung der Kristallisationskinetik.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Untersuchung der Reaktionskinetik im Batchbetrieb

Um den Einfluss der eingebrachten Scherrate auf die Reaktion zwischen rPET und dem KV zu untersuchen, werden Extrusionsversuche im Batchverfahren auf einem Mikrocompounder durchgeführt. Dazu wird jeweils 11 g des rPET vorgelegt, vollständig aufgeschmolzen und nach 3 Minuten ein Gemisch aus rPET und KV hinzugegeben. In Abbildung 20 (links) ist der Verlauf der Kraft nach Zugabe des KV für drei ausgewählte Drehzahlen bzw. Scherraten dargestellt. Die mit 100 rpm aufgenommenen Messreihe ist aufgrund der begrenzten Achsenauflösung nicht mit aufgeführt. Vollständige Verläufe aller Messungen und Drehzahlen sind im Anhang F dargestellt.

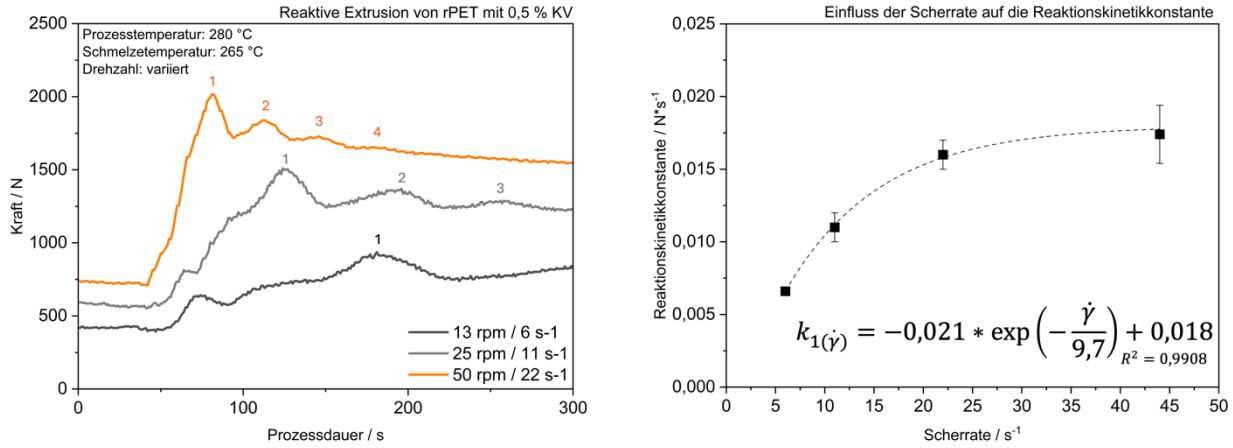


Abbildung 20: Kraft-Zeit-Diagramm in Abhängigkeit der Scherrate (links); Reaktionskinetikkonstante in Abhängigkeit der Scherrate (rechts).

Der Verlauf der Kraft-Kurven zeigt deutlich, dass die erforderliche axiale Kraft selbst für das unmodifizierte rPET von der eingestellten Drehzahl abhängig ist (siehe erste 30 Sekunden in Abbildung 20 (links)). Zudem ist aus der Abbildung 20 (links) ersichtlich, dass der Kraftanstieg – welcher in direktem Zusammenhang mit der KV-Reaktion steht[16,66] – umso ausgeprägter ist, je höher die Drehzahl gewählt wird. Bei einer Drehzahl von 50 rpm sind in der Kraft-Kurve vier Maxima zu erkennen, während bei 25 rpm drei und bei 13 rpm lediglich ein Maximum sichtbar ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass eine erhöhte Scherung die Diffusion des KV sowie der Kettenenden begünstigt, wodurch die Reaktion zusätzlicher Epoxid-Gruppen erleichtert wird und verzweigte Polymerarchitekturen entstehen. Bei niedrigen Scherraten verläuft der Prozess kontrollierter, was sich daran zeigt, dass die aufgebrachte Kraft nach Erreichen des Maximums weniger stark abnimmt. Überschreitet die Schmelze jedoch eine bestimmte Viskosität, reicht die aufgebrachte Scherung nicht mehr aus, um weitere reaktive Zentren zur Reaktion zu bringen. Dieser Effekt lässt sich dadurch erklären, dass mit zunehmender Viskosität die molekulare

Diffusion eingeschränkt wird und damit die Wahrscheinlichkeit sinkt, dass reaktive Zentren in Kontakt treten und reagieren können[62,63,166].

Abbildung 21 zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen der KV-Reaktion und ihrem Einfluss auf die Viskosität der resultierenden Polymerschmelze sowie auf die sterische Hinderung, die Kettenbeweglichkeit und damit auf die weitere Reaktivität. Mit jeder Reaktionsstufe nimmt die Beweglichkeit der KV-Ketten kontinuierlich ab, wodurch die Viskosität der Polymerschmelze steigt. Gleichzeitig führt die Langkettenverzweigung zu einer zunehmenden sterischen Hinderung. Beide Effekte erschweren die weitere Reaktion der KV-Moleküle, sodass deren Reaktivität abnimmt. Eine gute Durchmischung des Reaktionssystems, zum Beispiel durch höhere Drehzahlen, erhöht die Diffusion und ermöglicht so das Erreichen höherer Reaktionsstufen.

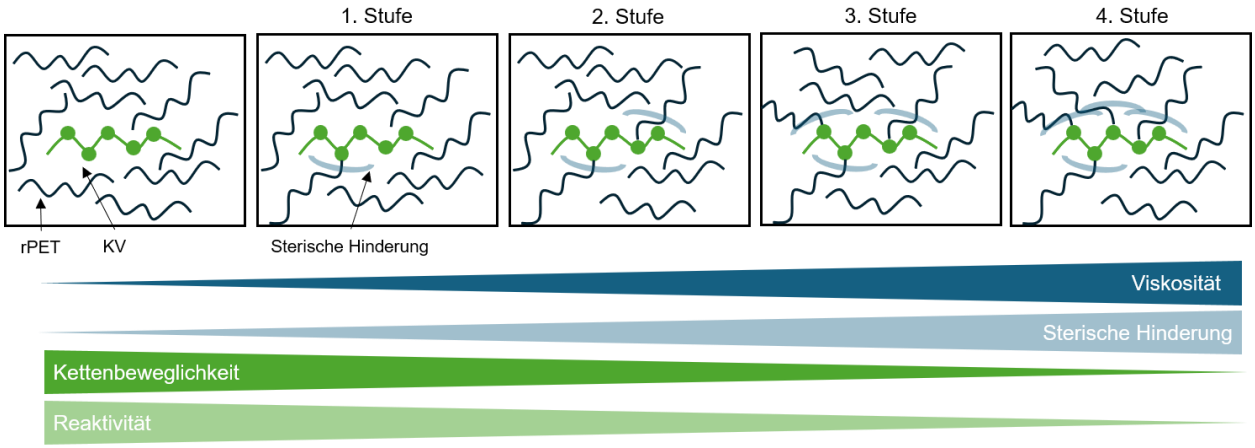


Abbildung 21: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Polymerarchitektur, Viskosität und Reaktivität des KVs.

Da die Reaktionen nach 300 Sekunden unterschiedlich weit fortgeschritten sind und die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit mit jeder weiteren Stufe – insbesondere mit jeder zusätzlichen Ringöffnung einer Epoxygruppe des KVs – abnimmt, wird die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Scherrate ausschließlich bis zum ersten Maximum betrachtet[62].

Wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, wird die Kraft vor der Zugabe des KV als Ausgangspunkt betrachtet, da zu diesem Zeitpunkt noch keine Reaktion stattgefunden hat. Als Endpunkt dient die Kraft, die aus dem Fit der sigmoidalen Kurven ermittelt wird. Dabei wird angenommen, dass sich das System im chemischen Gleichgewicht befindet, sodass keine messbaren Veränderungen mehr auftreten. Allerdings zeigt der Verlauf der Kraft-Kurven in Abbildung 20 (links) deutlich, dass diese Annahme nicht zutrifft. Die kontinuierliche Abnahme der Kraft, insbesondere bei höheren Scherraten, lässt sich auf die Ausrichtung der Polymerketten und das eintretende scherverdünnende Verhalten sowie Abbaureaktionen zurückführen. Damit eine kinetische Betrachtung des Prozesses möglich ist, muss das chemische Gleichgewicht dennoch als gegeben angenommen werden. Die aus der logistischen Funktion berechneten Reaktionskinetikkonstanten

sind in Abbildung 20 (rechts) als Funktion der anliegenden Scherrate dargestellt. Die gemessenen Prozesskinetikkonstante folgen der exponentiellen Funktion (Gleichung (6.1)) in Abhängigkeit der vorliegenden Scherrate:

$$k_1(\dot{\gamma}) = -0{,}021 * \exp\left(-\frac{\dot{\gamma}}{9{,}7}\right) + 0{,}018 \tag{6.1}$$

Dieses konsistente Verhalten wird durch die hohen Bestimmungskoeffizienten ($R^2 \geq 0{,}99$) der entsprechenden Regressionen bestätigt.

Die Prozesskinetikkonstante erhöht sich bei einer Verdopplung der Scherrate zunächst um 0,005 s^{-1}. Dieser nahezu lineare Zusammenhang ist jedoch nur bis zu einer Scherrate von 22 s^{-1} zu beobachten; eine weitere Verdopplung führt lediglich zu einer Zunahme um 0,002 s^{-1}. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass die ermittelten Werte stark vom eingesetzten System (Mikro-Compounder und Schneckengeometrie) beeinflusst werden und nicht unmittelbar auf die reine Reaktion zwischen rPET und KV übertragbar sind[16,62]. Dass die Scherrate einen großen Einfluss auf die Prozesskinetikkonstante bei KV Reaktionen hat, konnte bereits durch Mikro-Compounder-Versuche mit PBT nachgewiesen werden[16]. Allerdings wurde bisher kein mathematischer Zusammenhang formuliert. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich einerseits auf die steigende eingebrachte spezifische mechanische Energie zurückführen, andererseits auf die verbesserte Durchmischung, die die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion erhöht. Dass eine Verdoppelung der Scherrate von 22 auf 44 s^{-1} nur eine vergleichsweise geringe Zunahme der Reaktionskinetikkonstante zur Folge hat, könnte darauf hindeuten, dass die Auflösung bzw. die Grenze des Kraftmessdose erreicht ist. Es ist hervorzuheben, dass es sich bei der verwendeten Methodik um einen technischen Test handelt, der nicht ausschließlich die ablaufende Reaktion abbildet, sondern den Prozess gesamtheitlich beschreibt. Die ermittelten Reaktionskinetikkonstanten sind daher nicht direkt mit in der chemischen Verfahrenstechnik bestimmten Werten vergleichbar.

Der aufgezeigte Zusammenhang zwischen der anliegenden Scherrate und der resultierenden Reaktionskinetikkonstante folgt der in Hypothese 1 getroffene Annahme, dass die Reaktionskinetik proportional zur Scherrate ist. Allerdings wird dieser Effekt durch die konstruktiven und prozesstechnischen Grenzen des Extruders begrenzt, sodass ab einer Scherrate von 22 s^{-1} keine signifikante Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mehr beobachtet wird.

Um den Einfluss der Scherrate auf die Polymerarchitektur zu untersuchen und weitere Rückschlüsse auf die Reaktionskinetikkonstante zu ziehen, werden die gewonnenen Extrudate zu

Prüfkörpern gepresst und rheologisch charakterisiert. Die Fließkurven in Abhängigkeit der im Extrusionsprozess anliegenden Scherrate sind in Abbildung 22 (links) dargestellt.

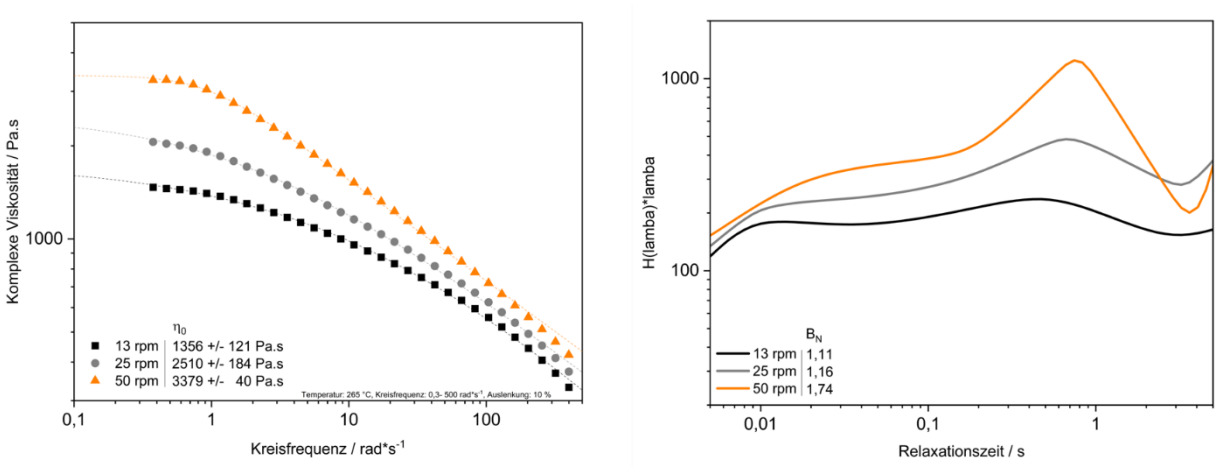


Abbildung 22: Fließverhalten in Abhängigkeit der Scherrate (links), Relaxationsspektrum in Abhängigkeit der Scherrate (rechts), der Extrudate aus den Mikrocompounderversuchen.

Wie in Abbildung 22 (links) zu sehen ist, steigt die Nullscherviskosität mit zunehmender Drehzahl des Mikrocompounders signifikant an. Nach fünf Minuten beträgt die Nullscherviskosität bei 13 rpm 1356 Pa·s, während sie bei 25 rpm auf 2510 Pa·s und bei 50 rpm auf 3379 Pa·s ansteigt. Dieser Anstieg folgt dem Trend der Prozesskinetikkonstante. Eine höhere Drehzahl führt zu einer verstärkten Energieeinbringung in das System, wodurch die Durchmischung der Polymerschmelze verbessert wird. Dies erhält die Diffusion der reaktiven Kettenenden länger aufrecht und begünstigt somit die Reaktion.

In Abbildung 20 (links) ist ein Abfall der vertikalen Kraft über die Zeit zu erkennen, der zwar als Hinweis auf einen scherinduzierten Abbau gedeutet werden könnte, sich jedoch nicht durch das rheologische Verhalten der modifizierten rPETs bestätigen lässt. Da die Nullscherviskosität verzweigter Polymersysteme primär vom Verzweigungsgrad und der Molmasse der Seitenketten bestimmt wird[103], lassen sich daraus keine eindeutigen Aussagen zu möglichen Abbaumechanismen ableiten. Die Konvergenz der Fließkurven bei höheren Scherraten spricht hingegen vielmehr gegen einen scherinduzierten Abbau. Die Abnahme der vertikalen Kraft über die Zeit ist primär auf das scherverdünnende Verhalten zurückzuführen, das durch die Kettenmodifikation zusätzlich verstärkt wird. Ein Vergleich der Steigungen der Fließkurven im scherverdünnenden Bereich (betrachtete Scherraten: 10–100 rad·s^{-1}) zeigt, dass der Betrag der Steigung von 0,24 bei 13 rpm auf 0,33 bei 50 rpm zunimmt.

Die in Abbildung 22 (rechts) dargestellten Relaxationsspektren stützen die aus den Kraft-Zeit-Kurven abgeleitete Annahme, dass mit steigender Scherrate eine zunehmend verzweigte Polymerarchitektur entsteht. Dies zeigt sich im Anstieg des Verzweigungsindex von 1,1 bei 13 rpm

auf 1,7 bei 50 rpm (siehe Gleichung (5.19) – (5.25)). Sowohl die höhere Nullscherviskosität als auch die Zunahme des Verzweigungsgrads deuten darauf hin, dass durch eine Variation der Scherrate eine gesteigerte Effizienz des KVs erzielt werden kann[22,26,133,135].

6.2 Untersuchung der Prozesskinetikkonstante

6.2.1 Vorversuche zur Einschätzung der Reproduzierbarkeit

Um die Reproduzierbarkeit des Inline-Rheometers und des Extrusionprozesses zu untersuchen, wird der Versuch in einer Tandem-Extrusionsanlage mit den Prozesseinstellungen 122 rpm im Doppelschneckenextruder und 10 rpm im Einschneckenextruder an drei verschiedenen Prozesstagen jeweils als erster Versuch des Tages durchgeführt. Der Verlauf der Viskosität während der reaktiven Extrusion von rPET mit 0,5 % KV ist in Abbildung 23 (links) aufgetragen.

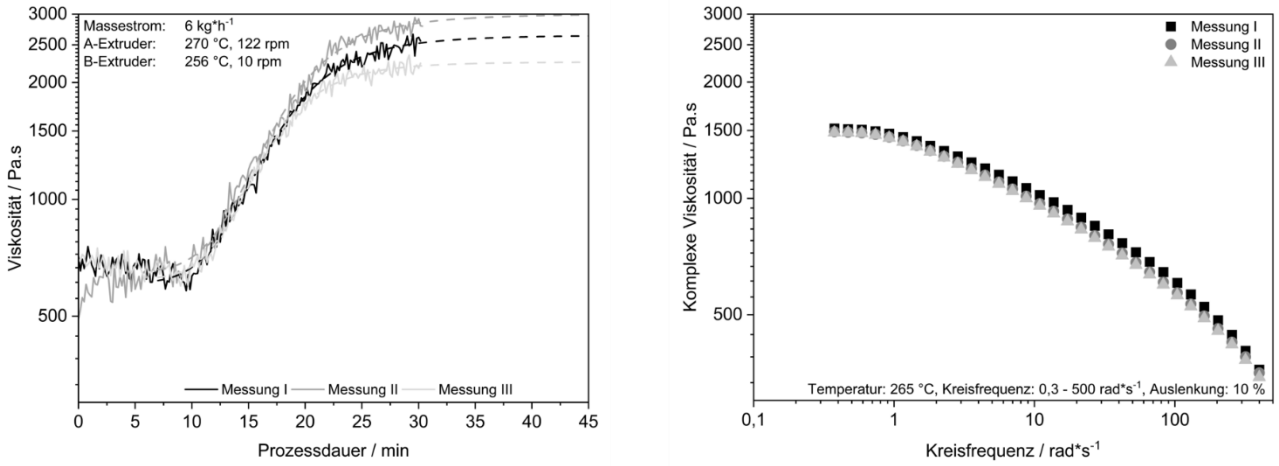


Abbildung 23: Zeitliche Veränderung der Viskosität während der Extrusion, gemessen mit dem Inline-Rheometer (links); Fließkurven der Proben aus dem Prozessgleichgewicht bei 265 °C (rechts).

Aus Abbildung 23 (links) geht hervor, dass die Viskosität des unmodifizierten rPET unter den gewählten Prozessbedingungen unabhängig vom Prozesstag bei 678 ± 16 Pa·s liegt. Der Verlauf der Viskosität in den ersten 20 Minuten ist deckungsgleich, was angesichts der angenommenen Reproduzierbarkeit des Extrusionsprozesses zu erwarten ist. Im Prozessgleichgewicht jedoch pendeln sich die Viskositäten auf drei unterschiedlichen Niveaus ein. Der gemittelte Viskositätswert im Prozessgleichgewicht, ermittelt mittels Inline-Rheometer, beträgt 2480 ± 349 Pa·s. Die relative Schwankung der Viskosität über die drei durchgeführten Versuche liegt vor der Zugabe des KV bei 2,4 % und im Prozessgleichgewicht bei 14 %.

Die Berechnung der Prozesskinetik, basierend auf den Viskositätsänderungen zwischen 20 % und 70 % der Gesamtänderung, ergibt einen Wert von 4,99 ± 0,18 × 10^{-3} min^{-1}. Die geringe Schwankung der Prozesskinetik wird als Bestätigung der Reproduzierbarkeit gesehen.

Um zu überprüfen, ob die gemessene Viskosität im Prozessgleichgewicht auf die Polymerarchitektur und das Molekulargewicht zurückzuführen ist, werden oszillatorische Viskositätsmessungen an den jeweiligen Proben durchgeführt. Die gemittelten Fließkurven bei 265 °C sind in Abbildung 23 (rechts) dargestellt. Die mittlere Nullscherviskosität beträgt 1754 ± 55 Pa·s, was einer relativen Schwankung von 3,7 % entspricht – vergleichbar mit der Schwankung in der Inline-Rheologie zu Beginn des Extrusionsprozesses.

Daraus lässt sich ableiten, dass prozessbedingte Schwankungen bei höheren Viskositäten einen signifikanten Einfluss auf die im Inline-Rheometer gemessene Viskosität haben. Eine unabhängige rheologische Charakterisierung des Materials erscheint daher unerlässlich. Zudem zeigt Abbildung 23 (rechts), dass das scherverdünnende Verhalten über alle Messungen hinweg übereinstimmt. Dies deutet darauf hin, dass mit den gewählten Prozessbedingungen eine vergleichbare Polymerarchitektur erreicht werden kann.

Da die signifikanten Schwankungen ausschließlich im Inline-Rheometer im Prozessgleichgewicht auftreten und nicht in der Materialcharakterisierung nachweisbar sind, kann davon ausgegangen werden, dass der Extrusionsprozess reproduzierbar ist.

6.2.2 Einfluss des Massestroms auf die Prozesskinetikkonstante

Um den Einfluss des Massestroms auf die Prozesskinetikkonstante zu untersuchen, welche durch die Verweilzeit sowie durch die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst wird, wird bei der reaktiven Extrusion von rPET mit 0,5 % KV die Viskositätsänderung in Abhängigkeit von der Prozessdauer bei verschiedenen Massesträmen analysiert.

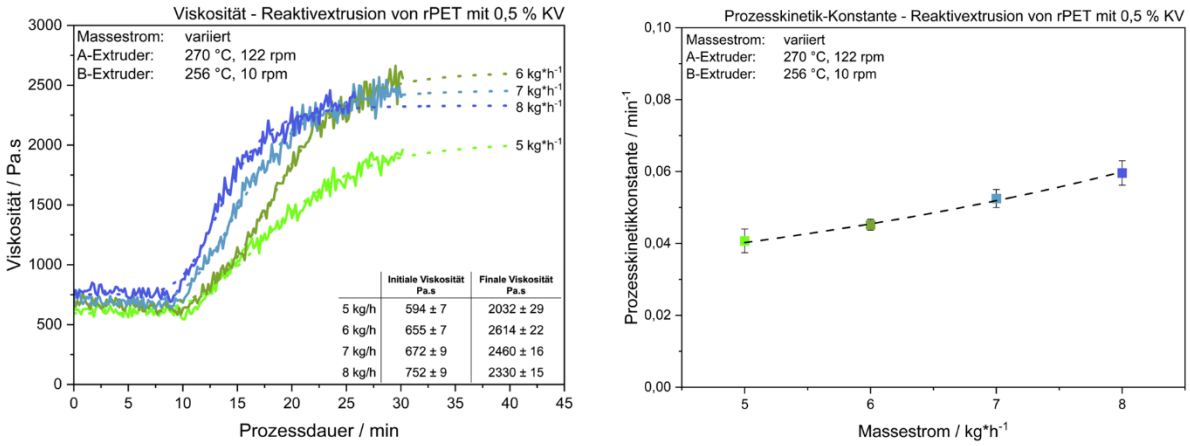


Abbildung 24: Zeitliche Veränderung der Viskosität während der Extrusion (links); Prozesskinetikkonstante in Abhängigkeit des Massestrom (rechts)

Die gemessenen Viskositäten über die Prozessdauer sind in Abbildung 24 (links) in Abhängigkeit des Massestroms aufgetragen. Wie aus der Gleichung (6.2) abzuleiten ist, hat der gewählte Massestrom einen wesentlichen Einfluss auf die Verweilzeit τ_{ext}. Mit steigendem Massestrom $\dot{m}$ nimmt die mittlere Verweilzeit ab[104,105,108], wodurch die Viskositätsänderung nach einer kürzeren Prozessdauer einsetzt. Yeh et al.[167] konnten darüber hinaus zeigen, dass mit zunehmendem Massestrom nicht nur die mittlere Verweilzeit abnimmt, sondern auch die Verweilzeitverteilung enger wird. Sie führten dies darauf zurück, dass Rückströmungen und axiale Vermischung mit steigendem Massestrom einen geringeren Einfluss auf das Strömungsverhalten haben[167,168]. Wodurch sich das Strömungsprofil von einer Mischströmung zunehmend hin zu einer Pfropfenströmung ändert[167].

$$\tau_{ext} = \frac{V_{ext} * \rho}{\dot{m}} \tag{6.2}$$

Die Halbwertszeit des Extrusionsprozesses nimmt von 22 Minuten bei 5 kg·h^{-1} auf 16 Minuten bei 8 kg·h^{-1} um je 2 Minuten pro zusätzlichem Kilogramm Material ab. Weiter geht aus der Abbildung hervor, dass die Ausgangsviskosität der Polymerschmelze von 594 Pa·s bei 5 kg·h^{-1} auf 752 Pa·s bei 8 kg·h^{-1} ansteigt. Dieser Unterschied in den Viskositäten der unmodifizierten Materialien kann vor allem auf die Messmethodik an sich zurückgeführt werden. Die Schubspannung im Prüfkanal wird aus dem Druckunterschied berechnet[169,170]. Eine mögliche Erklärung für den beobachteten Zusammenhang könnte im thermischen Verhalten der Schmelze liegen. Bei höheren Massenströmen ist eine geringere Nachregelung der Zahnradpumpe erforderlich. Dadurch kann die Schmelze geringeren scherinduzierten Reibungseffekten ausgesetzt sein, was eine reduzierte Eigenerwärmung zur Folge hat. Aufgrund der ausgeprägten Temperaturabhängigkeit der Viskosität würde eine geringere Temperaturerhöhung zu einer tendenziell höheren gemessenen Viskosität führen. Ergänzend dazu scheint der Prozessdruck einen Einfluss auszuüben. Mit steigendem Massenstrom erhöht sich der Prozessdruck, wodurch ebenfalls der Vordruck im Inline-Rheometer zunimmt. Dies führt zu einer Vergrößerung des Druckunterschieds im Messsystem. Infolgedessen wird bei höheren Massenströmen tendenziell eine erhöhte Viskosität erfasst. Die Auftragung der gemessenen Ausgangsviskositäten über dem Massenstrom ergibt einen linearen Zusammenhang. Im stationären Prozessgleichgewicht lässt sich jedoch kein eindeutig linearer Zusammenhang zwischen Massenstrom und Viskosität feststellen, was auf das Zusammenwirken mehrerer überlagerter Einflussgrößen schließen lässt

Bei einem Massestrom von 6 kg·h^{-1} wurde eine Viskosität der Schmelze von 2614 Pa·s gemessen, was einer Verdreifachung der ursprünglichen Viskosität darstellt. Mit steigendem Massestrom

nimmt die Viskosität auf 2460 Pa·s bei 7 kg·h^{-1} und auf 2330 Pa·s bei 8 kg·h^{-1} ab. Dies kann primär darauf zurückgeführt werden, dass die mittlere Verweilzeit mit steigendem Massestrom signifikant abnimmt[104,105,108], wodurch auch die effektive Reaktionszeit verkürzt wird. Eine weitere Möglichkeit ist, dass mit dem Massestrom die eingebrachte Energie zunimmt, was wiederrum zu scherinduzierten Abbau führen kann[21]. Jedoch werden thermo-mechanische Prozesse sowie Hydrolyse in der Literatur als Hauptursuchen für prozessbedingten Kettenabbau bei Polyestern angeführt[17,56,171,172]. So konnte aufgezeigt werden, dass eine verlängerte Verweilzeit im Extruder bei geringer Scherbeanspruchung einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Abnahme des mittleren Molekulargewichts ausübt als hohe Scherkräfte allein[172]. Die durch Hydrolyse verursachte Degradation kann hingegen durch eine hinreichende Trocknung des Granulats vollständig unterbunden werden[56,171]. Abschließend kann aus Abbildung 24 (links) entnommen werden, dass mit einem Massestrom von 5 kg·h^{-1} eine Viskosität von 2034 Pa·s im Prozessgleichgewicht erzielt werden kann, was bezogen auf die Ausgangsviskosität eine Zunahme um das 2,4-fache entspricht.

Die Reaktion im Extruder kann aufgrund der Konzentrationsunterschiede zwischen rPET und dem KV als pseudo-erster Ordnung angesehen werden[16,79]. Shishuang et al[83] beschreiben die Strömung der Polymerschmelze im Extruder nach dem Modell eines idealen Pfropfenströmungsreaktors. Ähnliche Annahmen treffen auch Zhao et al.[91] in Abhängigkeit des Füllgrads des jeweiligen Schneckenelements. Dabei wird vorausgesetzt, dass alle Makromoleküle dieselbe Verweilzeit besitzen, wodurch die lokale Umsatzrate an jeder Stelle der mittleren Umsatzrate dX/dt entspricht. Der Umsatz X wird aus der Änderung der Viskosität abgeleitet, wobei angenommen wird, dass die zum Zeitpunkt t = 0 min gemessene Viskosität einem Zustand ohne Umsatz entspricht, während die im Prozessgleichgewicht gemessene Viskosität einem Zustand mit vollständigem Umsatz gleichzusetzen ist[16]. Dieser Zusammenhang wird in Gleichung (6.3) beschrieben:

$$\frac{dX}{dt} = k_0 * (1 - X) * \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \tag{6.3}$$

Hierbei entspricht E_A der Aktivierungsenergie der Reaktion, T der Prozesstemperatur in Kelvin und R der allgemeinen Gaskonstante.

Aus den in Abbildung 24 (links) gemessenen Viskositätsdaten wird mittels eines Avrami-Models die jeweiligen Prozesskinetikkonstante für die unterschiedlichen Massenströme berechnet. Der Zusammenhang zwischen der Prozesskinetikkonstante $k_{prozess}$ und dem Massestrom wird in Abbildung 24 (rechts) dargestellt. Im untersuchten Bereich nimmt die Prozesskinetikkonstante von

0,041 min^{-1} bei 5 $kg \cdot h^{-1}$ auf 0,060 min^{-1} bei 8 $kg \cdot h^{-1}$ entsprechend einem exponentiellen Ansatz (Gleichung (6.4)) zu.

$$y = A_1 * \exp\left(-\frac{\dot{m}}{t_1}\right) + y_0 \tag{6.4}$$

Dabei ist A_1 ein Vorfaktor, der die Krümmung der Kurve beschreibt und t_1 eine Zeitkonstante. Gleichung (6.4) beschreibt einen empirisch ermittelten Zusammenhang, der unter der Annahme einer Blockströmung und unter Ausschluss von Rückvermischungen während des Extrusionsprozesses hergeleitet wurde. Sie erhebt keinen Anspruch auf allgemeine Gültigkeit und ist nicht als universelle Korrelation zu verstehen. Daher entspricht zwar y der Prozesskinetikkonstanten $k_{prozess}$, y_0 jedoch nicht der Reaktionskinetikkonstante k_0.

Die berechnete Prozesskinetikkonstante $k_{prozess}$ beschreibt den Anstieg der Viskosität pro Zeitintervall unter den gewählten Prozessparametern. Dabei wird angenommen, dass die Verweilzeit jedes Teilchens bei identischen Prozessparametern gleich ist. Aus dem daraus abgeleiteten Zusammenhang zwischen lokalem und durchschnittlichem Umsatz folgt, dass ein höherer Massestrom das Prozessgleichgewicht in kürzerer Zeit erreicht, obwohl die Reaktion zu diesem Zeitpunkt noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Was mit der geringeren Nullscherviskosität im Prozessgleichgewicht bei 7 $kg \cdot h^{-1}$ bzw. 8 $kg \cdot h^{-1}$ gegenüber 6 $kg \cdot h^{-1}$ begründet ist. Durch die definierte Festlegung des Start- und Endpunkts der Reaktion wird die Verweilzeit in die Messung einbezogen, was zu einer Überschätzung der Prozesskinetik führt. Diese Überlagerung kann jedoch unter Berücksichtigung der mittleren Verweilzeit für jeden Massestrom korrigiert werden.

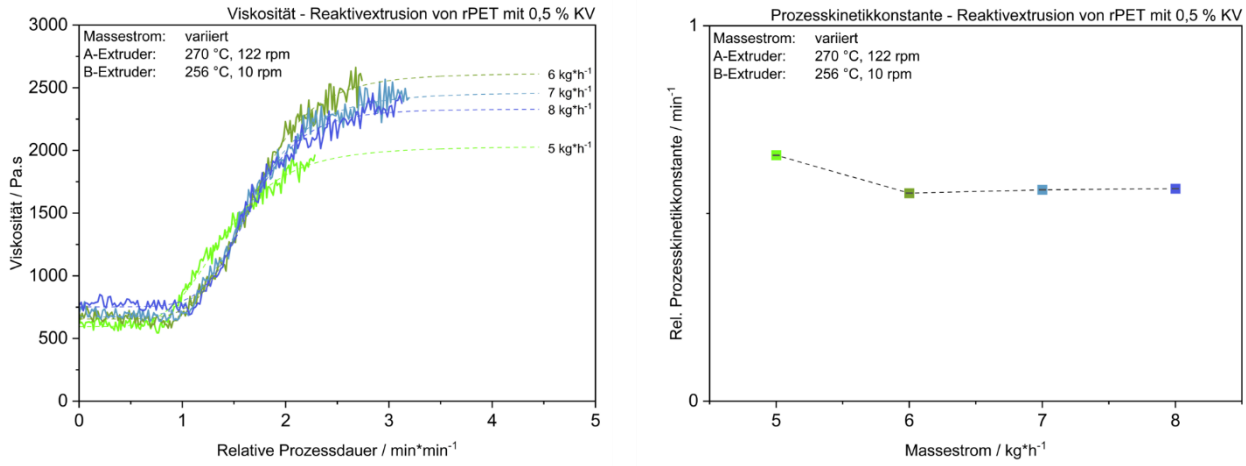


Abbildung 25: Veränderung der Viskosität (links) und der Prozesskinetikkonstante (rechts) während der Extrusion unter Berücksichtigung des Massestroms, gemessen im Inline-Rheometer.

In Abbildung 25 (links) ist der Verlauf der Viskosität über die relative Prozessdauer dargestellt. Es zeigt sich, dass der Viskositätsanstieg zu denselben relativen Zeitpunkten beginnt und bis zum Erreichen des Prozessgleichgewichts übereinstimmt. Eine Ausnahme bildet hierbei der Verlauf der Viskosität bei einem Massestrom von 5 $kg \cdot h^{-1}$. Die korrigierten Messdaten ergeben eine Prozesskinetikkonstante unabhängig des gewählten Massestroms von 0,59 ± 0,04 min^{-1}. Der Massestrom hat somit keinen messbaren Einfluss auf die ablaufende Reaktion, jedoch einen signifikanten auf die Verweilzeit und somit auf die gegebene Reaktionsdauer. Je höher der Massestrom, desto geringer ist die für die KV-Reaktion zur Verfügung stehende Zeit. Weshalb bei geringerem Massestrom die Viskosität im Prozessgleichgewicht zunimmt.

Um eine genauere Aussage über die eingebrachte Energie in Abhängigkeit des Massestrom zu machen, kann die spezifische mechanische Energie (SME) für beide Extruder vereinfacht aus den Drehmomenten berechnet werden[104,173].

$$SME = \frac{2\pi NM}{\dot{m}} \tag{6.5}$$

$$M = k_M(I - I_0) \tag{6.6}$$

Bei gleichbleibender Drehzahl N wird die SME durch das Verhältnis von Drehmoment M zu Massestrom bestimmt[104]. Das Drehmoment im Extruder ist proportional zur Energiemenge, die benötigt wird, um das Material zu fördern, zu schmelzen und zu verarbeiten und somit proportional zum Massestrom[112,113]. Da der verwendete Extruder das Drehmoment nicht zeitlich aufgelöst aufzeichnet und ausgibt, wird im Folgenden auf die Stromstärke I und deren Änderung eingegangen. Da Stromstärke und Drehmoment wie in Gleichung (6.6)[174] gegeben, direkt proportional sind, wird die Betrachtung der Stromstärke als zielführend erachtet. Dabei ist k_M eine motor- und bauabhängige Konstante und I_0 die Stromstärke im Leerlauf. Da die Gerätekonstante nicht gegeben ist, kann eine Umrechnung der Stromstärke nicht erfolgen. Jedoch ergibt sich durch daseinsetzen von Gleichung (6.6) in Gleichung (6.5) ein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen der SME und der Stromstärke.

$$SME = \frac{2\pi N k_M(I - I_0)}{\dot{m}} \tag{6.7}$$

Die spezifische Stromstärke ist in Abbildung 26 (links) für den Doppelschneckenextruder (Extruder A) sowie den Einschneckenextruder (Extruder B) über die Prozessdauer aufgetragen. Die Verteilung der spezifischen Stromstärke während des Prozessgleichgewichts ist als Box-Plot in Abbildung 26 (rechts) gegeben.

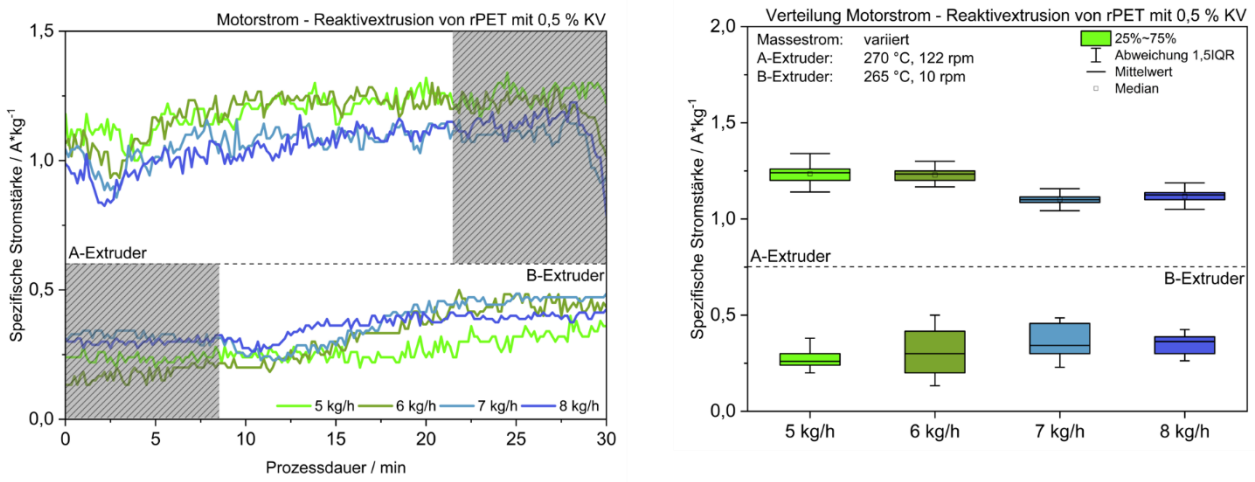


Abbildung 26: Zeitliche Veränderung der spezifischen mechanische Energie im A- und B-Extruder während des Prozesses (links); Verteilung des Motorstroms im A- und B-Extruders im Prozessgleichgewicht (rechts).

Mit steigendem Massestrom sinkt gemäß Gleichung (6.7) die eingebrachte Energie, was auf eine kürzere Verweilzeit im Extruder zurückzuführen ist[104,113]. Die geringere Nullscherviskosität im Prozessgleichgewicht bei Masseströmen von 7 kg·h^{-1} und 8 kg·h^{-1} ist daher nicht eindeutig auf scherinduzierte Abbaumechanismen infolge höherer eingebrachter Energien im Extrusionsprozess zurückzuführen. Zwar zeigen die NMR- und FT-IR-Spektren keine nachweisbaren Banden für PET-typische Abbauprodukte[56] (siehe Anhang D. 1, Anhang D. 2 und Anhang E. 1) ein Abbau kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden, da er unterhalb der Nachweisgrenze der eingesetzten Methoden liegen könnte. Zur eindeutigen Klärung wären weiterführende Untersuchungen erforderlich beispielsweise mit längeren Scanzeiten oder unter Verwendung geeigneter Lösemittel.

Abbildung 26 (rechts) zeigt, dass im Extruder A bei Masseströmen von 5 kg·h^{-1} und 6 kg·h^{-1} eine spezifische Stromstärke von 1,24 ± 0,04 bzw. 1,23 ± 0,03 A*kg^{-1} in das Polymersystem eingebracht werden. Bei höheren Masseströmen sinkt die eingebrachte spezifische Stromstärke jedoch auf 1,10 ± 0,03 bzw. 1,13 ± 0,03 A*kg^{-1}. Im Gegensatz dazu weist der Extruder B ein Maximum der spezifischen Stromstärke bei einem Massestrom von 8 kg·h^{-1} mit 0,36 ± 0,01 A*kg $^{-1}$ auf.

Die Messergebnisse und die berechneten Daten aus den Extrusionsversuchen bei unterschiedlichen Masseströmen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Variation des Massestroms zeigt, dass bei einem Massestrom von 6 kg·h^{-1} die höchste Nullscherviskosität von 2614 Pa·s für rPET mit einem Massenanteil von 0,5 % KV erreicht wird.

Die Abnahme der Nullscherviskosität bei steigendem Massestrom ist auf die geringere SME sowie die deutlich verkürzte Verweilzeit zurückzuführen. Die Zunahme der Prozesskinetikkonstante von 0,041 min^{-1} bei 5 kg·h^{-1} auf 0,060 min^{-1} bei 8 kg·h^{-1} lässt sich ebenfalls durch diesen

Zusammenhang erklären. Mit höherem Massestrom verkürzen sich sowohl die mittlere Verweilzeit als auch die Verweilzeitverteilung, wodurch der Viskositätsanstieg früher und stärker einsetzt[167]. Jedoch endet aufgrund der verkürzten Reaktionszeit das Prozessgleichgewicht auf einen niedrigeren Viskositätsniveau.

Tabelle 3: Übersicht der Messdaten aus den Extrusionsversuchen bei variiertem Massestrom.

$\dot{m}$	τ_{ext}[a]	$\eta_{t=0}$	η	k	Strom A	Strom B
kg·h^{-1}	min	Pa·s	Pa·s	min^{-1}	A/kg	A/kg
5	13	594 ± 7	2032 ± 39	0,0410	1,24	0,26
6	11	655 ± 7	2614 ± 22	0,0453	1,23	0,30
7	9	672 ± 9	2460 ± 16	0,0525	1,10	0,34
8	8	752 ± 9	2330 ± 15	0,0595	1,13	0,36

[a]*Die Berechnung der Verweilzeiten erfolgt unter der Annahme, dass Änderungen der Viskosität der Polymerschmelze keinen Einfluss auf die Verweilzeit sowie auf die Dichte der Schmelze haben. Weiterhin wird angenommen, dass entlang des Extruders keine Rückvermischung stattfindet, keine Temperaturänderungen auftreten und eine Blockströmung vorliegt. Für den Einschneckenextruder kann daher Gleichung (6.2) angewandt werden, wobei eine Dichte der PET-Schmelze von 1,18 g·cm^{-3} (vgl. Kruse et al. [175]) angenommen wird.*

Zudem wird vorausgesetzt, dass der Doppelschneckenextruder ausschließlich mit identischen Förderelementen (GL 25/25/50) ausgestattet ist und bei den gewählten Durchsätzen eine Teilfüllung vorliegt. Unter diesen Bedingungen übt der Massestrom im Doppelschneckenextruder keinen nennenswerten Einfluss auf die Verweilzeit aus[176].

$$\tau_{teil} = \frac{2}{n} * \frac{L}{S} \qquad (6.8)$$

Gleichung (6.8) beschreibt die Verweilzeit in einem teilgefüllten gleichlaufenden Doppelschneckenextruder. Dabei entspricht n der Drehzahl, L der Extruderlänge und S der Steigung der verwendeten Förderelemente. Für den eingesetzten Doppelschneckenextruder ergibt sich daraus eine mittlere Verweilzeit von 42 s, die auf die Verweilzeiten berechnet nach Gleichung (6.2) addiert wird.

Um die Unterschiede in der Nullscherviskosität in Abhängigkeit des Massestroms genauer zu analysieren, wird die zeitliche Veränderung der Polymerarchitektur durch scherrheologische Messungen unter oszillierender Belastung untersucht. Dabei werden Fließkurven bei einer Temperatur von 265 °C und einer Deformation von 10 % aufgezeichnet. In Abbildung 27 sind die Fließkurven entsprechend den Masseströmen nach definierten Zeiten dargestellt. Aus der Probenbezeichnung *DS_x_ymin* kann der Massestrom (x) sowie der Zeitpunkt der Probenahme (y) nach Zugabe des KVs entnommen werden.

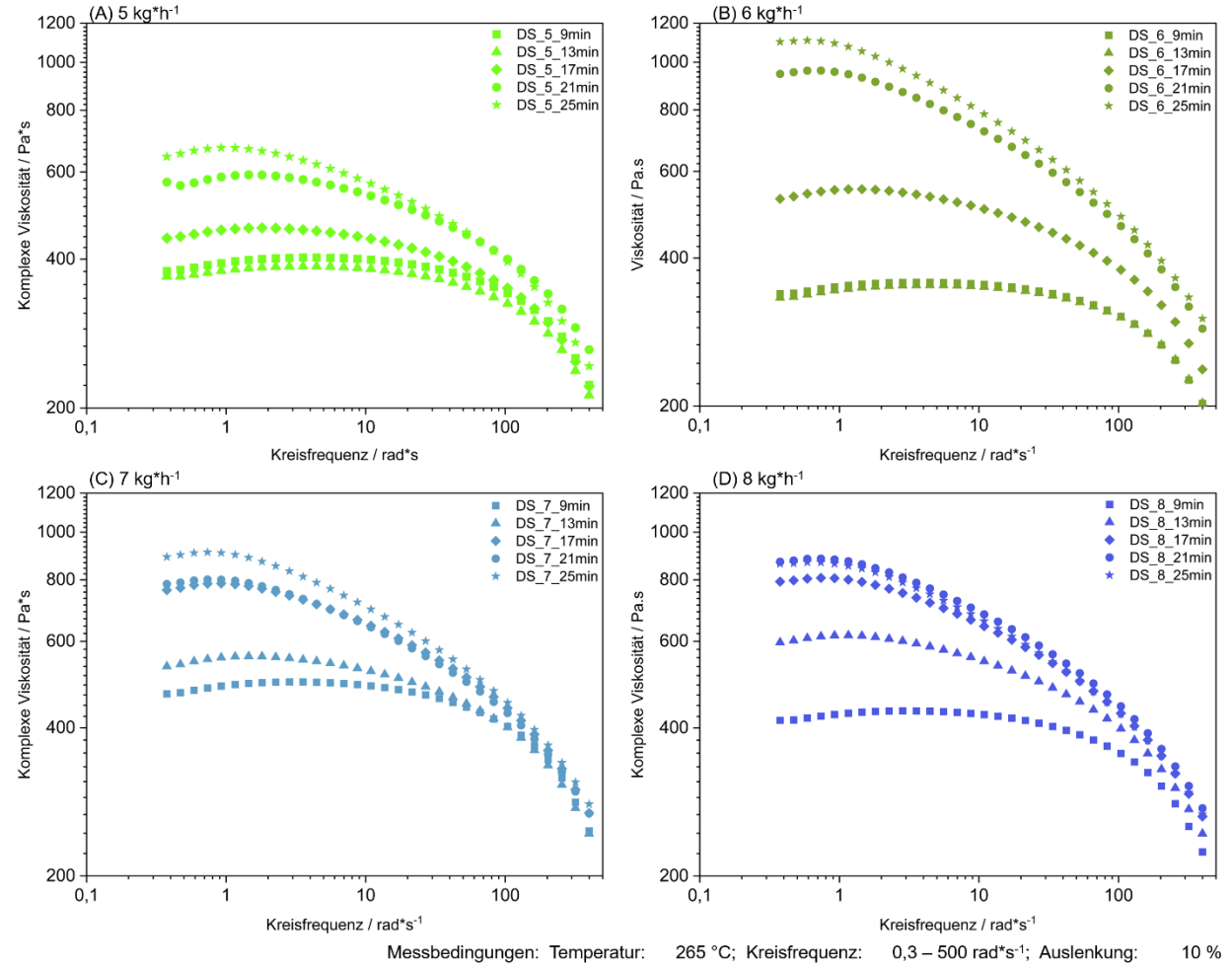


Abbildung 27: Zeitliche Veränderung der Fließeigenschaften in Abhängigkeit des Massestroms.

Unabhängig vom Massestrom zeigen alle Formulierungen nach 9 Minuten einen, für lineare Thermoplaste, typischen Verlauf der komplexen Viskosität über die Scherrate[22,26,103,135]. Im niedrigen Frequenzbereich weisen alle Proben (DS_x_9min) ein Newtonsches Plateau auf, das durch eine konstante, scherratenunabhängige Viskosität gekennzeichnet ist. Mit zunehmender Scherrate erfolgt ein deutlicher Übergang zu einem scherverdünnenden Fließverhalten. Die Nullscherviskosität variiert prozessbedingt je nach Massestrom zwischen 396 und 457 Pa·s, ohne dass ein klarer Trend ableitbar ist. Allerdings liegen alle gemessenen Nullscherviskositäten deutlich unterhalb des Ausgangsmaterials rPET (691 ± 20 Pa·s). Da bei linearen Thermoplasten nur das Molekulargewicht und die Molmassenverteilung die Nullscherviskosität bestimmen[103], lassen sich Abweichungen auf unerwünschte Reaktionen wie Kettenspaltung, Umesterung oder anaerobe Abbauprozesse zurückführen[24,62,135,177], die durch die eingebrachte Scherung und/oder die Prozesstemperatur initiiert werden. Mit steigendem Massestrom nimmt die Verweilzeit reziprok ab[104,108], wodurch der Anteil der unerwünschten Reaktionen reduziert wird. Der Trend in den gemessenen Nullscherviskositäten lässt sich somit über die mittlere Verweilzeit ableiten.

Das Extrudat kann als Blend aus unmodifiziertem und KV-modifiziertem rPET betrachtet werden[131]. Im Verlauf des Prozesses verschiebt sich das Blendverhältnis zugunsten eines höheren Anteils an KV-modifizierten Polymerketten.

Über die Prozessdauer ist eine signifikante Zunahme der Nullscherviskosität sowie eine Verbreiterung des Übergangsbereichs zwischen dem Newtonschen Plateau und dem scherverdünnenden Verhalten zu beobachten (siehe Abbildung 27). Während sich bei linearen Thermoplasten die Zunahme der Nullscherviskosität direkt aus der Erhöhung des Molekulargewichts ableitet[103], lässt sich dieser Zusammenhang nicht direkt auf verzweigte Systeme übertragen. Bei verzweigten Systemen ist neben der mittleren Molmasse primär die mittlere Kettenlänge der Verzweigung für das Niveau der Nullscherviskosität ausschlaggebend[134]. Dies liegt an den unterschiedlichen Relaxationsmechanismen. Während bei linearen Polymeren die Hauptketten dominieren, wird die Relaxation bei verzweigten Systemen durch die Seitenketten bestimmt[103,134]. Da in verzweigten Systeme erst die Nebenketten entschlaufen müssen, bevor die Hauptkette sich vollständig relaxieren kann[103], nimmt die Relaxationszeit zu. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Scherrheologie gegenüber der topologischen Struktur von Makromolekülen steigt die Nullscherviskosität bereits bei geringen Anteilen langkettenverzweigter Strukturen signifikant an[126]. Bei hohen Frequenzen konvergieren die Fließkurven jedoch aufgrund der chemischen Konsistenz der im Blend vorhandenen, unmodifizierten rPET-Moleküle[135] .

Tabelle 4: Zeitliche Veränderung des Übergangsparameters in Abhängigkeit des Massestroms.

	5 kg·h^{-1}	6 kg·h^{-1}	7 kg·h^{-1}	8 kg·h^{-1}
9 min	1,3 ± 0,01	1,3 ± 0,02	1,2 ± 0,01	1,2 ± 0,04
13 min	1,3 ± 0,02	1,3 ± 0,04	0,8 ± 0,02	0,7 ± 0,01
17 min	0,9 ± 0,01	0,9 ± 0,01	0,6 ± 0,01	0,5 ± 0,02
21 min	0,7 ± 0,01	0,6 ± 0,03	0,6 ± 0,05	0,5 ± 0,03
25 min	0,7 ± 0,02	0,5 ± 0,04	0,6 ± 0,07	0,6 ± 0,02

Die zunehmende Verzweigung und Polydispersität der Polymerarchitektur spiegelt sich vor allem in der Krümmung des Übergangsbereichs wider: Je homogener das Polymersystem ist, desto gleichmäßiger relaxieren die einzelnen Kettensegmente, was zu einem schärferen Übergang

führt[121,122]. Die zeitliche Veränderung der gemittelten Übergangsparameter *a* (siehe Gleichung 5.11) sind in Tabelle 4 in Abhängigkeit des Massestroms gegeben. Unabhängig des gewählten Massestroms kann ein Übergangsparameter von 1,2 bzw. 1,3 ermittelt werden. Angesichts der oben getroffenen Erkenntnis, dass zum Zeitpunkt der Probenahme (nach 9 Minuten) noch keine Kettenmodifikation stattgefunden hat, liegt in allen Versuchen ein linearer Thermoplast vor. Im weiteren Prozessverlauf halbiert sich der Übergangsparameter, da sich die Relaxationszeiten infolge der Kettenmodifikation erhöht. Dies führt einerseits zu einer Zunahme der Viskosität und verschiebt andererseits die kritische Scherrate zu niedrigeren Werten. Dieses Verhalten ist charakteristisch für verzweigte Polymersysteme[121,122]. Je höher der gewählte Massestrom ist, desto früher ist die Veränderung im Fließverhalten gegeben (vgl. Tabelle 4 und Abbildung 27). Jedoch konnte der geringste Übergangsparameter bei einem Massestrom von 6 $kg \cdot h^{-1}$ mit 0,5 bestimmt werden. Somit kann der Übergangsparameter auf Uneinheitlichkeit wie eine breite Molmassenverteilung hinweisen, erfasst jedoch nur einen Aspekt und ist kein verlässliches Maß für die Komplexität der Polymerarchitektur.

Tabelle 5: Zeitliche Veränderung der Nullscherviskosität in Abhängigkeit des Massestroms.

	5 $kg \cdot h^{-1}$ / Pa·s	6 $kg \cdot h^{-1}$ / Pa·s	7 $kg \cdot h^{-1}$ / Pa·s	8 $kg \cdot h^{-1}$ / Pa·s
9 min	395 ± 1	352 ± 2	457 ± 27	436 ± 37
13 min	375 ± 7	347 ± 2	539 ± 7	614 ± 11
17 min	450 ± 9	554 ± 7	848 ± 29	901 ± 113
21 min	640 ± 48	1047 ± 47	953 ± 64	979 ± 63
25 min	636 ± 32	1239 ± 63	955 ± 11	944 ± 37

Die Nullscherviskositäten in Abhängigkeit des Massestroms sind in Tabelle 5 dargestellt. Es zeigt sich, dass bei einem Massestrom von 5 $kg \cdot h^{-1}$ die eingesetzten 0,5 % KV den Einfluss der thermischen Abbauprozesse auf die Viskosität nicht ausreichend kompensieren können, da die Nullscherviskositäten aller Proben deutlich unter der des Ausgangsmaterials (716 Pa·s) liegen. Dennoch weist die Polymerarchitektur eine deutliche Verzweigung auf, wie aus dem van-Gurp-Palmen-Plot (Abbildung 31) hervorgeht. Dies deutet darauf hin, dass die eingebrachte Energie für die Reaktion ausreichend ist, die Reaktion jedoch ab einem gewissen Fortschritt zum Erliegen kommen muss. Die Abnahme der Viskosität wird mit scherinduzierten oder thermischen Abbau in

der Literatur erklärt[1,21,38], jedoch sind im Festkörper-NMR keine für diese Mechanismen typischen Abbauprodukte detektierbar.

Bei einem Massestrom von 6 kg·h^{-1} wird im Prozessgleichgewicht eine Nullscherviskosität von 1239 Pa·s erreicht, was einer 1,6-fachen Erhöhung im Vergleich zur Nullscherviskosität des Ausgangsmaterials entspricht. Dieser Massestrom stellt im Vergleich zu allen untersuchten Werten ein Optimum für die Viskositätserhöhung dar.

Bei höheren Masseströmen von 7 und 8 kg·h^{-1} steigt die Nullscherviskosität während der untersuchten Prozessdauer signifikant schneller an, was erneut auf die kürzere Verweilzeit zurückzuführen ist. Aus Tabelle 5 geht hervor, dass das Viskositätsoptimum bei 7 und 8 kg·h^{-1} bereits nach 21 Minuten erreicht wird.

Die Auftragung der Nullscherviskosität über die Prozessdauer zeigt einen sigmoidalen Kurvenverlauf (Abbildung 29 (links)), der dem Verlauf der Prozessüberwachung mittels Inline-Rheometers (Abbildung 24 (links)) ähnelt. Die Abhängigkeit der Nullscherviskosität vom gewählten Massestrom ist aus den Daten klar ersichtlich. Ein zeitlich früherer Anstieg sowie ein früheres Erreichen des Prozessgleichgewichts treten bei höheren Masseströmen auf.

Beide Phänomene sind jedoch dem kontinuierlichen Prozess geschuldet und erlauben keine direkte Aussage über die ablaufende chemische Reaktion (siehe Abbildung 28). Der frühere Anstieg der Nullscherviskosität ist ausschließlich auf die kürzere Verweilzeit bei höheren Durchsätzen zurückzuführen. Ebenso wird das frühere Erreichen des Prozessgleichgewichts durch die durchsatzabhängige mittlere Verweilzeit bedingt.

Da mit einem Massestrom von 6 kg·h^{-1} die höchste Nullscherviskosität erzielt wird, ist anzunehmen, dass höhere Durchsätze (7 und 8 kg·h^{-1}) die erforderliche Reaktionszeit im Extruder nicht gewährleisten können. Das gemessene Gleichgewicht repräsentiert daher ausschließlich das Prozessgleichgewicht und nicht das Gleichgewicht der chemischen Reaktion. In Abbildung 28 ist modellhaft die Veränderung der Polymerstruktur im Verlauf des Prozesses dargestellt. Der verwendete KV weist im Mittel neun Epoxy-Gruppen pro Molekül auf. Bezogen auf die Stoffmenge liegt ein Äquivalenzverhältnis von KV zu rPET von 1 zu 37,8 vor, im Fall Funktionalität entspricht dies einem Verhältnis von 1 zu 4,2. Theoretisch könnte somit jedes KV-Molekül mit bis zu neun rPET-Molekülen reagieren, wodurch sich schrittweise eine Kamm-Polymerstruktur bildet.

Mit jeder Reaktion steigen jedoch sowohl die Viskosität des Systems als auch die sterische Hinderung des KV-Moleküls an, sodass für jede weitere Reaktionsstufe mehr Zeit

beziehungsweise ein höherer Energieeintrag erforderlich ist. Dies konnte bereits in den Mikro-Compounderversuchen gezeigt werden.

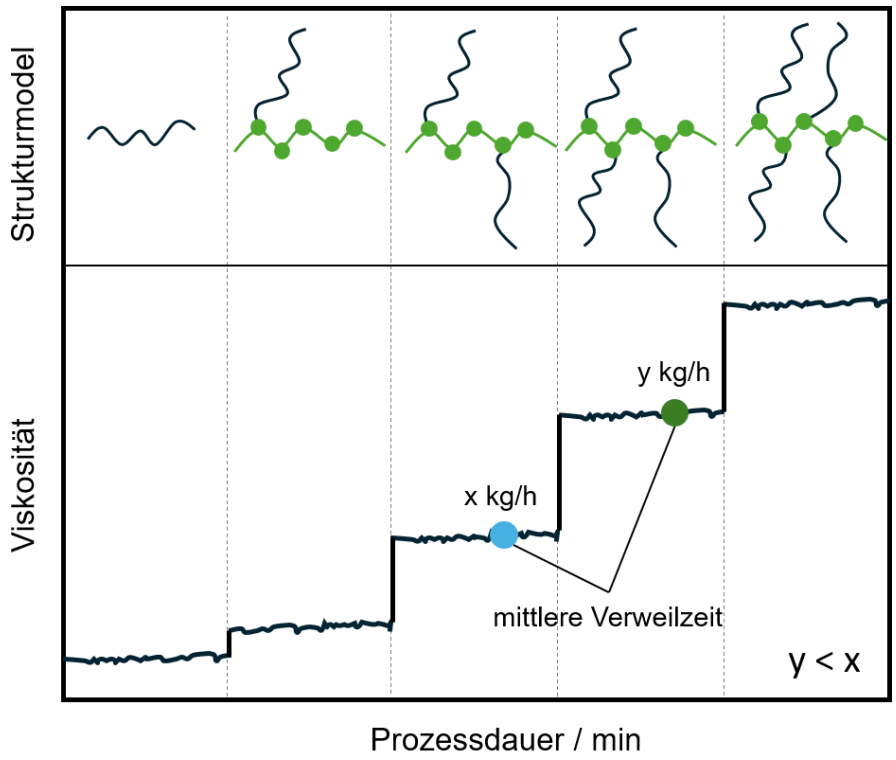


Abbildung 28: Schematische Darstellung der Veränderung der Polymerstruktur und deren Einfluss auf die Viskosität über die Prozessdauer.

Da die Reaktionszeit im Extrusionsprozess maßgeblich vom gewählten Massestrom abhängt, kann die Reaktion nicht vollständig ablaufen, da die Schmelze den Extruder bereits vor Abschluss der Reaktion verlässt. In Abbildung 28 wird dies für die zwei Massenströme *y* bzw. *x* kg*h^{-1} veranschaulicht, wobei der Massenstrom *y* kleiner ist als der Massenstrom *x*. In der gewählten Darstellung verlässt die Schmelze bei einem Massenstrom von *x* kg·h^{-1} den Extruder deutlich früher als die Schmelze mit einem Massenstrom von *y* kg·h^{-1}. Dadurch ist die Verweil- bzw. Reaktionszeit nicht ausreichend, um die dritte Reaktionsstufe zu erreichen. Dies resultiert in einer geringeren Viskosität im Vergleich zur Schmelze bei einem Massenstrom von *y* kg·h^{-1}.

Es konnte gezeigt werden, dass der gewählte Massestrom einen signifikanten Einfluss auf die Nullscherviskosität, die Prozesskinetikkonstante und somit auf den Zeitpunkt des Erreichens des Prozessgleichgewichts hat.

Daher ermöglicht eine erneute Betrachtung der Prozesskinetik anhand der zeitlichen Änderung der Nullscherviskosität eine Analyse dieses Kennwerts unabhängig von Strömungsphänomenen und eine direkte Bezugnahme auf die Materialeigenschaft, die Nullscherviskosität.

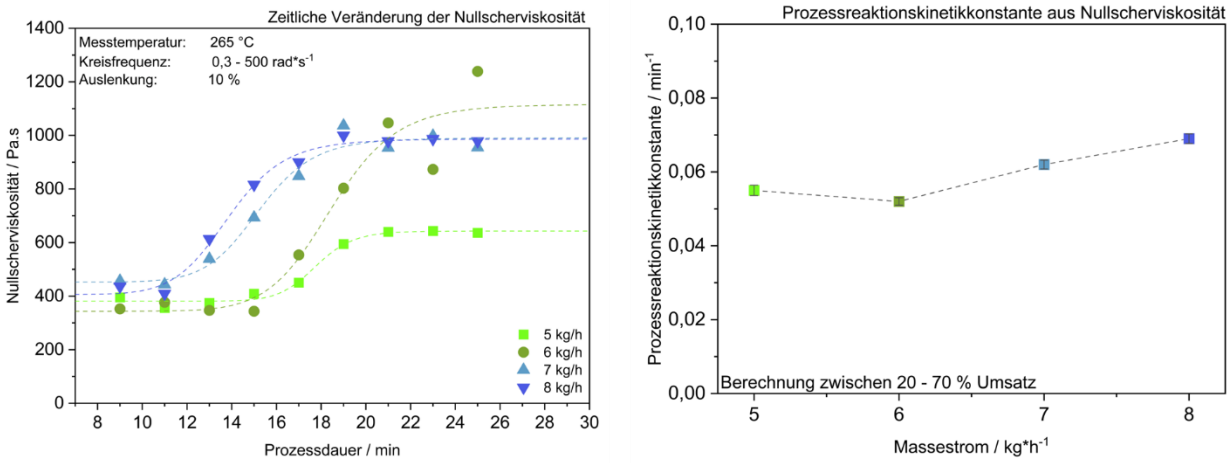


Abbildung 29: Zeitliche Veränderung der Nullscherrviskosität (links); Prozesskinetikkonstante in Abhängigkeit des Massestroms (rechts)

Die aus den sigmoidalen Kurven berechneten Prozesskinetikkonstanten sind in Abbildung 29 (rechts) über den Massestrom und in Tabelle 6 im Vergleich zu den durch die Inline-Messung berechneten Werte gegenübergestellt.

Aus den Prozesskinetikkonstanten k_{Null_visc} (Abbildung 29 (rechts)) geht hervor, dass die Zunahme der Viskosität bei einem Massestrom von 8 kg·h^{-1} am schnellsten abläuft. Jedoch sind die Unterschiede zwischen den untersuchten Massenströmen zu gering, um einen deutlichen Trend zu deuten. Unter Berücksichtigung der absoluten Viskositätsänderung, können folgende Erkenntnisse gezogen werden:

Bei genügend hohem Energieeintrag läuft die Reaktion zwischen rPET und dem KV mit einer Prozesskinetikkonstante von $5{,}9 \pm 0{,}7 * 10^{-2}$ min^{-1} ab. Dieser Kennwert ist sehr von dem gewählten Aufbau, der Schneckengeometrie und den Prozessparametern abhängig. Die Viskosität, welche im Prozessgleichgewicht vorliegt, ist somit primär von der Verweilzeit abhängig, weshalb mit einem Massestrom von 6 kg·h^{-1} die höchste Nullscherviskosität gemessen werden kann.

Wenn der Energieeintrag nicht ausreichend hoch ist, wie bei den Versuchen mit 5 kg·h^{-1} gegeben, verläuft die Reaktion scheinbar ähnlich schnell. Dies liegt jedoch daran, dass das Viskositätsniveau deutlich geringer liegt und das Prozessgleichgewicht somit schneller erreicht wird. Da zur Berechnung der Prozesskinetikkonstanten die Ausgangsviskosität und die Viskosität im Prozessgleichgewicht herangezogen werden, kommt es hier zu einer Überschätzung des Kennwertes. Die Reaktion zwischen rPET und dem KV folgt dem Ringöffnungsmechanismus der Epoxy-Gruppe[16], welche aufgrund der Ringspannung relativ schnell bei geringen Aktivierungsenergien abläuft. Mit steigender Viskosität nimmt jedoch die Beweglichkeit und somit die Transportfähigkeit der Kettensegmente ab, was die Reaktion kinetisch hemmt. Wenn nicht genügen Scherung in das System eingetragen wird, reagieren nicht alle vorhandenen Epoxy-

Gruppen des KVs[62]. Das nur teilweise ausreagierte System kommt jedoch in ein Prozessgleichgewicht, was eine Vollständigkeit der Reaktion vorgibt.

Tabelle 6: Prozesskinetikkonstanten aus der Nullscherviskositäten und der Inline-Rheologie Messung.

	k_{inline_visc} / 10^{-2} min^{-1}	$k_{inline_visc_corr}$ / 10^{-2} min^{-1}	k_{Null_visc} / 10^{-2} min^{-1}
5 kg·h^{-1}	4,1± 0,33	66 ± 0,00	5,5 ± 0,14
6 kg·h^{-1}	4,52 ± 0,15	55 ± 0,00	5,2 ± 0,10
7 kg·h^{-1}	5,25 ± 0,25	56 ± 0,00	6,2 ± 0,12
8 kg·h^{-1}	5,96 ± 0,34	57 ± 0,00	6,9 ± 0,13

Der Unterschied zwischen den ermittelten Kennwerten (Tabelle 6) lässt sich damit erklären, dass während der Inline-Rheologie Messung die Polymerschmelze im scherverdünnenden Fließverhalten vorliegt. Daher überlagert der Massestrom und der damit einhergehende Prozessdruck die Viskositätsänderung. Die Scherrate in der Kapillare liegt bei 8 und 9 s^{-1} (50-57 rad*s^{-1}) und im Einschneckenextruder bei 283 s^{-1}, was deutlich im scherverdünnden Fließverhalten von rPET liegt[23,26,135] . In Abbildung 30 sind die Fließkurven der nach 9, 17 und 25 min gezogenen Proben bei einem Massestrom von 6 kg*h^{-1} aufgetragen. Die Messpunkte können aus Abbildung 27 entnommen werden. Die grünen Markierungen verdeutlichen näherungsweise, wie sich die kritische Kreisfrequenz im Verlauf des Prozesses verändert hat. Es ist erkennbar, dass sich das Newtonsche Plateau, aus dem die Nullscherviskosität abgeleitet werden kann, zu niedrigeren Frequenzen hin verschiebt. Zudem zeigt die Abbildung, dass die Scherrate, bei der die Viskosität während der Inline-Messung ermittelt wird, deutlich im Bereich des scherverdünnenden Fließverhaltens liegt. Der Zusammenhang zwischen der komplexen Viskosität $\eta^*(\omega)$ aus den oszillatorischen Messungen und der Viskosität $\eta(\dot{\gamma})$ aus den Inline-Messungen wird durch die Cox-Merz-Regel (Gleichung (6.9)) beschrieben.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega) \tag{6.9}$$

Der Vergleich zwischen den Inline-Prozesskinetikkonstanten und jener aus den Nullscherviskositäten zeigt, dass die Prozesseinflüsse den Messeffekt überlagern, weshalb eine kinetische Betrachtung inline als nicht zielführend erachtet wird. Eine Verweilzeit und Verteilung

der Verweilzeit hingegen kann aus den Viskositätsdaten abgeleitet werden. Diese Aussage wird dadurch untermauert, dass die Prozesskinetikkonstanten im Gegensatz zur Viskosität im Prozessgleichgewicht nicht mit dem Massestrom gemäß der exponentiellen Abhängigkeit der Verweilzeit ansteigen.

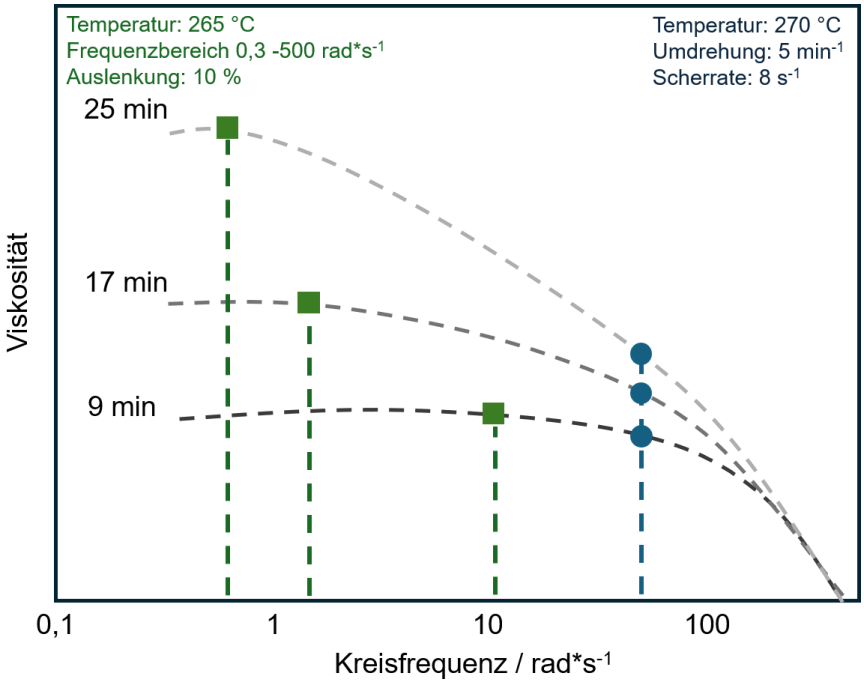


Abbildung 30: Skizzenhafte Darstellung der Fließkurven bei konstantem Massestrom. Die blauen Punkte markieren die Messpunkte für die Inline-Viskositätsmessung. Die grünen Punkte geben die jeweiligen kritischen Kreisfrequenzen an.

Die aufgestellte These, dass scherinduzierende Prozessparameter, insbesondere der gewählte Massestrom, in direkter Proportionalität zur Prozesskinetik steht, kann auf Grundlage der vorliegenden Ergebnisse nicht bestätigt werden. Dies ist auf die gewählte Messmethodik zurückzuführen, welche primär die Verweilzeit im B-Extruder erfasst. Eine belastbare Bestimmung der Prozesskinetik erfordert hingegen eine gezielte Prozessunterbrechung sowie eine positionsabhängige Probeentnahme entlang der Extrusionsschnecke, wie sie in den Arbeiten von Venges et al.[80,81,84] beschrieben wurden. Allerdings ist diese Methodik aufgrund der notwendigen Prozessunterbrechungen äußerst zeitintensiv und bietet nur eine geringe experimentelle Flexibilität. Weshalb in der vorliegenden Arbeit untersucht wurde, ob die Inline-Rheologie eine geeignete Alternative zur etablierten Methodik darstellen kann, um prozessrelevante kinetische Informationen ohne Prozessunterbrechung zu erfassen.

Obwohl aus der Inline-Rheologie keine direkten kinetischen Informationen gewonnen werden können, ist eine zeitliche Veränderung der Viskosität deutlich sichtbar, die auf eine veränderte Polymerarchitektur beziehungsweise ein verändertes Mischungsverhältnis des Blends aus linearen und modifizierten Polymerketten zurückzuführen ist. Zur genaueren Untersuchung der

Veränderung in der Polymerarchitektur in Abhängigkeit des Massestroms werden van Gurp- Palmen-Plots (Abbildung 31) herangezogen[121,122]. Dazu wird der Verlustfaktor über dem komplexen Modul aufgetragen. Beide Kennwerte lassen sich aus dem Speicher- und Verlustmodul berechnen. Dabei ist der Verlustfaktor der Tangens aus dem Quotient von Speicher- und Verlustmodul (siehe auch Gleichung 5.16). Da das viskose Verhalten des Polymers über den Verlustmodul und die elastischen/plastischen über den Speichermodul beschrieben werden, stellt der Verlustfaktor ein Maß für die Schmelzelastizität dar[96,178]. Durch die langkettigen Verzweigungen nehmen die elastischen Eigenschafen des Materials zu, wodurch der Verlustfaktor abnimmt.

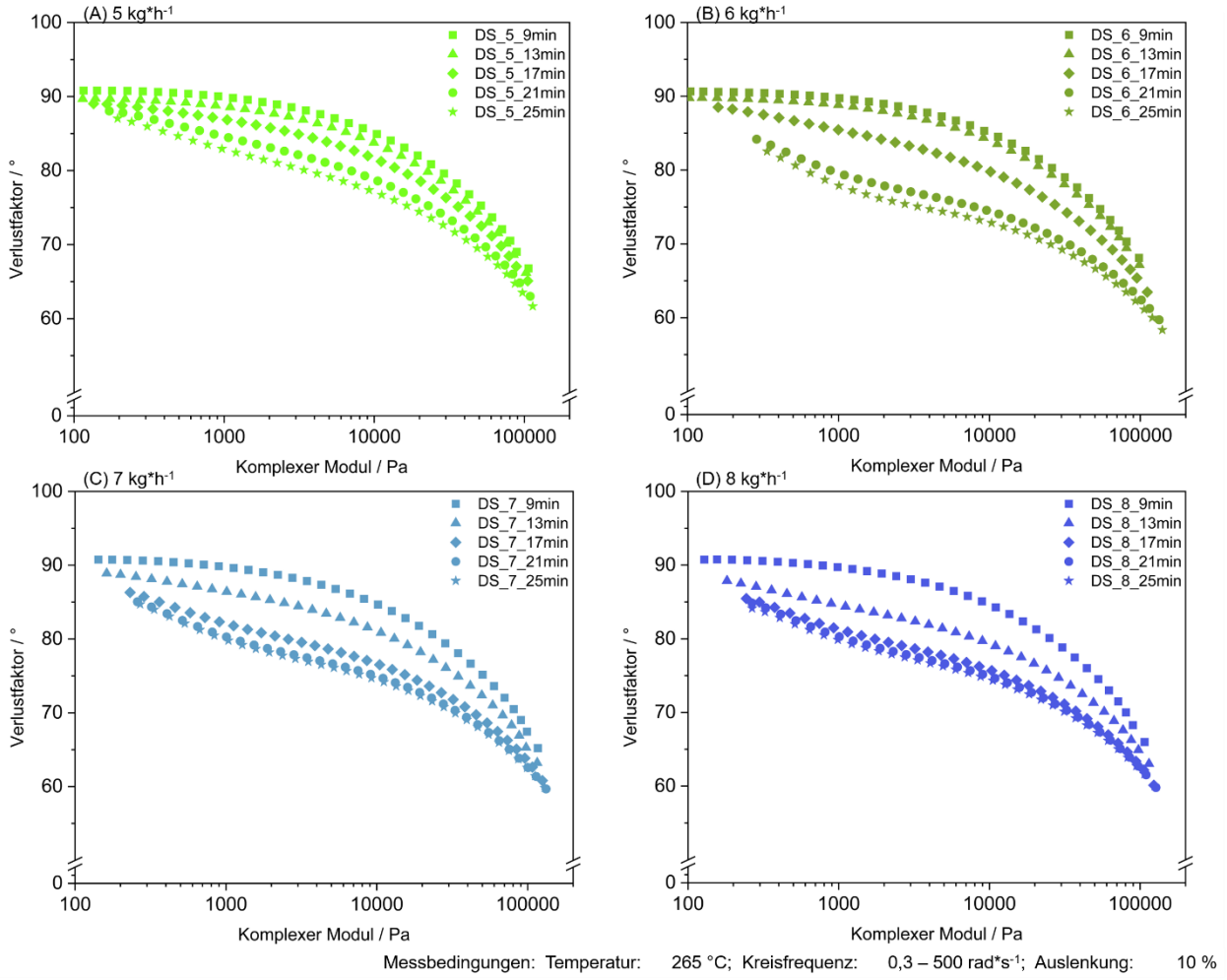


Abbildung 31: Zeitliche Veränderung des Verlustfaktors in Abhängigkeit des Massestroms

Unabhängig des Massestroms zeigen alle nach 9 Minuten gezogenen Proben (DS_x_9min) einen konvexen Kurvenverlauf, welcher typisch für lineare Thermoplasten ist. Mit fortlaufender Prozessdauer nimmt der Verlustfaktor bei geringen Scherraten ab, was einem geringen komplexen Modul entspricht. Dies ist auf die Anwesenheit von Langkettenverzweigungen in der Polymerarchitektur zurückzuführen[122,135]. Mit steigendem Anteil an langkettenverzweigten

Kettensegmenten, bildet sich der typisch konkave Kurvenverlauf aus. Dieser ist durch die Frequenzabhängigkeit des Speicher- ($G' \propto \omega^2$) und Verlustmoduls ($G'' \propto \omega$), sowie auf die Zunahme der Verschlaufungsdichte durch die KV-Modifizierung und der damit verbundenen Zunahme der Elastizität bedingt[26,122,137]. Aus den Kurvenverläufen in Abbildung 31 geht hervor, dass ab einem Massestrom von 6 $kg \cdot h^{-1}$ die eingebrachte Energie ausreicht, um in der zur Verfügung stehenden Zeit, dasselbe Niveau des Reaktionsgleichgewicht zu erreichen. Lediglich die notwendige Prozessdauer zum Erreichen dieses Gleichgewichtswerts variiert mit dem Massestrom.

Eine noch genauere Aufklärung der Polymerarchitektur bieten die Relaxationszeitspektren, welche aus den Speicher- und Verlustmodulen der jeweiligen Messungen berechnet werden können[143,179]. Das Relaxationszeitspektrum reflektiert sowohl die Primär- als auch die Sekundärstruktur des Polymers. Auf molekularer Ebene besteht ein Zusammenhang der Länge der Molekülkette und dem Verzweigungsgrad mit ihrer Flexibilität und der mittleren Relaxationszeit[123,127]. Längere Moleküle mit einem höheren Verzweigungsgrad zeigen eine höhere Steifigkeit und führen zu längeren Relaxationszeiten. Durch das Einbringen von Langkettenverzweigungen in die Polymerarchitektur nimmt der Anteil langsamer Relaxationsmoden zu. Während die Relaxationsmoden der nicht modifizierten Kettensegmente annähernd unverändert bleiben[125,140], weshalb zwei unterschiedliche mittlere Relaxationszeiten im Relaxationszeitspektrum detektierbar sind. In Abbildung 32 sind die Relaxationszeitspektren in Abhängigkeit des Massestroms und der jeweiligen Prozessdauer aufgeführt.

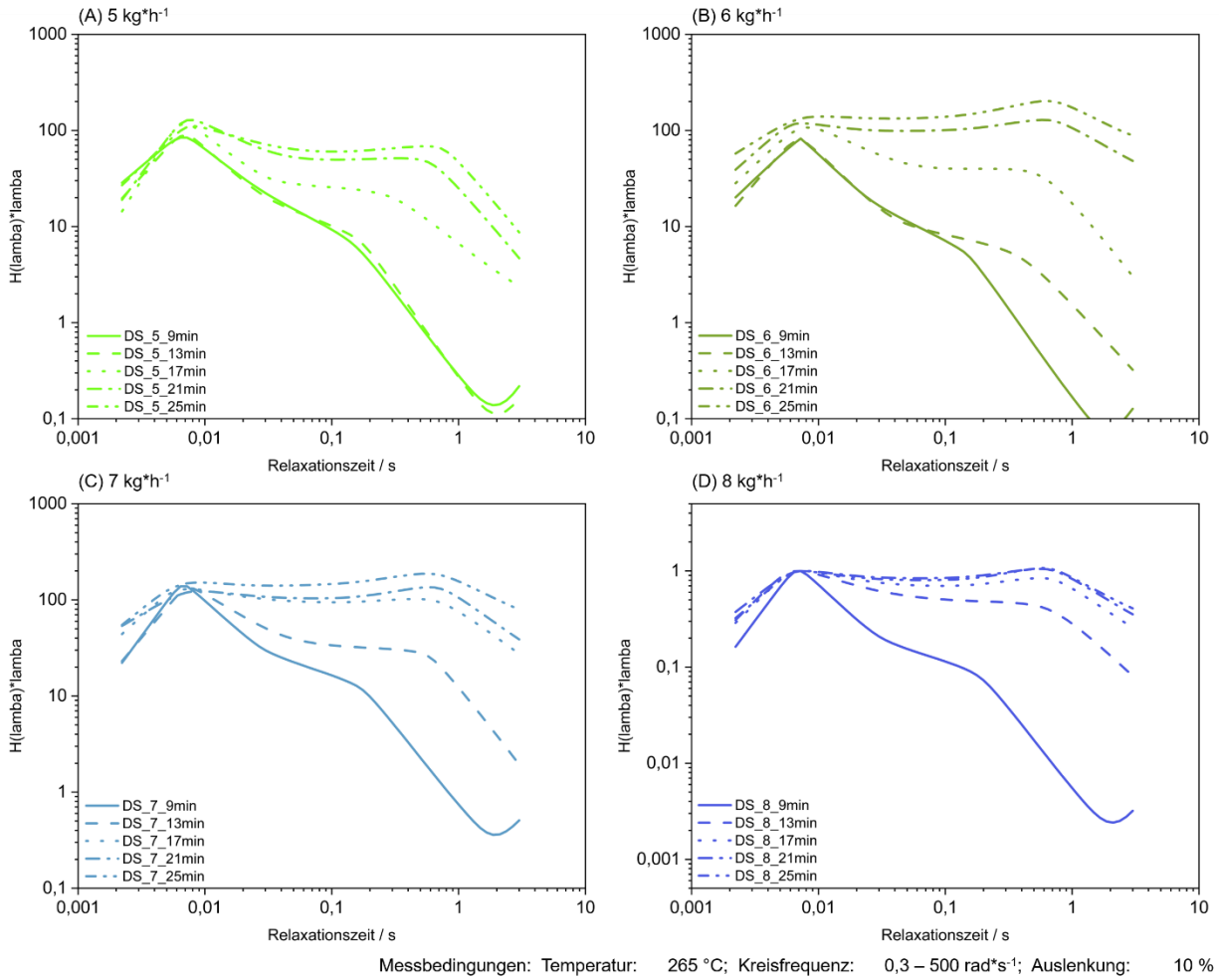


Abbildung 32: Zeitliche Veränderung der Relaxationszeit in Abhängigkeit des Massestroms

Unabhängig vom Massestrom zeigt das Spektrum der nach 9 Minuten genommenen Proben ein Maximum bei 0,06 bis 0,07 s^{-1}, gefolgt von einem deutlichen Abfall. Im Relaxationszeitspektrum weisen lineare Polymere typischerweise, abhängig von der mittleren Molmasse und der Molmassenverteilung, eine Gaußverteilung auf[179]. Die Schulter oberhalb von 0,1 s^{-1} deutet jedoch darauf hin, dass bereits verzweigte Kettensegmente und somit modifiziertes rPET vorliegen[125]. Der Anteil dieser langkettenverzweigten Polymere ist in DS_x_9min jedoch so gering, dass sie als Fließverbesserer wirken[180]. Da weder im FTIR- noch im NMR-Spektrum Banden typischer Abbauprodukte nachweisbar sind, könnte dies die Abnahme der Nullscherviskosität erklären. Mit steigendem Anteil langkettenverzweigten rPET nimmt sowohl die Intensität als auch die Relaxationszeit der Schulter im Spektrum zu. Die Proben im Prozessgleichgewicht zeigen schließlich eine klare bimodale Verteilung.

Die Relaxationszeit τ_{linear} der unmodifizierten Kettensegmente weist keine oder ausschließlich minimale Veränderungen auf. Da ob der gewählten Konzentration des KV nicht alle Polymerketten modifiziert werden, liegt der überwiegende Teil aller Polymerketten nach dem Prozess unverändert

vor. Dadurch liegen die Relaxationszeitspektren in Abbildung 32 bei allen Massenströmen ähnlich vor.

Der zeitliche Anstieg der Relaxationszeit $\tau_{verzweigt}$ folgt dem zuvor anhand der Nullscherviskosität erläutertem Verlauf. Der Einfluss des Massestroms ist im Vergleich der Relaxationszeitspektren der Proben DS_x_17min am deutlichsten sichtbar. Während bei einem Massestrom von 5 kg·h⁻¹ eine Auswertung der $\tau_{verzweigt}$ erstmals gegeben ist, ähneln die Spektren einem Massenstrom von 7 und 8 kg·h⁻¹ bereits dem Spektrum im Prozessgleichgewicht.

Mittels dem von Tian et al.[126] beschriebenen Vorgehen (siehe auch Gleichung (5.19)- (5.25)), kann aus den Relaxationszeiten in Bezug auf die Nullscherviskositäten eine qualitative Aussage über den Anteil an verzweigten Kettensegmenten getroffen werden. Der Verzweigungsindex χ gibt an, wie viele Verzweigungen pro 10^4C-Atome vorhanden sind[131]. In Tabelle 7 ist χ zusammen mit den Relaxationszeiten für die unmodifizierten τ_l und modifizierten τ_v Kettensegmenten sowie den Nullscherviskositäten aufgeführt. Weiter ist $\eta_{0,VL}$ die gemessene Nullscherviskosität, $\eta_{0,L}$ die berechnete Nullscherviskosität des entsprechenden linearen Moleküls und $\eta_{0,V}$ die theoretische Nullscherviskosität des verzweigten Moleküls.

Tabelle 7: Rheologische Kennwerte zur Bestimmung des Verzweigungsgrades in Abhängigkeit des Massestroms.

	τ_l	τ_v	$\eta_{0,L}$	$\eta_{0,VL}$	$\eta_{0,V}$	χ
	s^{-1}	s^{-1}	Pa·s	Pa·s	Pa·s	
5 kg*h^{-1}	0,0067	0,7854	352	643	4028	0,25
6 kg*h^{-1}	0,0067	0,7084	352	1233	3664	0,54
7 kg*h^{-1}	0,0067	0,6833	352	956	4326	0,43
8 kg*h^{-1}	0,0067	0,6783	352	939	3521	0,43

Ausgehend von der zuvor getroffenen Aussage, dass der Verzweigungsindex χ die Anzahl der Verzweigungen pro 10.000 C-Atome angibt, und unter Berücksichtigung der Erkenntnis, dass eine PET-Kette mit einer Molmasse von etwa 77.000 g·mol⁻¹ rund 4.000 C-Atome besitzt, lässt sich der Einfluss des gewählten Massestroms auf die Polymerarchitektur ableiten.

Bei einem Massestrom von 5 kg·h⁻¹ weist eine Polymerkette durchschnittlich 0,12 Langkettenverzweigungen auf. Mit einer Erhöhung des Massestroms auf 6 kg·h⁻¹ steigt dieser Wert auf 0,20 Verzweigungen pro Polymerkette an. Eine weitere Erhöhung des Massestroms führt

hingegen zu einer Abnahme des Verzweigungsgrades. Bei Masseströmen von 7 und 8 kg·h^{-1} beträgt die durchschnittliche Anzahl der Langkettenverzweigungen 0,16 pro Polymerkette. Somit zeigt sich kein linearer Zusammenhang zwischen Massestrom und Verzweigungsgrad, sondern zunächst eine Zunahme des Verzweigungsgrades bis zu einem Massestrom von 6 kg·h^{-1}, gefolgt von einer Abnahme bei höheren Masseströmen.

Die zuvor getroffene Annahme, dass ein Massestrom von 5 kg·h^{-1} nicht ausreichende Energie in das System einbringt, um die chemische Modifikation der rPET-Ketten zu starten, liegt im Wiederspruch mit den neuen Erkenntnissen. Jedoch zeigt sich, dass ab einer bestimmten Viskosität die Diffusion des KV durch den Massestrom zu gering sein muss, um weitere Polymerketten zu verzweigen. Der verwendete KV besitzt eine Funktionalität von neun, womit theoretisch die entsprechende Anzahl an rPET-Molekülen an ein KV binden können. Mit jeder Bindung nimmt jedoch die sterische Hinderung zu, was nachfolgende Reaktionen negativ beeinflusst. Diesem kann mit höherer Scherung bis zu einem gewissen Grad entgegengewirkt werden. Was daraus hervorgeht, dass bei einem Massestrom von 6 kg·h^{-1} durchschnittlich jede fünfte Polymerkette an der Verzweigungsreaktion beteiligt ist, während dies bei einem Massestrom von 5 kg·h^{-1} lediglich auf etwa jede achte Kette zutrifft. Neben der Viskosität stellt auch die verfügbare Prozessdauer eine wesentliche Limitierung der Prozesseffizienz dar. Dies wird insbesondere durch den vergleichbaren Verzweigungsindex bei Masseströmen von 7 und 8 kg·h^{-1} deutlich, der darauf hindeutet, dass eine weitere Erhöhung des Massestroms aufgrund der verkürzten Reaktionszeit nicht zu einer höheren Anzahl an Langkettenverzweigungen führt (vgl Abbildung 28).

Im Folgenden werden die Auswirkungen der Polymerarchitektur auf die Schmelzefestigkeit und die Kristallisationsgeschwindigkeit untersucht. Mit steigendem Verzweigungsgrad sollte die Schmelzefestigkeit signifikant zunehmen[21,181,182], während die Kristallisation durch die Seitenketten gehemmt werden sollte[183,184].

Aus den berechneten rheologischen Masterkurven bei 265 °C (Abbildung 33, links) lässt sich der Einfluss der Polymerarchitektur in Abhängigkeit vom Massestrom nicht eindeutig erkennen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der gewählte Scherratenbereich nicht ausreicht, um das Newtonsche Plateau der Proben vollständig abzubilden. Da bereits im Übergangsbereich die Polymerarchitektur nur einen geringen Einfluss auf das Fließverhalten ausübt, verlaufen die Fließkurven – unter Annahme der Repräsentativität der mit einem Massestrom von 5 kg·h^{-1} hergestellten Probe – nahezu deckungsgleich. Die nach dem Carreau-Winter-Modell berechnete Nullscherviskosität über die Massenströme von 6, 7, und 8 kg*h^{-1} beträgt 550 ± 6 Pa·s bei 265 °C.

Ein Vergleich zum unmodifizierten rPET kann an dieser Stelle nicht vorgenommen werden, da infolge der geringen Viskosität keine Messpunkte ermittelt werden konnten.

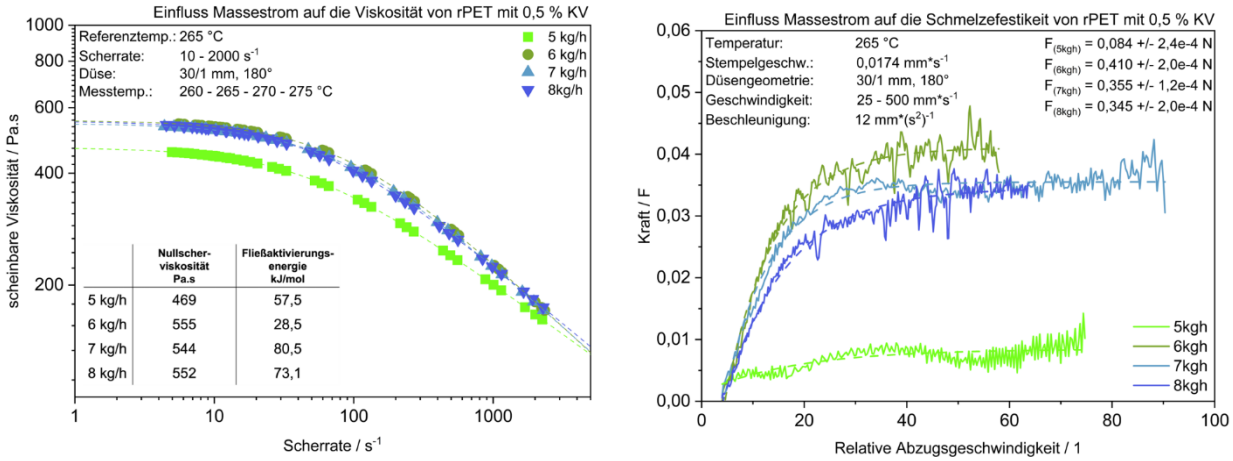


Abbildung 33: Einfluss Massestrom auf die Viskosität (links) gemessen im Kapillarrheometer und die Schmelzefestigkeit (rechts).

Die Schmelzefestigkeit bei 265 °C in Abhängigkeit vom Massestrom ist in Abbildung 33 (rechts) dargestellt. Der Verlauf der Abzugskraft des mit 5 kg·h^{-1} verarbeiteten rPET in Abhängigkeit von der relativen Abzugsgeschwindigkeit ähnelt dem Verhalten unmodifizierter Polyester. Die Schmelze zeigt kaum Widerstand, was in einer geringen Schmelzefestigkeit von 0,0084 N resultiert. Die Ursache für die niedrige Schmelzefestigkeit lässt sich mit dem zuvor berechneten Verzweigungsindex erklären. Die Modifikation mit dem KV resultiert bei den gewählten Prozesseinstellungen in einem niedrigen Verzweigungsgrad, was einer linearen Kettenverlängerung entspricht. Aus diesem Grund verändern sich die elastischen Eigenschaften des Polymersystems kaum.

Bei höheren Massesträmen ist hingegen eine signifikante Zunahme der Schmelzefestigkeit festzustellen. Das Plateau der Abzugskraft folgt demselben Trend wie der Verzweigungsindex. Bei einem Massestrom von 6 kg·h^{-1} wird eine Schmelzefestigkeit von 0,041 N erreicht, während bei 7 bzw. 8 kg·h^{-1} Werte von 0,036 N bzw. 0,035 N gemessen werden. Die bei 7 und 8 kg·h^{-1} modifizierten rPET-Proben weisen vergleichbare Schmelzefestigkeiten sowie einen identischen Verzweigungsindex auf. Odet et al.[185] zeigten, dass sich die Schmelzefestigkeit von PET durch die Zugabe von 0,6 % Joncryl ADR® auf 0,030 N und bei 0,8 % auf 0,070 N steigern lässt. Forsythe et al.[186] modifizierten PET mit 0,4 % PMDA und erzielten dadurch eine Schmelzefestigkeit von 0,04 N. Die in der vorliegenden Arbeit durch Variation des Massestroms erreichten Schmelzefestigkeiten von KV-modifiziertem rPET liegen im erwarteten Bereich bzw. übertreffen diesen geringfügig.

Um das Kristallisationsverhalten der modifizierten rPET-Proben (DS_x_27min) im jeweiligen Prozessgleichgewicht zu untersuchen, werden aus isothermen Thermogrammen, die Kristallisationshalbwertszeit (Abbildung 34 (links) bei 210 °C) und Kristallisationskonstanten (Abbildung 34 (rechts)) bestimmt. Isotherme Kristallisationsversuche bilden zwar das Materialverhalten im Extrusionsprozess nicht ab, jedoch hat sich gezeigt, dass PET bzw. rPET aufgrund der relativ langsamen Kristallisationsgeschwindigkeit[37,154,187] bei nicht-isothermen Kristallisationsversuchen primär von der Abkühlrate und nicht von der Polymerarchitektur beeinflussen lässt[51].

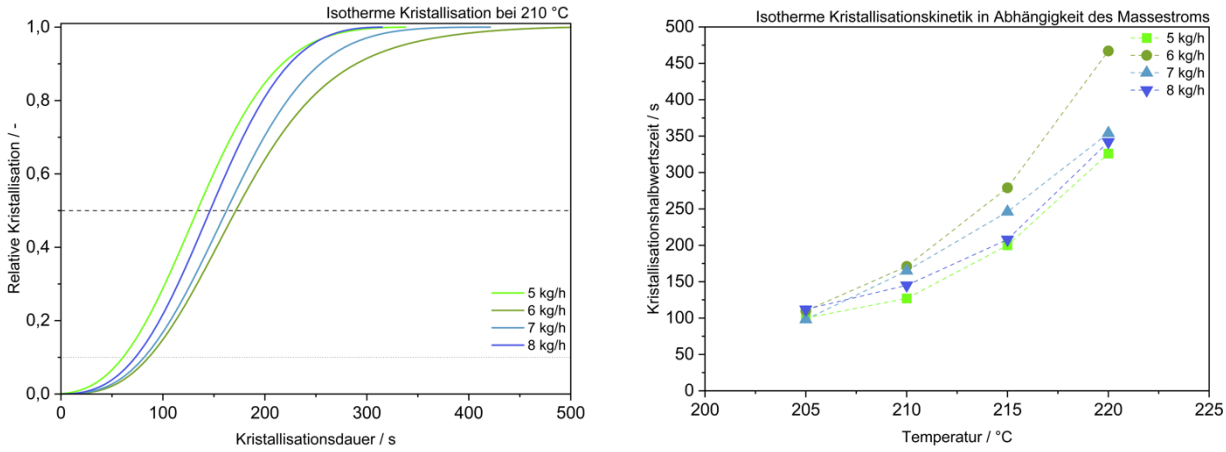


Abbildung 34: Einfluss des gewählten Massestroms auf das isotherme Kristallisationsverhalten: Relative Kristallisation (links), Kristallisationskonstanten (rechts).

Aus Abbildung 34 (links) geht hervor, dass mit steigendem Verzweigungsindex die Nukleation und somit der Beginn der Kristallisation zunehmend verzögert wird. Das rPET, das bei einem Massestrom von 5 $kg \cdot h^{-1}$ prozessiert wurde und mit einem Verzweigungsindex von 0,25 den geringsten Wert aufweist, beginnt bei 210 °C nach 61 s zu kristallisieren. Demgegenüber benötigt das rPET, das bei 6 $kg \cdot h^{-1}$ verarbeitet und mit einem Verzweigungsindex von 0,57 den höchsten Wert aufweist, 87 s bis zum Kristallisationsbeginn. Weiter geht deutlich hervor, dass nicht nur die Nukleation, sondern vor allem die Kristallisationshalbwertzeit mit dem Verzweigungsgrad korreliert. Vergleicht man die Kristallisationshalbwertszeiten der beiden Extremen (5 $kg \cdot h^{-1}$ und 6 $kg \cdot h^{-1}$) beträgt der Unterschied 44 s bei 210 °C. Durch die Verdoppelung des Verzweigungsgrads nimmt die benötigte Zeit der isothermen Kristallisation bei 210 °C um das 1,4-fach zu. Die Kristallisationshalbwertszeit korreliert insbesondere bei höheren Temperaturen deutlich mit dem Verzweigungsgrad der Proben (Abbildung 34 (rechts)). Wie in der Literatur beschrieben[154,183,184,187,188], führt ein höherer Anteil an Langkettenverzweigungen zu einer signifikanten Abnahme der Kristallisationsrate von rPET. Diese längere Kristallisationsdauer liegt an der Kettenbeweglichkeit, die durch eine höhere Verschlaufungsdichte sowie topologischen Fixpunkten (siehe Abbildung 16) begründet ist[152,160]. Dieses Verhalten spiegelt sich deutlich in der

Zunahme der Kristallisationshalbwertszeiten wieder. Für DS_5_27min erhöht sich die Kristallisationshalbwertszeit auf 326 s, während sie für DS_6_27min 467 s beträgt, wodurch sich der Unterschied auf 141 s vergrößert. Die in der Literatur[152,153,158] beschriebene Zunahme der Keimbildungsrate und der damit einhergehende frühere Kristallisationsbeginn kann aus den durchgeführten Versuchen nicht abgeleitet werden. Dies kann aber auch auf die geringere Anzahl an eingebrachten Verzweigungen zurückgeführt werden[37,51]. Die kinetische Hinderung[152,153,159,189] des Kristallwachstums ist hingegen aus der isothermen Kristallisationsversuchen bei 210 °C abzuleiten.

Bei stärkerer Unterkühlung weisen hingegen alle Proben nahezu identische Kristallisationshalbwertszeiten auf (siehe Abbildung 34 (rechts), 205 °C). Dies deutet darauf hin, dass unter diesen Bedingungen die experimentelle Methodik einen deutlich größeren Einfluss auf das Kristallisationsverhalten ausübt als die Materialverhalten selbst.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der gewählte Massestrom einen signifikanten Einfluss auf die Polymerarchitektur bei der Reaktivextrusion und in der Folge auf das Materialverhalten ausübt. Jedoch konnte kein direkter Zusammenhang zwischen den Prozessparametern und der Prozesskinetik nachgewiesen werden. Hypothese 2.1, welche einen direkten Zusammenhang postuliert, kann nicht bestätigt werden.

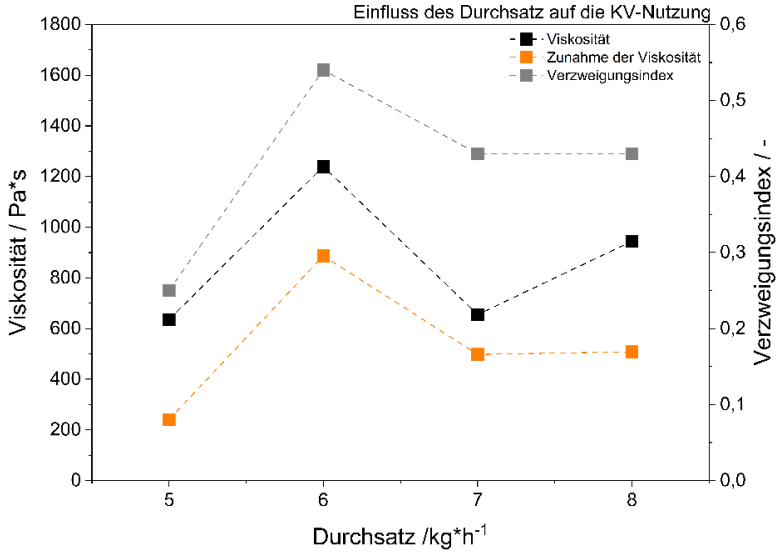


Abbildung 35: Einfluss des Durchsatzes auf die Viskosität und den Verzweigungsindex.

Ebenso konnte die in Hypothese 2.2 postulierte direkte Proportionalität zwischen Massestrom und Viskosität im Prozessgleichgewicht nicht bestätigt werden (vgl. Abbildung 35). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die eingebrachte mechanische Energie mit der Verweilzeit in den jeweiligen Schneckenelementen in Wechselwirkung steht. Zwar steigt mit zunehmendem Massestrom die mittlerer SME, was grundsätzlich reaktionsfördernd wirkt, jedoch verkürzt sich dadurch die

Verweilzeit, wodurch die Reaktionsdauer mitunter erheblich limitiert wird. Eine materialspezifische Anpassung des Massestroms ermöglicht jedoch eine effizientere Nutzung des KVs und somit eine gezieltere Steuerung der Reaktivextrusion. Wie in Abbildung 35 dargestellt, konnte bei einem Durchsatz von 6 $kg*h^{-1}$ die effektivste KV-Nutzung, hinsichtlich Viskositätsänderung, erzielt werden. Sowohl eine Reduktion wie auch eine Erhöhung des Durchsatzes resultiert in einer weniger effektiven KV-Nutzung. Weiter kann der Abbildung entnommen werden, dass die KV-Nutzung bei 7 $kg*h^{-1}$ und 8 $kg*h^{-1}$ annähernd gleich effektiv ist. Sowohl die Zunahme der Viskosität als auch der Verzweigungsindex weisen keinen signifikanten Unterschied auf. Daraus lässt sich ableiten, dass sobald die eingebrachte Energie für das Starten der KV-Reaktion ausreicht, eine Erhöhung des Durchsatzes lediglich die Qualität des modifizierten Materials mindert. Auch kann davon, ausgegangen werden, dass die KV-Reaktion vorwiegend im A-Extruder stattfinden muss, da ansonsten eine höhere Viskosität bei 7 $kg*h^{-1}$ gegenüber 8 $kg*h^{-1}$ gegeben sein müsste, aufgrund der geringfügig längeren Verweilzeit.

Neben dem Massestrom hat die Drehzahl des Doppelschneckenextruder einen signifikanten Einfluss auf die eingebrachte Energie[104,105,108]. Deshalb wird im Folgenden die aufgestellten Thesen erneut mit dem Prozessparameter Drehzahl überprüft.

6.2.3 Einfluss der Drehzahl des Doppelschneckenextruder

Um den Einfluss der Drehzahl des Doppelschneckenextruder auf die Prozesskinetikkonstante zu untersuchen, werden Extrusionsversuche zwischen 118 rpm und 128 rpm mit einer Schrittweite von 2 rpm durchgeführt. Der zu untersuchende Drehzahlbereich ergibt sich aus einer zuvor durchgeführten Parameterstudie mittels Bayes´sche Optimierung, welche starke Veränderungen der Viskosität in diesem Drehzahlbereich erwarten lässt (vgl. Anhang G.).

Der Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit von der gewählten Drehzahl des Doppelschneckenextruder ist in Abbildung 36 (links) über die Prozessdauer dargestellt. Alle Versuche zeigen den charakteristischen sigmoidalen Verlauf der Viskositätsänderung aufgrund der Verweilzeit im B-Extruder. Auf molekularer Ebene lässt sich die Zunahme der Viskosität durch die steigende Anzahl modifizierter Polymerketten erklären. Zu Beginn des Prozesses liegen ausschließlich unmodifizierte Polymerketten vor, da zu diesem Zeitpunkt noch keine Additivierung mit dem KV erfolgt. Mit der Zugabe des KV entstehen langkettige Verzweigungen einzelner Polymerketten, die als hoch- bzw. höher viskose Blendpartner fungieren[131]. Im Verlauf des Prozesses erhöht sich der Anteil dieser modifizierten Polymerketten im Blend kontinuierlich, wodurch die Viskosität bis zum Erreichen eines Plateaus ansteigt. Dieses Plateau markiert das

Prozessgleichgewicht[16,79], das primär durch die Verweilzeit im Extruder bestimmt wird. Es sei darauf hingewiesen, dass das Prozessgleichgewicht nicht zwangsläufig dem chemischen Reaktionsgleichgewicht entspricht, wie in 6.2.2 gezeigt.

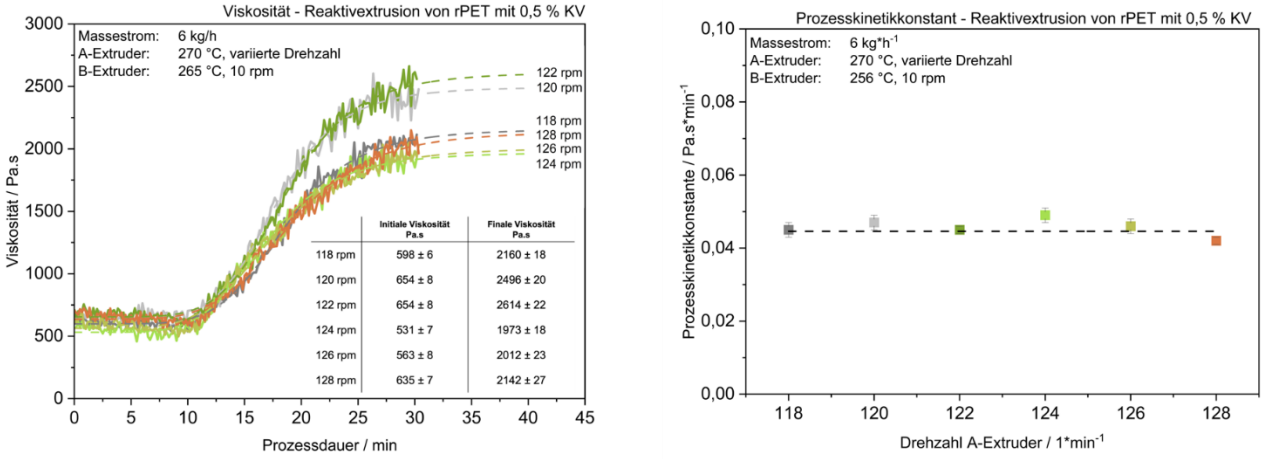


Abbildung 36: Zeitliche Veränderung der Viskosität während der Extrusion bei variierter Drehzahl A-Extruder (links); Prozesskinetikkonstante in Abhängigkeit des Drehzahl A-Extruder (rechts)

Die Auswertung des Viskositätsverlaufs zeigt, dass die Variation der Drehzahl des untersuchten Bereichs keinen signifikanten Einfluss auf die Viskosität des unmodifizierten rPET hat (Abbildung 36 (links)). Die gemessenen Viskositätswerte im untersuchten Scherratenbereich von 118 rpm bis 128 rpm bewegen sich im Bereich von 531 Pa·s bis 654 Pa·s. Diese Schwankungen sind auf die Genauigkeit der Inline-Messung sowie auf prozessbedingte Variationen zurückzuführen (siehe 6.2.1). Unbeabsichtigte Abbaureaktionen oder Umesterungsreaktionen können daher ausgeschlossen bzw. vernachlässigt werden. Aus Abbildung 36 (links) geht zudem hervor, dass die Drehzahl keinen signifikanten Einfluss auf die Verweilzeit im Extruder ausübt, im Gegensatz zur Literatur[104,118]. Der Anstieg der Viskosität setzt nach etwa 10 Minuten ein, unabhängig von der gewählten Drehzahl des A-Extruders. Alle Kurven erreichen nach ungefähr 26 Minuten ein Prozessgleichgewicht. Daraus lässt sich schließen, dass die Viskositätsänderung primär von der Verweilzeit im B-Extruder beeinflusst wird, welche in allen hier verglichenen Experimenten aufgrund identischer Prozessparameter konstant bleibt.

Das Viskositätsplateau vor der Zugabe des KV kann als Ausgangszustand ohne jeglichen Umsatz betrachtet werden, während die Viskosität im Prozessgleichgewicht als Endzustand bei vollständigem Umsatz angenommen wird[62,66,79]. Die Reaktion im Extruder lässt sich aufgrund der Konzentrationsunterschiede zwischen rPET und KV als pseudo-erster Ordnung beschreiben. Hierbei wird ein Modell eines idealen Pfropfenströmungsreaktors verwendet, das annimmt, dass alle Polymerteilchen dieselbe Verweilzeit aufweisen. Dadurch entspricht die lokale Reaktionsrate an jeder Position im Extruder der durchschnittlichen Reaktionsrate[83]. Die Veränderung der

Viskosität dient folglich als Maß für den Fortschritt der Reaktion[16,78,100]. Mit einem Avrami-Modell kann die Prozesskinetikkonstante in Abhängigkeit von der Drehzahl bestimmt werden[79]. Der Zusammenhang zwischen der berechneten Prozesskinetikkonstante und der gewählten Drehzahl ist in Abbildung 36 (rechts) dargestellt. Die berechneten Werte variieren in Abhängigkeit von der Drehzahl lediglich minimal und liegen alle bei $0{,}045 \pm 0{,}002\ min^{-1}$. Wie aus der vorherigen Messreihe bei variiertem Durchsatz gezeigt wurde, hat die Verweilzeit im B-Extruder einen signifikanten Einfluss auf die Prozesskinetikkonstante. Wenn die Prozessdauer ausreichend lang ist, um das Reaktionsgleichgewicht zu erreichen, hängt die Zunahme der Viskosität an der Düse fast ausschließlich von der Verweilzeit und somit vom Durchsatz ab. Eine relative Betrachtung der Viskositätszunahme, unter Berücksichtigung der Verweilzeit, ergibt einen Mittelwert über alle Versuche von $0{,}56 \pm 0{,}02\ min^{-1}$. Dieser Wert entspricht dem gefundenen Wert bei einem Durchsatz von 6 $kg*h^{-1}$ in der vorherigen Messreihe (siehe Tabelle 6). Da eine detaillierte Analyse der relativen Prozesskinetikkonstanten keinen signifikanten Erkenntnisgewinn liefert, wird an dieser Stelle lediglich der berechnete Wert angegeben. Innerhalb des betrachteten Bereichs lässt sich kein signifikanter Einfluss der Drehzahl des A-Extruder auf die Prozesskinetikkonstante nachweisen. Die verwendete Methodik erweist sich als nicht geeignet, um die Prozesskinetik inline zu erfassen; folglich kann die aufgestellte Hypothese 2.1 mit den vorliegenden Messdaten nicht bestätigt werden.

Jedoch ist ein signifikanter Unterschied der Viskositäten im Prozessgleichgewicht in Abhängigkeit der Drehzahl des A-Extruder gegeben. Die höchste Viskosität von 2614 Pa·s wird bei einer Drehzahl von 122 rpm erzielt. Sowohl die Erhöhung als auch Reduktion der Drehzahl resultiert zu einer Abnahme der Viskosität im Prozessgleichgewicht. Während zu niedrigeren Drehzahlen eine stetige Abnahme der Viskosität mit der Drehzahl gefunden wird, nimmt die Viskosität nach einem starken Abfall bei 124 rpm wieder stetig mit der Drehzahl des A-Extruder zu. Die Abnahme der Viskosität im Prozessgleichgewicht bei geringeren Drehzahlen kann auf eine geringere, eingebrachte Energie (siehe Abbildung 37) zurückgeführt werden. Hingegen kann es bei zu hohen Drehzahlen zu Abbauprozessen oder zum Temperaturanstieg der Polymerschmelze kommen, wodurch die Viskosität fällt und dadurch auch der weitere Energieeintrag in die Schmelze[190–192]. Weder können Abbauprodukte in NMR- und FTIR-Messungen (siehe Anhang D. 2) nachgewiesen werden, noch ist ein Temperaturanstieg (siehe Tabelle 8) während der Extrusion verzeichnet. Tuna et al.[119] erklärten dieses Phänomen mit der Verweilzeit in den einzelnen Schneckenelementen, welche mit der Drehzahl abnimmt, wodurch zu wenig Zeit für die KV-Reaktion gegeben ist.

Tabelle 8: Übersicht über die Temperaturen der Polymerschmelzen in Abhängigkeit der A-Extruder Drehzahl.

Drehzahlen / rpm	$T_{A\text{-}Extruder}$ / °C	$T_{B\text{-}Extruder}$ / °C
118 / 10	280	258
120 / 10	280	258
122 / 10	281	259
124 / 10	280	259
126 /10	280	258
128 /10	281	258

Um die Unterschiede der Viskositäten im Prozessgleichgewicht genauer zu betrachten, wird die eingebrachte SME herangezogen. Da wie im vorherigen Kapitel angeführt, die notwendigen Messdaten sowie Gerätekonstanten nicht gegeben sind, wird im Folgenden auf den spezifischen Strom eingegangen. Dieser ist wie Gleichung (6.6) anführt, direkt proportional zur SME und lässt somit vergleichbare Rückschlüsse ziehen. Der Verlauf des spezifischen Stroms in Abhängigkeit der gewählten Drehzahl ist in Abbildung 37 (links) über die Prozessdauer für beide Extruder aufgetragen. Die Verteilung im Prozessgleichgewicht wird als Box-Plot in Abbildung 37 (rechts) dargestellt.

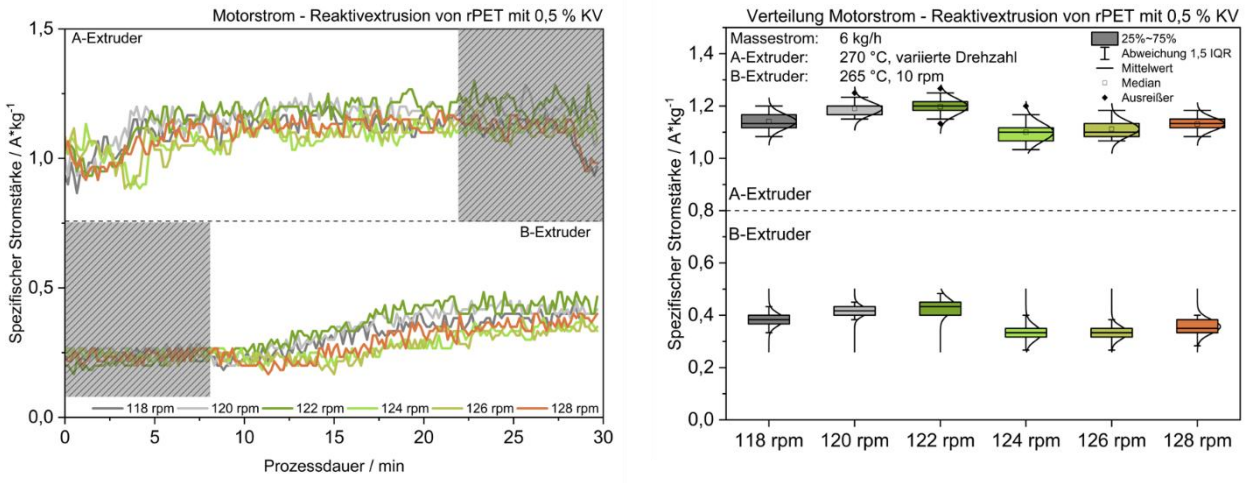


Abbildung 37: Zeitliche Veränderung der spezifischen mechanische Energie im A- und B-Extruder während des Prozesses (links); Verteilung des Motorstroms im A- und B-Extruders im Prozessgleichgewicht (rechts).

Bei einer Drehzahl des A-Extruder zwischen 118 rpm und 122 rpm steigt der spezifische Strom kontinuierlich an, bis ein Prozessgleichgewicht erreicht wird. Dieser Anstieg ist auf die Zunahme der Viskosität zurückzuführen. Zudem nimmt der spezifische Strom in diesem Drehzahlbereich

mit steigender Drehzahl zu, was bei konstantem Massenstrom zu erwarten ist, da die Drehzahl proportional in die SME und somit in den spezifischen Strom eingeht (siehe auch Gleichung (6.5) und Gleichung (6.7))[104,106,193].

Im Gegensatz dazu startet der Prozess bei Drehzahlen im A-Extruder zwischen 124 rpm und 128 rpm mit leicht höheren Stromstärke-Werten, die jedoch nach der Zugabe des KV signifikant abfallen. Anschließend steigt der spezifische Strom teils sprunghaft an, bevor er dem erwarteten Trend folgt[104,105,108]. Jedoch bleibt die eingebrachte Energie bei allen Versuchen mit Drehzahlen größer 122 rpm unter jener der Versuche mit geringeren Drehzahlen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass mit steigender Drehzahl die einwirkende Scherrate zunimmt, wodurch die Viskosität lokal aufgrund scherverdünnender Effekte abnimmt (vgl. Abbildung 30). Dies führt wiederum zu einem Rückgang des Drehmoments[104]. Zudem reduziert eine höhere Drehzahl die Verweilzeit in den einzelnen Schneckenelementen, vorausgesetzt, diese sind nicht vollständig gefüllt[104,109]. Durch die verkürzte Verweilzeit hat die Polymerschmelze weniger Zeit für die Reaktion des KVs. Dies bedingt ein niedrigeres Viskositätsniveau im Prozessgleichgewicht, da die Reaktionen nicht vollständig ablaufen können.

Mit höheren Drehzahlen wird zwar die Verweilzeit reduziert[104,109], gleichzeitig jedoch die Durchmischung und die eingebrachte Energie in das System erhöht[106,190]. Für das vollständige Ablaufen der chemischen Reaktion zwischen rPET und KV sind jedoch beide Faktoren erforderlich: Es muss sowohl ausreichend Zeit für die Reaktion vorhanden sein als auch die notwendige Aktivierungsenergie und Diffusion sichergestellt werden. Insbesondere die Diffusion spielt bei hochviskosen Systemen eine dominante Rolle.[16] Es konnte gezeigt werden, dass die Viskosität im Prozessgleichgewicht von 2160 Pa·s auf 2640 Pa·s ansteigt, wenn die Drehzahl von 118 rpm auf 122 rpm erhöht wird. Dieser Anstieg lässt sich durch die Zunahme der eingebrachten Energie erklären. Die Abnahme der Viskosität bei 124 rpm hingegen kann auf die reduzierte Verweilzeit zurückgeführt werden. Der anschließende erneute Anstieg der Viskosität mit weiterer Erhöhung der Drehzahl kann durch die verstärkte Diffusion begründet werden, die in einem Wechselspiel mit der Verweilzeit steht.

Um die Unterschiede in der Viskosität im Prozessgleichgewicht in Abhängigkeit der Drehzahl um A-Extruder genauer zu analysieren, wird die zeitliche Veränderung der Polymerarchitektur durch scherrheologische Messungen unter oszillierender Belastung untersucht. Dabei werden Fließkurven bei einer Temperatur von 265 °C und einer Belastung von 10 % aufgezeichnet. In Abbildung 38 sind die Fließkurven entsprechend den verschiedenen Drehzahlen dargestellt.

Zur besseren Zuordnung folgt die Probenbezeichnung nachstehender Logik: *DZ_x_ymin*, wobei DZ für Durchsatz, x die jeweilige Drehzahl in rpm und y die Zeit in Minuten ab der kontinuierlichen Zugabe des KV wiedergibt. Die Probe DZ_118_9min wird somit 9 Minuten nach Beginn der KV-Zugabe bei einer Drehzahl des A-Extruders von 118 rpm genommen.

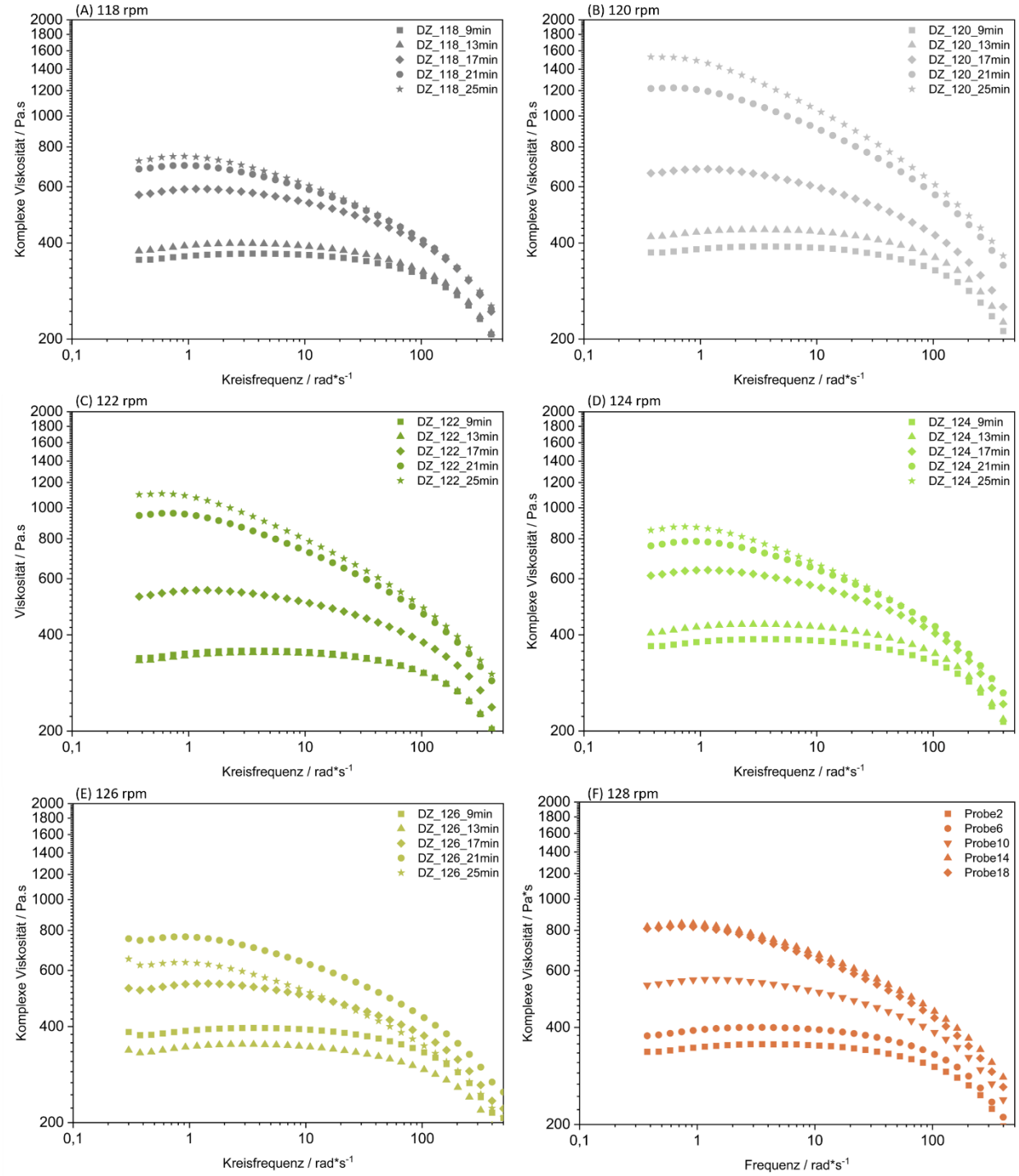


Abbildung 38: Zeitliche Veränderung der Fließeigenschaften in Abhängigkeit der Drehzahl des Doppelschneckenextruders.

In Tabelle 9 sind die kritischen Relaxationszeiten in Abhängigkeit von der Drehzahl des A-Extruder aufgeführt. Die kritische Relaxationszeit entspricht dem Kehrwert jener Kreisfrequenz,

die den Newtonschen Bereich begrenzt. Unterhalb dieser kritischen Relaxationszeit ist die Viskosität unabhängig von der Scherrate. Der Übergangsparameter beschreibt die Krümmung der Fließkurve oberhalb der kritischen Relaxationszeit. Je ausgeprägter der Übergang zum scherverdünnenden Verhalten ist, desto größer ist der Übergangsparameter. Für die in Abbildung 38 dargestellten Fließkurven sind die zugehörigen Übergangsparameter Tabelle 10 angegeben.

Unabhängig von der Drehzahl des Doppelschneckenextruder zeigen sowohl alle Proben nach 9 bzw. 13 Minuten das für lineare Thermoplaste typische Fließverhalten[22,26,135]. Die Fließkurven dieser Proben weisen einen ausgeprägten Newtonschen Bereich und anschließend ein stark scherverdünnendes Verhalten auf (vgl. Abbildung 18). Es konnte kein signifikanter Unterschied in der Lage der Nullscherviskosität festgestellt werden. Dies bestätigt die Annahme aus der Inline-Messung, dass die gewählte Drehzahl des A-Extruder keinen Einfluss auf eine Schädigung des verwendeten rPETs hat.

Tabelle 9: Zeitliche Veränderung der kritischen Relaxationszeit in Abhängigkeit der Drehzahl.

	118 rpm s	120 rpm s	122 rpm s	124 rpm s	126 rpm s	128 rpm s
9 min	0,0034	0,0036	0,0037	0,0034	0,0058	0,0045
13 min	0,0029	0,0035	0,0036	0,0037	0,0058	0,0059
17 min	0,0047	0,0069	0,00487	0,0044	0,0449	0,0062
21 min	0,0091	0,0247	0,0464	0,0164	0,0108	0,0124
25 min	0,0141	0,1150	0,1110	0,0208	0,0227	0,0484

Im Gegensatz dazu zeigen die Proben nach 17 Minuten (siehe Abbildung 38) erste Anzeichen struktureller Veränderungen in der Polymerarchitektur. Zum einen ist ein signifikanter Anstieg der Nullscherviskosität erkennbar, was auf das Vorhandensein von Langkettenverzweigungen hindeutet[22,62,134,139]. Weiterhin lässt sich aus den Fließkurvendaten entnehmen, dass mit fortschreitender Prozessdauer die kritische Relaxationszeit in allen Messreihen zunimmt. Diese Zunahme korreliert mit der Erhöhung der Verschlaufungsdichte, die aus der Anwesenheit verzweigter Polymere resultiert. Infolgedessen ist der Newtonsche Bereich nur schwach beziehungsweise nicht signifikant ausgeprägt. Gleichzeitig nimmt der Übergangsparameter deutlich ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass unterschiedliche Kettenarchitekturen erst bei

jeweils unterschiedlichen Scherraten in ein freies Fließen übergehen. Beides sind typischen Fließeigenschaften von verzweigten Polymeren[103,123].

Tabelle 10: Zeitliche Veränderung des Übergangsparameters in Abhängigkeit der Drehzahl.

	118 rpm	120 rpm	122 rpm	124 rpm	126 rpm	128 rpm
9 min	1,27	1,21	1,30	1,30	1,40	1,35
13 min	1,1	1,17	1,34	1,23	1,27	1,29
17 min	0,72	0,64	0,73	0,76	0,74	0,71
21 min	0,60	0,54	0,56	0,60	0,58	0,62
25 min	0,61	0,52	0,58	0,56	0,62	0,66

Unabhängig von der Drehzahl des A-Extruder liegen die berechneten Nullscherviskositäten der ersten 17 Minuten nach Beginn der KV-Zugabe annähernd auf gleichem Niveau. Wie bereits aus den Inline-Rheologie Messungen hervorgegangen ist, spielt die Drehzahl des A-Extruder nur eine untergeordnete Rolle für die Prozessreaktionskinetik. Die Reaktion verläuft in allen Versuchen mit vergleichbarer Geschwindigkeit, wodurch nach derselben Prozessdauer eine ähnliche Nullscherviskosität resultieren müsste. Mit fortlaufender Prozessdauer ergeben sich jedoch signifikante Unterschiede in der Lage der Nullscherviskosität in Abhängigkeit der Drehzahl des A-Extruder. Während sich die Nullscherviskositäten der Versuchsreihen bei 118 rpm sowie alle oberhalb von 124 rpm bei 800 Pa·s im Prozessgleichgewicht befinden, steigen die Nullscherviskositäten bei den Versuchen 120 rpm und 122 rpm auf 1741 Pa·s bzw 1147 Pa·s weiter an. In Tabelle 11 sind die berechneten Nullscherviskositäten vergleichend gegenübergestellt.

Aus den Inline-Rheologie Messungen geht hervor, dass alle Prozesse das jeweilige Prozessgleichgewicht erreicht haben (siehe Abbildung 36). Daraus kann geschlossen werden, dass das jeweilige Prozessoptimum erreicht wurde. Das niedrigere Niveau der Nullscherviskosität bei 118 rpm lässt sich darauf zurückführen, dass die geringere Drehzahl zu keiner ausreichenden Durchmischung geführt hat[16,66,102].

Wie zuvor in den Mikro-Compounder Experimenten gezeigt, bleibt die Reaktion je nach Schneckendrehzahl, auf einer anderen Reaktionsstufe stehen. Dies führte dazu, dass der KV weniger effizient genutzt wurde. Mit jeder geöffneten Epoxidgruppe nimmt die Kettenbeweglichkeit teils signifikant ab, wodurch die Viskosität ansteigt[62,120]. Dies führt dazu, dass die verbleibenden Epoxidgruppen durch die gebundenen Polymerketten sterisch gehindert

werden. Folglich muss der benötigte Energieeintrag mit jeder gebundenen Polymerkette zunehmen, um weitere Reaktionen zu ermöglichen. Aus der vorherigen Betrachtung der spezifischen Stromstärke bzw. SME wird ersichtlich, dass ab einer Drehzahl von 124 rpm im A-Extruder die eingebrachte SME geringer ist als bei 120 rpm bzw. 122 rpm. Es ist anzunehmen, dass die eingebrachte Energie nicht ausreicht, um weitere Polymerketten an den KV zu binden. Mittels FT-IR- und NMR-Messungen konnten noch vorhandene Epoxid-Gruppen nachgewiesen werden, um diese Aussage zu stützen. Jedoch war die Auflösung beider Messsysteme zu gering, um eine quantitative Aussage treffen zu können (siehe Anhang D. 2).

In beiden Fällen – bei den Versuchen oberhalb von 124 rpm sowie bei 118 rpm – sollte die Polymerarchitektur somit weniger Verzweigungen aufweisen. Aus den Fließkurven und den daraus abgeleiteten kritischen Relaxationszeiten (siehe Tabelle 9) der jeweils im Gleichgewicht befindlichen Prozesse lassen sich erste Hinweise auf Unterschiede in der Polymerarchitektur ableiten. Zur genaueren Bestimmung der Polymerarchitektur werden Relaxationszeitspektren herangezogen.

Tabelle 11: Zeitliche Veränderung der Nullscherviskosität in Abhängigkeit der Drehzahl des Doppelschneckenextruder.

	118 rpm / Pa·s	120 rpm / Pa·s	122 rpm / Pa·s	124 rpm / Pa·s	126 rpm / Pa·s	128 rpm / Pa·s
9 Minuten	371 ± 7	384 ± 2	354 ± 1	382 ± 9	383 ± 8	350 ± 0
13 Minuten	394 ± 11	437 ± 17	361 ± 14	410 ± 24	338 ± 8	381 ± 9
17 Minuten	593 ± 15	710 ± 62	537 ± 12	642 ± 0	558 ± 16	557 ± 8
21 Minuten	713 ± 12	1412 ± 40	948 ± 59	763 ± 62	744 ± 30	896 ± 6
25 Minuten	779 ± 22	1741 ± 43	1147 ± 59	837 ± 62	665 ± 51	883 ± 1

Die zeitliche Entwicklung der Nullscherviskosität in Abhängigkeit der Drehzahl des A-Extruder ist in Abbildung 39 (links) über die Prozessdauer dargestellt. Der Verlauf zeigt, dass die Viskosität bei höheren Drehzahlen (>124 rpm) bereits nach 13 Minuten zu steigen beginnt, was auf die leicht verkürzte Verweilzeit im A-Extruder zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz dazu tritt der Viskositätsanstieg bei geringeren Drehzahlen erst nach 15 Minuten ein.

Ein signifikanter Unterschied zeigt sich nach 21 Minuten Prozessdauer. Während bei den höheren Drehzahlen das Prozessgleichgewicht bereits erreicht ist, steigt die Viskosität bei den niedrigeren

Drehzahlen weiter an. Besonders auffällig ist der gemächliche Anstieg der Viskosität bei 118 rpm im Vergleich zur deutlicheren Zunahme bei 120 rpm und 122 rpm. Dies könnte darauf hindeuten, dass bei 118 rpm nicht ausreichend Energie in das Polymersystem eingebracht wurde, wodurch der KV weniger effizient genutzt wurde und die Reaktion unvollständig blieb (vgl. 6.1). Ein unerwartet signifikanter Abfall der Viskosität in der nach 23 Minuten gezogenen Proben konnte weder durch die Inline-Rheologiedaten noch durch die Prozessdaten erklärt werden. Aufgrund mehrfacher Messungen kann jedoch ein Messfehler ausgeschlossen werden.

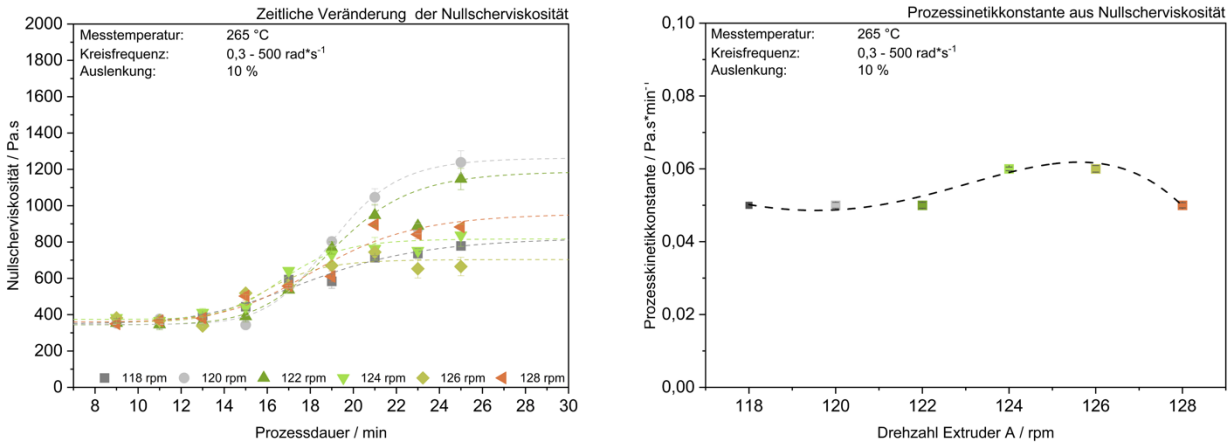


Abbildung 39: Zeitliche Veränderung der Nullscherviskosität in Abhängigkeit der Drehzahl des A-Extruders (links); Prozesskinetikkonstante berechnet aus Nullscherviskosität über die Drehzahl A-Extruder (rechts).

In Abbildung 39 (rechts) sind die aus den sigmoidalen Verläufen der Nullscherviskosität berechneten Prozesskinetikkonstanten dargestellt. Unabhängig der Drehzahl des A-Extruder schwankt die Prozesskinetikkonstante im untersuchten Bereich um den Mittelwert von 0,05 ± 0,005 min^{-1} und ist somit mit dem Wert der vorherigen Versuchsreihe vergleichbar. Auch ohne die Überlagerung der Effekte des Massenstroms und der damit verbundenen Verweilzeit, die die Betrachtung der Prozesskinetikkonstanten in der Inline-Messung dominieren, wird kein signifikanter Unterschied deutlich.

Jedoch führt der vergleichsweise geringer Drehzahlunterschied von 6 rpm im A-Extruder zu einer Differenz von mehr als 1000 Pa·s in der Nullscherviskosität im Prozessgleichgewicht. Die geringere Drehzahl des Doppelschneckenextruder ermöglicht eine effektivere Nutzung der zugegebenen KV-Menge, wodurch eine ausgeprägtere verzweigte Polymerarchitektur entsteht, die die Produktviskosität und letztlich die Materialeigenschaften maßgeblich beeinflusst.

Weiter zeigt Abbildung 39 (rechts), dass die Versuche mit 118 rpm, 120 rpm und 128 rpm eine Prozesskinetikkonstanten von etwa 0,05 min^{-1} aufweisen, obwohl die Viskositäten im Prozessgleichgewicht mit 783 Pa·s, 1703 Pa·s und 837 Pa·s signifikant unterschiedlich sind. Dies kann darauf hindeuten, dass in allen Fällen das chemische Gleichgewicht innerhalb der

Prozessdauer nicht erreicht wurde. Bei 118 rpm könnte dies auf eine unzureichende Energieeinbringung zurückzuführen sein, während bei 128 rpm die vergleichsweise kurze Verweilzeit die entscheidende Rolle spielt.

Zur Aufklärung der Polymerarchitektur in Abhängigkeit der Drehzahl des A-Extruder werden Relaxationszeitspektren (Abbildung 40) herangezogen. Diese sind aus den bereits diskutierten Fließkurven berechnet und bieten die Möglichkeit eine fundierte Aussage über den Verzweigungsgrad zu geben[125,143]. Zur besseren Übersicht sind die Relaxationszeitspektren der DZ_x_9min und DZ_X_13min nicht mit aufgeführt, da diese keinen Mehrwert für die Strukturaufklärung bieten. Aus den Fließkurven beider Proben (Abbildung 38) geht hervor, dass kein bis kaum KV modifiziertes Polymer vorhanden sein kann.

Alle Relaxationszeitspektren zeigen eine bimodale Verteilung, die zwangsläufig auf die beiden vorhandenen Polymerarchitekturen (linear und verzweigt) zurückzuführen sind[125]. Das Maximum bei etwa 0,07 s repräsentiert die mittlere Relaxationszeit der unmodifizierten und überwiegend linearen rPET-Ketten. Weder die gewählte Drehzahl noch die Prozessdauer haben einen Einfluss auf die Position oder die Intensität dieses Maximums. Da die Modifikation mit dem KV nur wenige einzelne Polymerketten betrifft, kann das Polymersystem als Blend betrachtet werden[131], das aus KV-modifizierten und unmodifizierten, überwiegend linearen Polymerketten besteht. Im Gegensatz dazu verschiebt sich die Verteilung mit zunehmender Prozessdauer hin zu längeren Relaxationszeiten. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass die Relaxationszeit einer einzelnen Polymerkette von ihrer chemischen Umgebung beeinflusst wird. In Anwesenheit eines verzweigten Systems erhöht sich die Relaxationszeit eines linearen Polymers leicht, da die reduzierte Beweglichkeit die molekulare Dynamik hemmt[123,125,127,140].

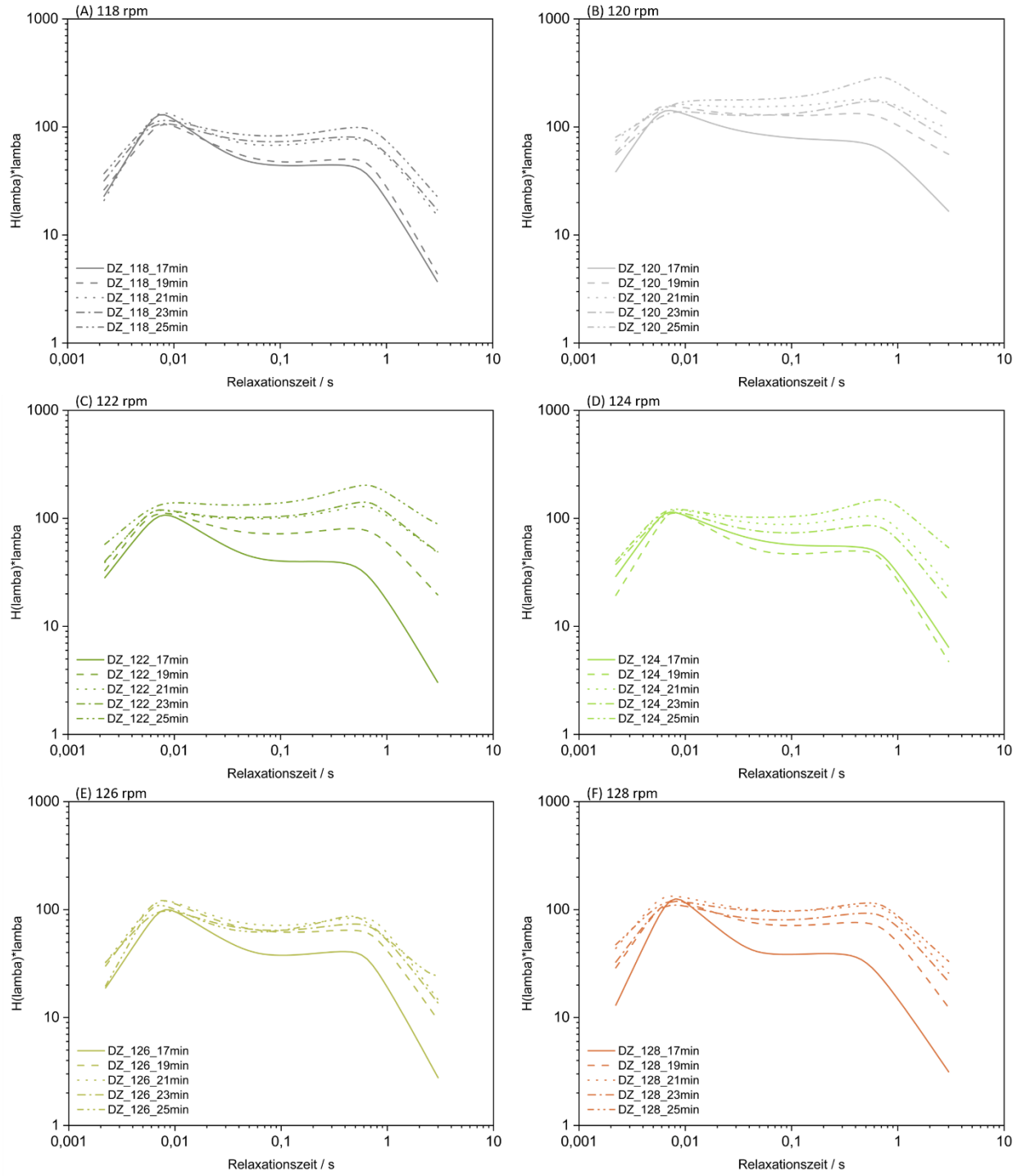


Abbildung 40: Zeitliche Veränderung der Relaxationszeit in Abhängigkeit der Drehzahl des Doppelschneckenextruders.

Um die Effektivität des KV in Abhängigkeit der Drehzahl zu bewerten, ist insbesondere die Relaxationszeit der modifizierten Polymerketten entscheidend. Wie aus allen Relaxationszeitspektren ersichtlich, liegt die Intensität der modifizierten Polymerketten in den nach 17 Minuten gezogenen Proben auf einem ähnlichen Niveau und deutlich unterhalb jener der linearen Polymerketten. Das Fließverhalten dieser Proben wird daher überwiegend von den unmodifizierten Polymerketten bestimmt, was erklärt, warum lediglich minimale Unterschiede in der Viskosität bei einer Variation der Drehzahl beobachtet werden.

Mit zunehmender Prozessdauer steigt jedoch der Anteil der modifizierten Polymerketten im Blend. Dies führt zu einer Erhöhung der Intensität der Relaxationszeit der verzweigten Systeme, da diese durch die wachsende Anzahl an modifizierten Ketten zunehmend das rheologische Verhalten beeinflussen. Die Intensität der Relaxationszeit bei 120 rpm und 122 rpm steigt, wie aus den Spektren ersichtlich, auf das 3- bzw. 2-fache der Intensität der dazugehörigen unmodifizierten Polymerketten an. Weiter ist zu erkennen, dass der Anstieg nicht stetig, sondern sprunghaft erfolgt. Hingegen erreicht die Intensität der langkettenverzweigten Polymerketten bei höheren Drehzahlen lediglich das gleiche Niveau wie die unmodifizierten Polymerketten. Das könnte erklären, weshalb sich die Viskosität des modifizierten rPET auf einem vergleichbaren Niveau wie die Viskosität des Ausgangsmaterials von 670 Pa·s befindet.

Aus dem Verhältnis der Nullscherviskositäten und den Maxima der jeweiligen Relaxationszeiten kann der Verzweigungsindex berechnet werden, der als Maß für die Effektivität der KV-Nutzung herangezogen werden kann[123,126]. Der Verzweigungsindex beschreibt die Anzahl der Verzweigungspunkte pro 10^4 C-Atome[126]. In Tabelle 12 sind die berechneten Verzweigungsindizes über die Prozessdauer in Abhängigkeit von der Drehzahl des A-Extruder aufgeführt. Diese Werte liefern wichtige Einblicke in die Effizienz der Verzweigungsbildung und den Einfluss der Prozessparameter auf die molekulare Architektur des Polymers.

Aus dem Verzweigungsindex in Tabelle 12 ist kein klarer Trend in Abhängigkeit der Drehzahl des A-Extruder abzuleiten. Lediglich zeigt sich, dass die Versuche mit den Drehzahlen von 120 rpm und 122 rpm über die gesamte Prozessdauer einen höheren Verzweigungsindex gegenüber allen anderen Drehzahlen aufweisen. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass der Verzweigungsindex und damit der Verzweigungsgrad bei den Versuchen mit Drehzahlen zwischen 118 rpm und 122 rpm kontinuierlich ansteigt. Im Gegensatz dazu zeichnet sich bei den Versuchen mit höheren Drehzahlen (> 122 rpm) bereits nach einer Prozessdauer von 21 Minuten ein Plateau ab.

Tabelle 12: Zeitliche Veränderung des Verzweigungsindex in Abhängigkeit der Drehzahl des Doppelschneckenextruder.

	118 rpm	120 rpm	122 rpm	124 rpm	126 rpm	128 rpm
17 Minuten	0,24	0,40	0,25	0,22	0,20	0,32
19 Minuten	0,23	0,52	0,46	0,25	0,28	0,32
21 Minuten	0,30	0,62	0,52	0,42	0,33	0,35
23 Minuten	0,31	0,60	0,44	0,40	0,27	0,35
25 Minuten	0,34	0,69	0,60	0,40	0,32	0,40

Der Verzweigungsindex des Versuchs mit einer Drehzahl von 118 rpm ist im Prozessgleichgewicht mit einem Wert von 0,34 signifikant geringer als bei den Versuchen mit 120 rpm und 122 rpm, die Werte von 0,69 bzw. 0,60 aufweisen. Diese Beobachtung unterstützt die bisherige Annahme, dass bei 118 rpm nicht ausreichend Energie eingebracht wurde, um den KV vollständig zu nutzen. Zudem konnte festgestellt werden, dass die Verzweigungsindizes der Versuche mit Drehzahlen über 122 rpm im Prozessgleichgewicht auf 0,40 bzw. 0,32 absinken. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass bei höheren Drehzahlen die Verweilzeit nicht ausreicht, um das chemische Gleichgewicht zwischen dem KV und dem rPET zu erreichen. Darüber hinaus könnte thermomechanische Degradation eine Rolle spielen. Die typischen Abbauprodukte sind jedoch mittels NMR nicht nachweisbar.

Zur weiteren Analyse der Polymerarchitektur werden die Schmelzefestigkeit und die Kristallisationsgeschwindigkeit untersucht. Es wird erwartet, dass mit steigendem Verzweigungsgrad die Schmelzefestigkeit signifikant zunimmt, während die Kristallisationsgeschwindigkeit durch die Seitenketten der verzweigten Polymerstrukturen gehemmt wird. Da die molekulare Struktur diese Eigenschaften beeinflusst, werden diese nachfolgend untersucht.

Zur Untersuchung der Fließaktivierungsenergie wurden rheologische Masterkurven aus den Messungen am Hochdruck-Kapillarrheometer bei 265 °C herangezogen. In Abbildung 41 (links) ist erkennbar, dass sich bei hohen Scherraten (> 50 s^{-1}) alle Fließkurven überlagern. Dies weist auf eine ähnliche chemische Struktur der Polymerproben hin[135]. Obwohl gezeigt werden konnte, dass die Effizienz der KV-Nutzung durch die Drehzahl des Doppelschneckenextruder beeinflusst werden kann, bleibt ein Teil der Polymerketten unmodifiziert. Dies führt zu einer konvergenten chemischen Struktur der untersuchten Systeme. Bei geringen Scherraten divergiert jedoch der

Verlauf der Fließkurven, was zu Unterschieden in den Nullscherviskositäten führt. Dabei zeigt sich, dass mit Ausnahme der Viskositäten der Versuche bei 122 rpm keine Vergleichbarkeit zwischen den Ergebnissen der oszillatorischen Messungen (vgl. Abbildung 38 und Tabelle 11) und den kapillarrheometrischen Messungen (siehe Abbildung 41) besteht. Die Abweichungen in den Viskositäten könnten auf die unterschiedlichen Messverfahren zurückzuführen sein. Während bei den oszillatorischen Messungen die Scherrate kontinuierlich erhöht wird, erfolgt die Messung im Hochdruck-Kapillarrheometer von hohen zu niedrigen Scherraten. Diese Unterschiede in den Messmethoden könnten die beobachteten Diskrepanzen zwischen den Viskositäten erklären. Zudem gilt die Cox-Merz-Regel ausschließlich für lineare Thermoplaste, weshalb eine direkte Abschätzung nicht möglich ist.

Eine weitere Kenngröße ist die Fließaktivierungsenergie, welche ein Maß dafür ist, wie stark die Viskosität eines Materials von der Temperatur abhängt. Sie beschreibt die energetische Barriere, die überwunden werden muss, damit das Polymer fließen kann. Generell nimmt die Fließaktivierungsenergie zu, wenn der Verzweigungsgrad des Polymers zunimmt[187,194]. Dieser Zusammenhang liegt daran, dass das Gleiten der Polymerketten gegeneinander erschwert wird[139]. Wie aus Abbildung 41 (links) jedoch zu entnehmen ist, kann kein klarer Trend aus den berechneten Fließaktivierungsenergien in Abhängigkeit der Drehzahl abgeleitet werden. Obwohl in den Versuchen bei 120 rpm der höchste Verzweigungsgrad von 0,69 ermittelt wurde, zeigt sich gleichzeitig die geringste Fließaktivierungsenergie mit 21,4 $kJ \cdot mol^{-1}$. Dies widerspricht der allgemeinen Erwartung, dass eine Erhöhung der Verschlaufungs- und Verzweigungsdichte zu einer Zunahme der Fließaktivierungsenergie führt. Die Abweichung der Ergebnisse vom erwarteten Trend lässt sich jedoch durch die Methode zur Berechnung der Fließaktivierungsenergie erklären. Diese basiert auf der Temperaturabhängigkeit der jeweiligen Nullscherviskosität, wobei der gewählte Messbereich – insbesondere bei 265 °C – nicht vollständig im Newtonschen Bereich liegt. Ursache hierfür ist die Veränderung der Polymerarchitektur von überwiegend linearen zu stärker verzweigten Ketten, wodurch die kritische Relaxationszeit zunimmt. Infolgedessen verschiebt sich der Newtonsche Bereich zu geringeren Scherraten. Da die Auswertesoftware diesen Bereich dennoch als gegeben annimmt, kommt es bei der Berechnung der Nullscherviskosität zu Messfehlern und damit zu einer Überschätzung der Viskositätswerte.

Aufgrund dieser Unsicherheiten und methodischen Einschränkungen wird von einer weiteren Diskussion der Fließaktivierungsenergie abgesehen.

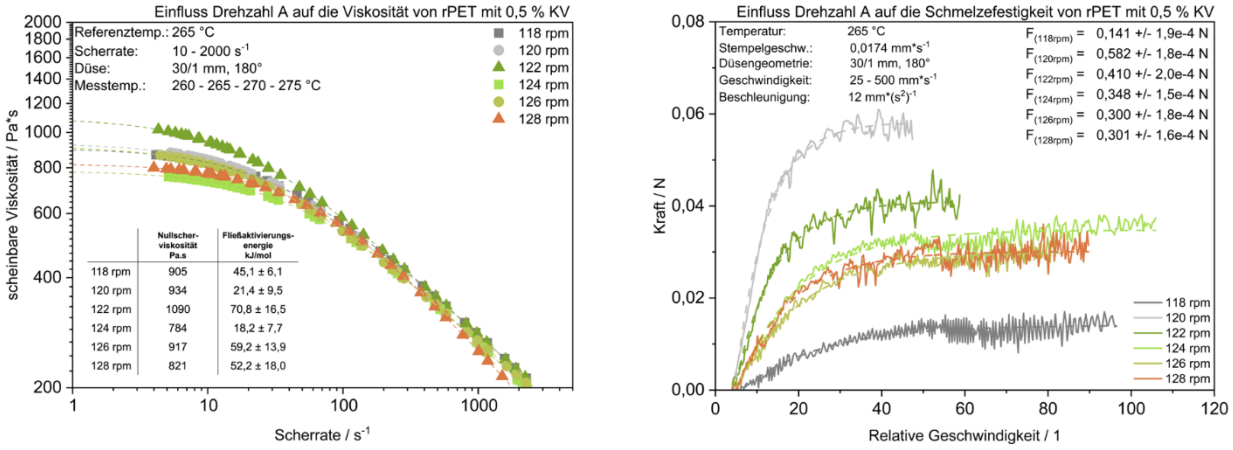


Abbildung 41: Rheologische Masterkurve bei 265 °C (links); Schmelzefestigkeit bei 265 °C (rechts).

Wie in Abbildung 41 (rechts) ersichtlich, variiert die Schmelzefestigkeit bei 265 °C signifikant in Abhängigkeit der Drehzahl des A-Extruders. Die geringste Schmelzefestigkeit wird in den Versuchen mit 118 rpm (0,141 N) erreicht, obwohl die gemessene Viskosität (im Kapillarrheometer) vergleichbar mit den Werten der Versuche bei 120 rpm und 126 rpm ist. Dieser Unterschied lässt sich dadurch erklären, dass die Schmelzefestigkeit primär von den elastischen bzw. plastischen Eigenschaften des Materials und weniger von dessen viskosen Eigenschaften bestimmt wird. Die Analyse des Verzweigungsindexes der Versuche mit 118 rpm zeigt, dass die Relaxationszeit noch stark durch die unmodifizierten rPET-Ketten beeinflusst wird. Der geringe Verzweigungsgrad von 0,34 bedingt durch die ineffiziente KV-Nutzung, resultiert in einer niedrigen Schmelzefestigkeit. Aus Abbildung 41 (rechts) wird zudem ersichtlich, dass die drei Versuche mit höheren Drehzahlen (124 rpm, 126 rpm, 128 rpm) ein vergleichbares Niveau der Schmelzefestigkeit aufweisen, was in Übereinstimmung mit den berechneten Verzweigungsindizes (siehe Tabelle 12) steht. Die Versuche bei 124 rpm und 128 rpm zeigen mit einem Verzweigungsindizes von 0,40 leicht höhere Werte als die Versuche bei 126 rpm mit 0,32. Dieses Verhältnis spiegelt sich im Verlauf der Schmelzefestigkeit wider: 118 rpm < 126 rpm = 128 rpm < 124 rpm < 120 rpm < 122 rpm.

In den Relaxationsspektren konnte nachgewiesen werden, dass das Materialverhalten zunehmend von verzweigten Kettensegmenten dominiert wird. Dies zeigt sich sowohl in den Werten der Nullscherviskosität aus den oszillatorischen Fließkurven als auch in der Schmelzefestigkeit wider.

Mit zunehmender Viskosität bzw. steigendem Verzweigungsgrad nimmt die Kristallisationsgeschwindigkeit von PET generell ab[184]. Dies kann auf die reduzierte Kettenbeweglichkeit und eingebrachte Fehlstellen durch die reaktive Extrusion zurückgeführt werden. Jedoch können Verzweigungspunkte nukleierend wirken[155,195], weshalb zu erwarten ist, dass mit steigendem Verzweigungsgrad die Kristallisation früher starten sollte. In Abbildung

42 (links) ist die relative Kristallisation über die Messdauer im isothermen Zustand bei 220 °C für die Probe mit unterschiedlicher Drehzahl des Doppelschneckenextruder aufgeführt.

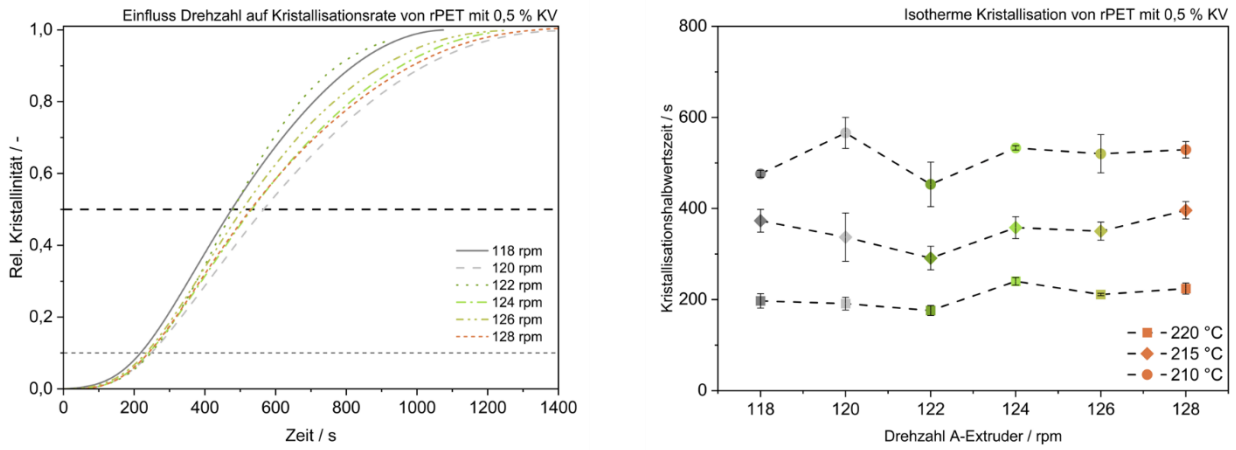


Abbildung 42: Mittlere relative Kristallinität in Abhängigkeit der Drehzahl A-Extruder bei 220 °C (links); Kristallisationshalbwertszeiten bei variierter Isotherme (rechts).

Wie aus Abbildung 42 (links) ersichtlich ist, zeigt dass bei 118 rpm modifizierte rPET die schnellste Nukleierung aufweist. Alle anderen Proben weisen hingegen bei einer relativen Kristallinität von 10 % nahezu identische Geschwindigkeiten auf. Dieses Verhalten kann darauf zurückgeführt werden, dass das bei 118 rpm modifizierte rPET einen vergleichsweise niedrigen Verzweigungsgrad besitzt.

Mit steigendem Verzweigungsindex und höherer Schmelzefestigkeit wird eine kontinuierliche Abnahme der Kristallisationsgeschwindigkeit beobachtet. Eine Ausnahme bildet jedoch das bei 122 rpm modifizierte rPET. Diese Abweichung lässt sich auf die Messungenauigkeit zurückführen, da die in Abbildung 42 (links) dargestellten Kristallisationskurven Mittelwerte aus jeweils drei einzelnen Messungen sind. Wie aus der mittleren Kristallisationshalbwertszeit (Abbildung 42, rechts) hervorgeht, ist dieser Wert mit einer großen Unsicherheit behaftet. Dennoch zeigt das bei 122 rpm modifizierte rPET die langsamste Kristallisation, was aufgrund der höchsten Schmelzefestigkeit und des größten Verzweigungsgrads plausibel ist.

Die Versuche bei 124 rpm und 128 rpm weisen einen vergleichbaren Verzweigungsgrad auf und zeigen dementsprechend ähnliche Kristallisationsgeschwindigkeiten. In Abbildung 42 (rechts) sind die mittleren Kristallisationshalbwertszeiten in Abhängigkeit von der Drehzahl des A-Extruder bei drei verschiedenen Isothermen dargestellt. Hier wird deutlich, dass mit steigender Kristallisationstemperatur die Kristallisationsgeschwindigkeit abnimmt. Gleichzeitig sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den bei variierter Drehzahl modifizierten Proben zu erkennen. Dies liegt vor allem daran, dass die Modifikation nur einen kleinen Anteil der Polymerketten betrifft und die Proben daher in ihrer Gesamtheit weitgehend identisch bleiben.

Der im Verzweigungsgrad beobachtete Trend spiegelt sich jedoch auch in der Kristallisation wider: Mit steigender Effizienz der KV-Nutzung nimmt die Kristallisationsgeschwindigkeit leicht ab, was auf die reduzierte Kettenbeweglichkeit zurückzuführen ist.

Die Hypothese 2.1 wurde geprüft und konnte nicht bestätigt werden. Die Prozesskinetik gibt primär die Verweilzeit im B-Extruder wieder und ist somit eher vom Durchsatz als von der gewählten Drehzahl des A-Extruder abhängig. Weiter spiegeln die Prozesskinetikkonstanten nicht das jeweilige chemische Gleichgewicht wider, sondern das Prozessgleichgewicht.

Die in Hypothese 2.2 angenommene direkte Proportionalität zwischen Drehzahl und Viskosität konnte nicht bestätigt werden. Vielmehr konnte ein Viskositätsmaximum gefunden werden, von dem aus sowohl eine Erhöhung als auch eine Verringerung der Drehzahl zu geringeren Viskositäten führt. Wie aus Abbildung 43 entnommen werden kann, kann die höchste Viskosität und somit effektivste KV-Nutzung (bezogen auf den Verzweigungsindex) im untersuchten Parameterbereich bei einer Drehzahl von 120 rpm im A-Extruder erzielt werden. Es zeigte sich, dass das Verhältnis von Verweilzeit und Durchmischung im A-Extruder ausschlaggebend für eine effektive Nutzung des KVs ist. Auch zeigt das relativ enge Parameterfenster, dass dieses Verhältnis sehr empfindlich ist, wodurch geringe Änderungen bereits signifikante Einflüsse auf die KV-Reaktion zeigen.

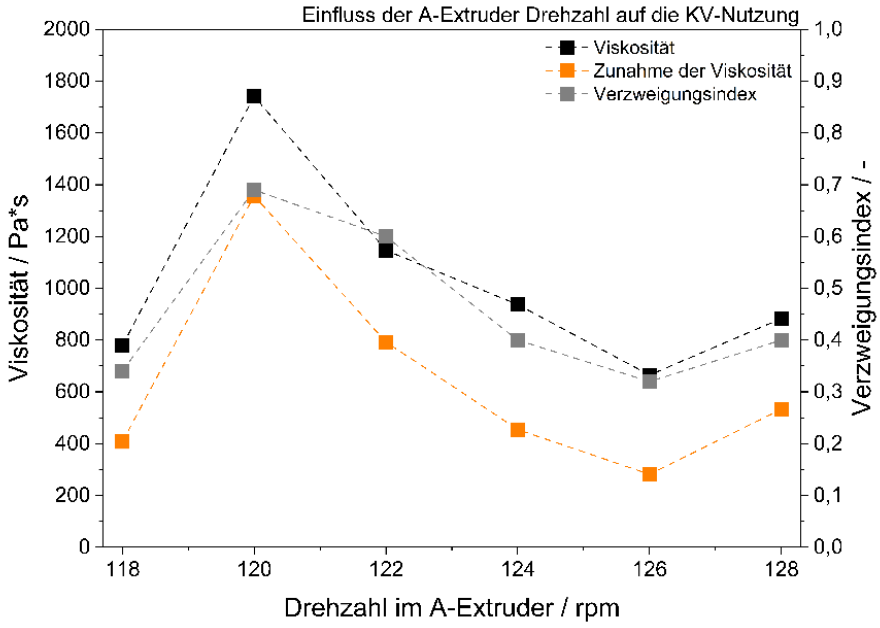


Abbildung 43: Veränderung der Viskosität in Abhängigkeit der Drehzahl des A-Extruders.

Wie zuvor bei einem Durchsatz von 5kg*h^{-1}, lassen die Ergebnisse bei einer Drehzahl von 118 rpm darauf schließen, dass eine längere Verweilzeit, keinen positiven Einfluss auf die Viskosität hat. Dies liegt daran, dass die eingebrachte Energie nicht ausreicht, um die Reaktion zu starten bzw.

aufrechtzuerhalten. Gleichzeitig geht aus Abbildung 43 hervor, dass ein höherer Energieeintrag (mit steigender Drehzahl) ohne eine ausreichende Reaktionszeit auch nicht zielführend ist. Auch lassen die abfallenden Verzweigungsindizes hin zu höheren Drehzahlen darauf schließen, dass die KV-Reaktion primär, wenn nicht ausschließlich, im A-Extruder stattfinden.

6.3 Untersuchung des Einflusses von PBT auf den Extrusionsprozess von rPET

Um den Einfluss von PBT auf die Prozesskinetik zu untersuchen, wird die Konzentration an PBT im Blend systematisch von 0 auf 40 % erhöht. Die Veränderung der Viskosität über die Prozessdauer ist in Abbildung 44 (links) für alle Blendvariationen aufgeführt.

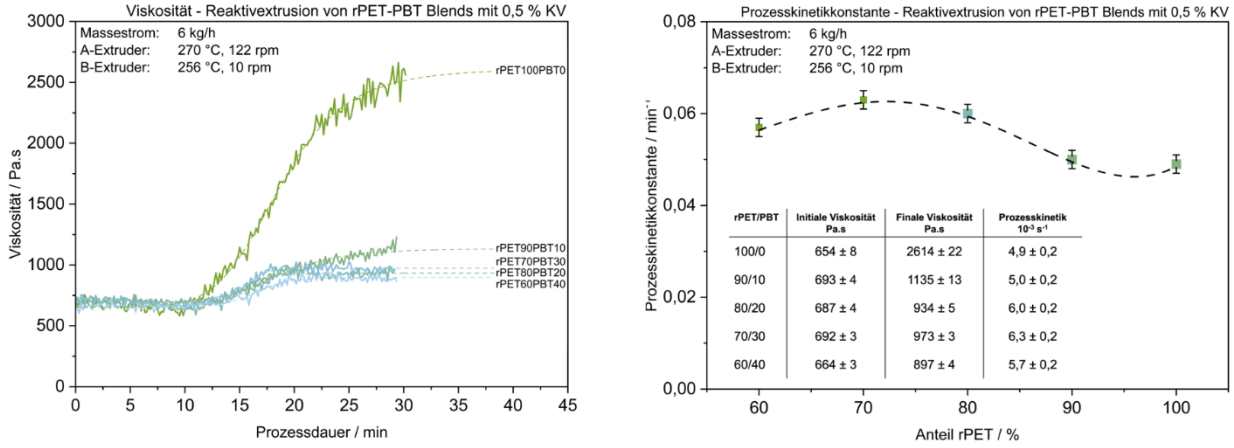


Abbildung 44: Zeitlicher Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit des PBT-Anteils über die Prozessdauer (links); Prozesskinetikkonstante in Abhängigkeit des PBT-Anteils (rechts).

Wie in Abbildung 44 (links) dargestellt, zeigt der PBT-Anteil im Blend bei den untersuchten Prozessparametern keinen signifikanten Einfluss auf die Viskosität des unmodifizierten Materials. Die gemessenen Viskositäten innerhalb der ersten 7 min (siehe Abbildung 44 (links)) schwanken je nach PBT-Anteil zwischen 693 Pa·s bei rPET90PBT10 und 654 Pa·s bei rPET100PBT0 (vgl. Abbildung 44 (rechts)). Aufgrund der unterschiedlichen Schmelztemperaturen von rPET (257 °C) und PBT (227 °C)[51] wäre jedoch eine Abnahme der Viskosität mit steigendem PBT-Anteil zu erwarten[24,161]. Aravinthan et al.[161] zeigten, dass die Nullscherviskosität von PET bei 260 °C durch die Zugabe von PBT deutlich abnimmt. Während sie bei reinem PET etwa 2000 Pa·s beträgt, sinkt sie bei einem PBT-Anteil von 20 % auf 700 Pa·s und fällt bei einer Erhöhung des PBT-Anteils auf 40 % weiter auf etwa 300 Pa·s. Im Gegensatz dazu zeigen die in dieser Arbeit mit dem Inline-Rheometer durchgeführten Versuche eine nahezu konstante Viskosität von 681 ± 14 Pa·s, unabhängig davon, ob der PBT-Anteil 0 % oder 40 % beträgt. Das Ausbleiben dieses Trends lässt sich durch den prozessbedingten Messbereich erklären. Wie zuvor in 6.2.2 angeführt (vgl. Abbildung 30), befindet sich rPET bei den herrschenden Prozessbedingungen bereits im

scherverdünnenden Fließverhalten. Dadurch können keine direkten Rückschlüsse auf die Polymerarchitektur oder Blendzusammensetzung gezogen werden. Die Messung der Viskosität im Inline-Rheometer ist stark vom Prozessdruck abhängig, wodurch es zu einer Überschätzung der Viskosität kommen kann.

Im Prozessgleichgewicht hingegen zeigt sich ein deutlicher Einfluss des PBT-Anteils auf die Viskosität. Die Viskosität von rPET mit 0,5 % KV beträgt im Prozessgleichgewicht 2614 Pa·s. Durch die Zugabe von 10 % PBT sinkt die Viskosität auf 1135 Pa·s und stabilisiert sich bei einem PBT-Anteil von 20 % bei durchschnittlich 943 ± 33 Pa·s. Die Abnahme der Viskosität ist darauf zurückzuführen, dass die Zugabe von PBT die Fließfähigkeit des Polymersystems erheblich erhöht[24], was zu einem im signifikanten Unterschied der Schmelztemperaturen liegt. Für PBT hat sich eine Temperaturführung von 245 °C im A-Extruder und 220 °C im B-Extruder bewährt.[21] Da aufgrund von rPET Temperaturen von 270°C im A-Extruder und 256 °C im B-Extruder notwendig sind, ist die Viskosität von PBT erheblich, da mit steigender Temperatur die Viskosität signifikant abnimmt[196,197]. Je höher der PBT-Anteil im Blend, desto signifikanter ist die Abnahme der Viskosität im Prozessgleichgewicht. Die gesteigerte Fließfähigkeit erklärt sich auch durch eine erhöhte Kettenbeweglichkeit, die mit einer Absenkung der Glasübergangs- und Kristallisationstemperatur einhergeht[51], woraus eine geringere mechanische Energieeinbringung resultiert. Prozesstechnisch bietet das Blenden von rPET/PBT den Vorteil, die Abbaumechanismen von rPET zu reduzieren[24] und den Temperaturbereich des Prozesses zu erweitern[14]. In den Inline-Viskositätsdaten zeigt sich jedoch kein positiver Effekt einer effizienteren Nutzung des KVs. Der Anstieg der Viskosität in den Blends ist weniger stark ausgeprägt und erfolgt deutlich später als bei rPET. Hierbei sind die geringere Viskosität und die besseren Fließeigenschaften der Blends ausschlaggebend.

Die aus dem sigmoidalen Verlauf der Viskosität berechneten Prozesskinetikkonstanten sind in Abbildung 44 (rechts) über die Blendzusammensetzung aufgetragen. Aus den in Abbildung 44 gegebenen Daten geht deutlich hervor, dass bereits geringe Mengen an PBT zwar einen signifikanten Einfluss auf die resultierende Viskosität, jedoch nicht auf die Prozesskinetikkonstante haben. Die Prozesskinetikkonstante nimmt für rPET mit 0,5 % KV von $4{,}9 \times 10^{-3}$ s^{-1} stetig auf $6{,}3 \times 10^{-3}$ s^{-1} für rPET70PBT30 mit 0,5 % KV zu. Eine weitere Erhöhung des PBT-Anteil resultiert hingegen nicht in einer weiteren Zunahme der Prozesskinetikkonstante. Ein Vergleich der Prozesskinetikkonstanten aus den Mikrocompounder-Versuchen ergibt für rPET mit 0,5 % KV einen Wert von $1{,}6 \times 10^{-2}$ s^{-1}, während unter vergleichbaren Prozessbedingungen für PBT mit 0,5 % KV ein Wert von $9{,}9 \times 10^{-3}$ s^{-1} ermittelt wurde. Dies ist darauf zurückzuführen, dass PBT unter den gewählten Prozessbedingungen eine signifikant niedrigere Viskosität als rPET

aufweist[14]. Dadurch wird bei gleicher Schneckendrehzahl weniger Scherung erzeugt, sodass weniger mechanische Energie in das System eingebracht wird. Zudem besitzt rPET eine steifere Hauptkette als PBT, wodurch sterische Hinderungen der reaktiven Endgruppen, etwa durch Knäuelbildung, minimiert oder bereits bei geringerer Scherung überwunden werden können. Eine weitere Studie untersuchte die Reaktionskinetik von PMDA in rPET/PBT-Blends[66]. Es wurde gezeigt, dass PBT allein nicht mit PMDA reagiert, während es im Blend mit rPET an der Reaktion beteiligt ist. Dieses Phänomen wurde auf die eingebrachte Energie zurückgeführt, die bei reinem PBT nicht ausreicht, um die notwendige Aktivierungsenergie zu überwinden bzw. die sterische Hinderung aufzulösen[66].

Die Prozesskinetikkonstanten der Extrusionsversuche sind geringer als die der Mikrocompounderversuche, welche direkt auf die chemische Reaktion zurückzuführen sind[62]. Daraus lässt sich schließen, dass die Reaktion während der Extrusion nicht schnell genug abläuft, um das chemische Gleichgewicht zu erreichen. Es konnte kein signifikanter Einfluss des PBT-Anteils auf die Prozesskinetik ermittelt werden, da die gemessene Prozesskinetik in erster Linie von der Verweildauer und somit vom Durchsatz abhängt.

Das Blenden von rPET mit PBT bietet den Vorteil einer schonenderen Verarbeitung und einer reduzierten Abbaureaktion während der Extrusion. Die Fließaktivierungsenergie dient als Maß zur Beurteilung der Fließeigenschaften von Polymeren. Sie steigt mit zunehmendem Molekulargewicht, gleichmäßigerer Kettenstruktur und längeren Polymerketten. Zur Berechnung der Fließaktivierungsenergie werden bei verschiedenen Temperaturen Fließkurven im Kapillarrheometer herangezogen. Die berechneten Masterkurven bei 265 °C (Referenztemperatur) in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung sind in Abbildung 45 dargestellt.

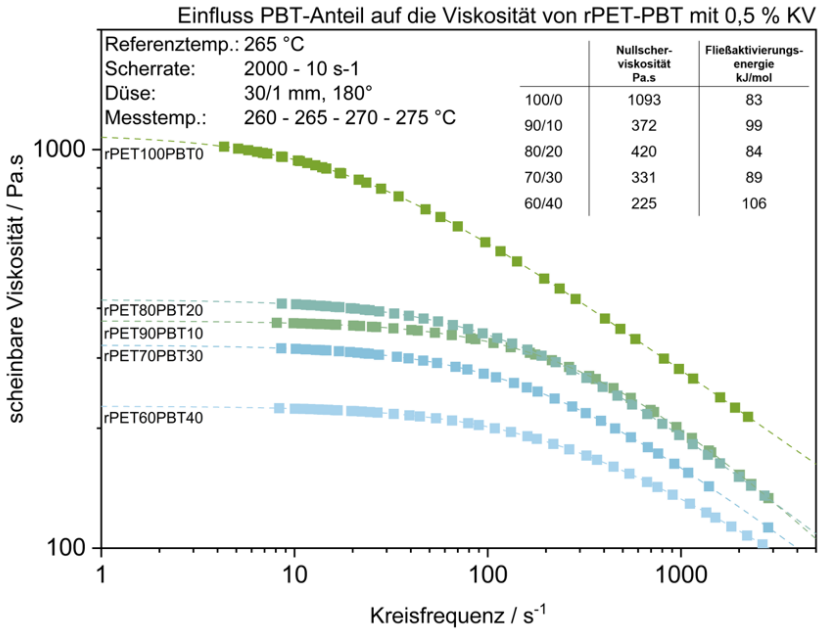


Abbildung 45: Fließkurven bei der Referenztemperatur in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung.

Wie bereits in der Inline-Viskosimetrie (Abbildung 44 (links)) ersichtlich, führt die Zugabe von bereits 10 % PBT zu einer signifikanten Abnahme der Viskosität im Prozesgleichgewicht im Vergleich zu rPET. In Abbildung 45 sind die mittels Kapillarrheometer gemessenen und berechneten Masterkurven bei 265°C dargestellt. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, nimmt die Nullscherviskosität von 1093 Pa·s bei rPET100/PBT0 auf 372 Pa·s bei rPET90/PBT10 signifikant ab. Mit weiterem Anstieg des PBT-Anteils nimmt die Nullscherviskosität weiter ab und folgt somit den aus der Literatur erwarteten Trend[24–26]. Mit Ausnahme des Blends rPET90/PBT10 zeigen die Fließkurven der untersuchten Blends, dass der Newtonsche Bereich mit zunehmendem PBT-Anteil bereits bei höheren Scherraten auftritt, während der Übergangsbereich in dem scherverdünnenden Bereich diffuser wird. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass zwischen der beiden Polymerkomponenten eine wechselseitige Beeinflussung der Fließeigenschaften besteht.

Im Gegensatz dazu weist der Blend rPET90/PBT10 ein Fließverhalten auf, das charakteristisch für lineare Thermoplaste ist. Bei niedrigen Scherraten zeigt sich ein deutlich ausgeprägter Newtonscher Bereich, gefolgt von einem klar erkennbaren Übergang in das scherverdünnende Fließverhalten bei höheren Scherraten. Aus diesem Befund kann geschlossen werden, dass geringe PBT-Anteile das Fließverhalten von rPET positiv beeinflussen und zu einer verbesserten Verarbeitbarkeit führen kann.

Aus Fließkurven, welche zur Berechnung der Masterkurve herangezogen werden, kann auch die Fließaktivierungsenergie berechnet werden. Mit zunehmendem PBT-Anteil wäre eine Abnahme der Fließaktivierungsenergie zu erwarten. Eine erhöhte Fließaktivierungsenergie weist auf eine

höhere Viskosität bei gegebener Temperatur hin und impliziert somit eine geringere Fließfähigkeit des Systems (Gleichung (6.10)).

$$\eta = \eta_0 * e^{\frac{E_{A,Fließ}}{RT}} \tag{6.10}$$

$E_{A,Fließ}$ bezeichnet die Fließaktivierungsenerige, R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur.

Die ermittelte Fließaktivierungsenergie (siehe Abbildung 45) von rPET100/PBT0 beträgt 86 kJ·mol⁻¹. Durch die Zugabe von 10 % PBT erhöht sich dieser Wert auf 99 kJ·mol⁻¹, sinkt jedoch bei rPET80/PBT20 wieder auf 84 kJ·mol⁻¹. Eine weitere Erhöhung des PBT-Anteils führt anschließend zu einem erneuten Anstieg der Fließaktivierungsenergie, die bei rPET60/PBT40 einen Wert von 106 kJ·mol⁻¹ erreicht. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die Blendzusammensetzung im untersuchten Bereich keinen eindeutigen beziehungsweise signifikanten Einfluss auf die Fließaktivierungsenergie hat. Ab einem PBT-Anteil von 20 % ist jedoch ein stetiger Anstieg der Fließaktivierungsenergie zu beobachten, sodass bei noch höheren PBT-Gehalten eine weitere Zunahme nicht ausgeschlossen werden kann.

Dieses Verhalten kann auf sterische Hinderungen sowie eine eingeschränkte Segment- und Kettenbeweglichkeit zurückgeführt werden. Die Fließkurven der Blends (Abbildung 45) zeigen jedoch, dass PBT zwar die Viskosität signifikant reduziert, gleichzeitig jedoch das Fließverhalten beeinträchtigt. Dieses Phänomen lässt sich durch den diffuser ausgeprägten Übergangsbereich erklären, der darauf hindeutet, dass PBT bevorzugt mit KV reagiert. Dadurch entsteht mit steigendem PBT-Anteil eine höhere Anzahl verzweigter Strukturen im Blend. Diese strukturellen Veränderungen können das Fließverhalten beeinträchtigen und zu einer Erhöhung der Fließaktivierungsenergie führen. Zur Überprüfung dieser Annahme ist eine Analyse der Polymerarchitektur erforderlich.

Um den Einfluss der Blendzusammensetzung auf die Polymerarchitektur zu untersuchen, wurden die rheologischen Eigenschaften in Oszillation untersucht. Diese Messungen ermöglichen eine tiefere Analyse der strukturellen Auswirkungen des PBT-Anteils auf den Polymerblend.

In Abbildung 46 ist die komplexe Viskosität über die Kreisfrequenz nach fortlaufender Prozessdauer für die Blends dargestellt. Die aus den Fließkurven berechneten Nullscherviskositäten sind in Tabelle 13 aufgeführt.

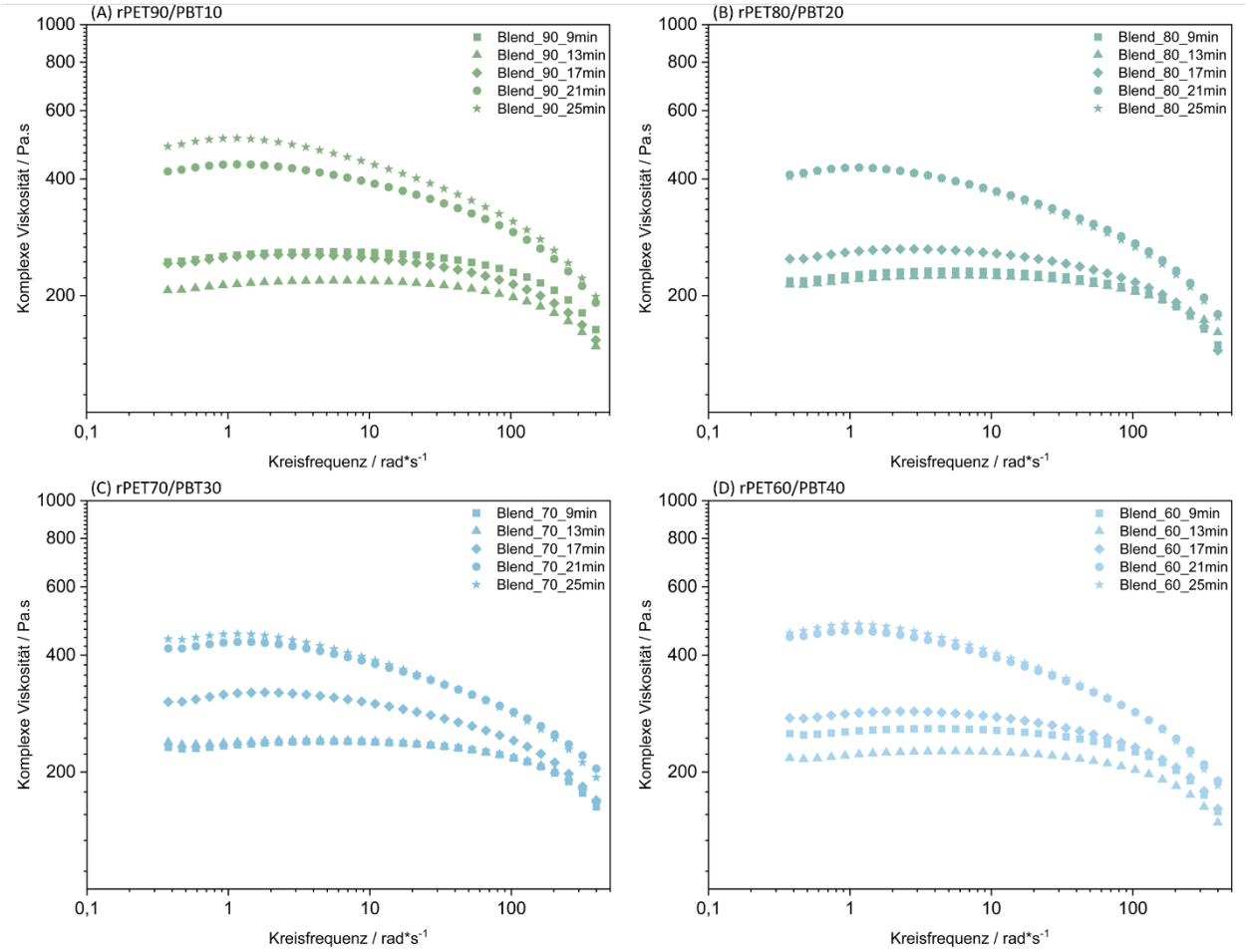


Abbildung 46: Zeitliche Veränderung der Fließeigenschaften in Abhängigkeit des PBT-Anteils im Polymerblend.

Unabhängig der Blendzusammensetzung zeigen die Fließkurven bis 13 min nach Zugabe des KVs das Fließverhalten eines linearen Thermoplastes. Bei niedrigen Frequenzen zeigen die Proben einen ausgeprägter Newtonscher Bereich, in dem die Viskosität unabhängig der anliegenden Scherrate konstant bleibt. Oberhalb von 80 rad*s^{-1} ist ein deutlicher Abfall der Viskosität über die Scherrate gegeben. Auch ist kein signifikanter Anstieg der Viskosität bis einschließlich 13 min nach Zugabe des KV sichtbar. Die Veränderung des Fließverhaltens hin zu verzweigten Polymerarchitekturen erfolgt bei allen Blends 21 min nach Zugabe des KVs. Es ist eine deutliche Zunahme der Viskosität, sowie ein kürzerer Newtonscher Bereich sichtbar. Das scherverdünnende Verhalten setzt bereits oberhalb einer Scherrate von etwa 2 rad*s^{-1} ein. Lediglich rPET90PBT10 zeigt eine weitere Veränderung der Viskosität mit fortlaufendem Prozess (Blend_90_25min).

Der direkte Vergleich der Fließkurven 9 min nach Beginn der KV-Zugabe zeigt (Blend_Z_9min), dass die Nullscherviskosität mit zunehmendem PBT-Anteil von 354 Pa·s für reines rPET auf 250

Pa·s bei rPET90PBT10 bzw. 226 Pa·s bei rPET80PBT20 abnimmt (vgl. Tabelle 13). Eine weitere Erhöhung des PBT-Anteils auf 30 bzw. 40 % führt hingegen zu einer leichten Zunahme der Nullscherviskosität auf 253 Pa·s bei rPET60PBT40 im noch unmodifizierten Zustand. Adevélioglu et al.[26] und Guclu et al.[25] beobachteten eine Zunahme der Nullscherviskosität mit steigendem PBT-Anteil, während Aravinthan et al.[161] sowie Mishra et al.[198] einen gegenteiligen Trend feststellten. Letztere berichteten von einer Abnahme der Viskosität mit zunehmendem PBT-Anteil, die sie auf mögliche Phasentrennungen sowie veränderte zwischenmolekulare Wechselwirkungen zurückführten. Ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen Studien liegt im Trocknungsprozess der Materialien. Während Adevélioglu et al.[26] und Guclu et al.[25] das Material lediglich bei 60 °C trockneten, verwendeten Aravinthan et al.[161] und Mishra et al.[198] eine Trocknungstemperatur von 120 °C. Eine unzureichende Trocknung könnte dabei zu Abbauprozessen während der Probenpräparation geführt haben, wodurch die Viskosität mit steigendem PET-Anteil abnahm[38]. Da in den untersuchten Messreihen der vorliegenden Arbeit kein signifikanter Unterschied in der Viskosität der unmodifizierten Blends festgestellt wurde, lassen sich zwei Schlussfolgerungen ziehen: Erstens scheint die gewählte Trocknungstemperatur und -dauer ausreichend zu sein, um Abbaumechanismen zu verhindern oder mindestens auf ein nicht signifikantes Niveau zu reduzieren. Zweitens zeigen die Fließkurven ein für lineare Polymere typisches rheologisches Verhalten, sodass weder eine Veränderung der Polymerarchitektur durch Umesterung noch ein Abbau erkennbar ist; die vergleichbare Nullscherviskosität lässt sich daher primär auf die ähnliche Molmasse der eingesetzten linearen Polymere zurückführen (Anhang A).

Wie in der Inline-Messung zuvor (siehe Abbildung 44), ist der in der Literatur[14,24,161] beschriebene signifikanter Einfluss der Blendzusammensetzung auf die Nullscherviskosität lediglich zwischen rPET100PBT und den Blends gegeben. Jedoch kann dieser Trend nicht zwischen rPET90PBT10 und rPET60PBT40 gefunden werden.

Aus den in Tabelle 13 aufgeführten Nullscherviskositäten der in Abbildung 46 dargestellten Fließkurven ist zu entnehmen, dass die Nullscherviskosität von rPET100PBT0 durch die Zugabe des KV um 793 Pa·s zunimmt. Dies entspricht einer Verdreifachung bezogen auf die Viskosität nach 9 Minuten (Blend_100_9min). Im Gegensatz dazu zeigen alle Blends unabhängig von der Blendzusammensetzung durch die Zugabe des KV lediglich eine etwaige Verdoppelung der Nullscherviskosität.

Tabelle 13: Zeitliche Veränderung der Nullscherviskosität in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung.

rPET/PBT	100/0 Pa·s	90/10 Pa·s	80/20 Pa·s	70/30 Pa·s	60/40 Pa·s
9 Minuten	354 ± 1	250 ± 5	226 ± 1	231 ± 5	253 ± 3
13 Minuten	361 ± 14	210 ± 4	221 ± 0	238 ± 1	229 ± 7
17 Minuten	537 ± 12	248 ± 4	259 ± 0	312 ± 5	284 ± 0
21 Minuten	948 ± 59	440 ± 1	426 ± 8	427 ± 6	462 ± 9
25 Minuten	1147 ± 59	517 ± 1	429 ± 2	460 ± 1	474 ± 10

In Abbildung 47 sind die ermittelten Nullscherviskositäten über die Prozessdauer für alle Blends dargestellt. Der Viskositätsanstieg setzt bei allen Blends zwischen 15 und 17 min nach Zugabe des KVs ein und erfolgt somit unabhängig von der Blendzusammensetzung. Auch das Einlaufen in das Prozessgleichgewicht erfolgt in etwa gleichzeitig.

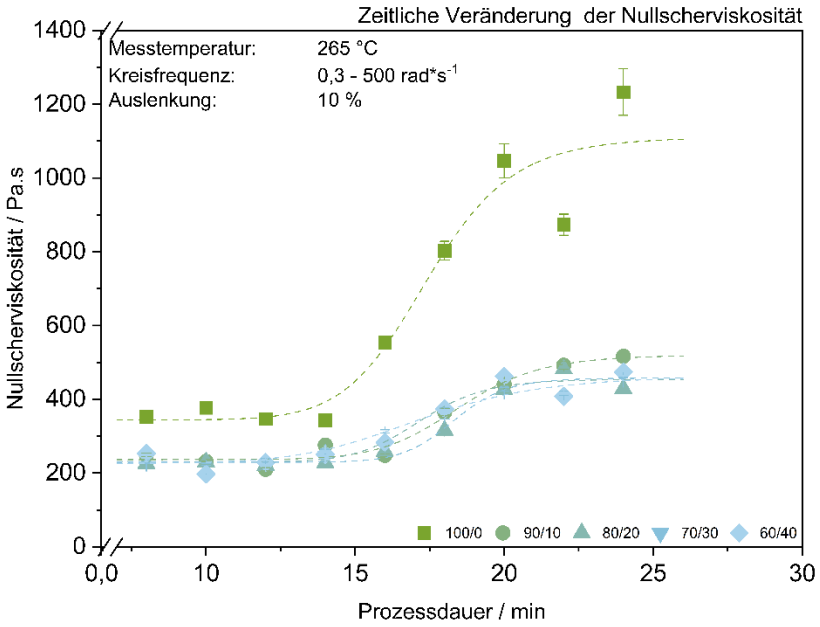


Abbildung 47: Veränderung der Nullscherviskosität gemessen in Oszillation über die Prozessdauer.

Dies ist, wie bereits erläutert, ausschließlich auf den konstant gewählten Durchsatz zurückzuführen. Auch im modifizierten Blend zeigt sich keine Änderung des Trends, wie sie von Adevélioglu et al.[26] und Guclu et al.[25] beschrieben wurde. Adevélioglu et al.[26] beobachteten, dass

die Viskosität bei der Zugabe von 1,0 % KV umso stärker zunimmt, je höher der PBT-Anteil im Blend ist. Dies erklärten sie mit der höheren Molmasse des eingesetzten PBTs im Vergleich zu rPET sowie einer bevorzugten KV-Reaktion des PBTs aufgrund der erhöhten Kettenbeweglichkeit. Dieser Trend konnte in der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die eingesetzten Polymere eine vergleichbare Molmasse aufweisen oder dass mit 0,5 % lediglich ein geringer KV-Anteil eingesetzt wurde.

Basierend auf den gemessenen Fließkurven und der Veränderung der Viskosität über die Prozessdauer lassen sich keine Rückschlüsse auf die Reaktionskinetik in Abhängigkeit der Blendzusammmensetzung ziehen. Eine eindeutige Abschätzung einer bevorzugt ablaufenden Reaktion ist somit nicht möglich. Ein Aufschluss soll die Polymerarchitektur bieten, weshalb im Folgenden die Veränderung der Relaxationsspektren in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung (Abbildung 48) diskutiert wird.

In Abbildung 48 sind die Relaxationszeitspektren aller Blends dargestellt, wobei jede Kurve einen unterschiedlichen Zeitpunkt im Extrusionsprozess wiedergibt. Dabei beschreibt *H(lambda)* die Intensität der Kettensegmente, die bei einer definierten Relaxationszeit relaxieren. Unabhängig von der Blendzusammensetzung zeigen alle Relaxationszeitspektren 9 min nach Zugabe des KV ein Maximum bei etwa 0,03 s und fallen zu beiden Seiten hin ab. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die eingesetzten Polymere ein vergleichbares Molekulargewicht und eine ähnliche Molekulargewichtsverteilung aufweisen (vgl. Anhang A). Mit zunehmender Prozessdauer ist bei allen Blends die Ausbildung eines zweiten Maximums erkennbar, dessen Intensität bis zum Erreichen des Prozessgleichgewichts stetig zunimmt. Dieses zweite Maximum bei einer Relaxationszeit von etwa 0,7 s resultiert aus der Relaxation verzweigter Kettensegmente.

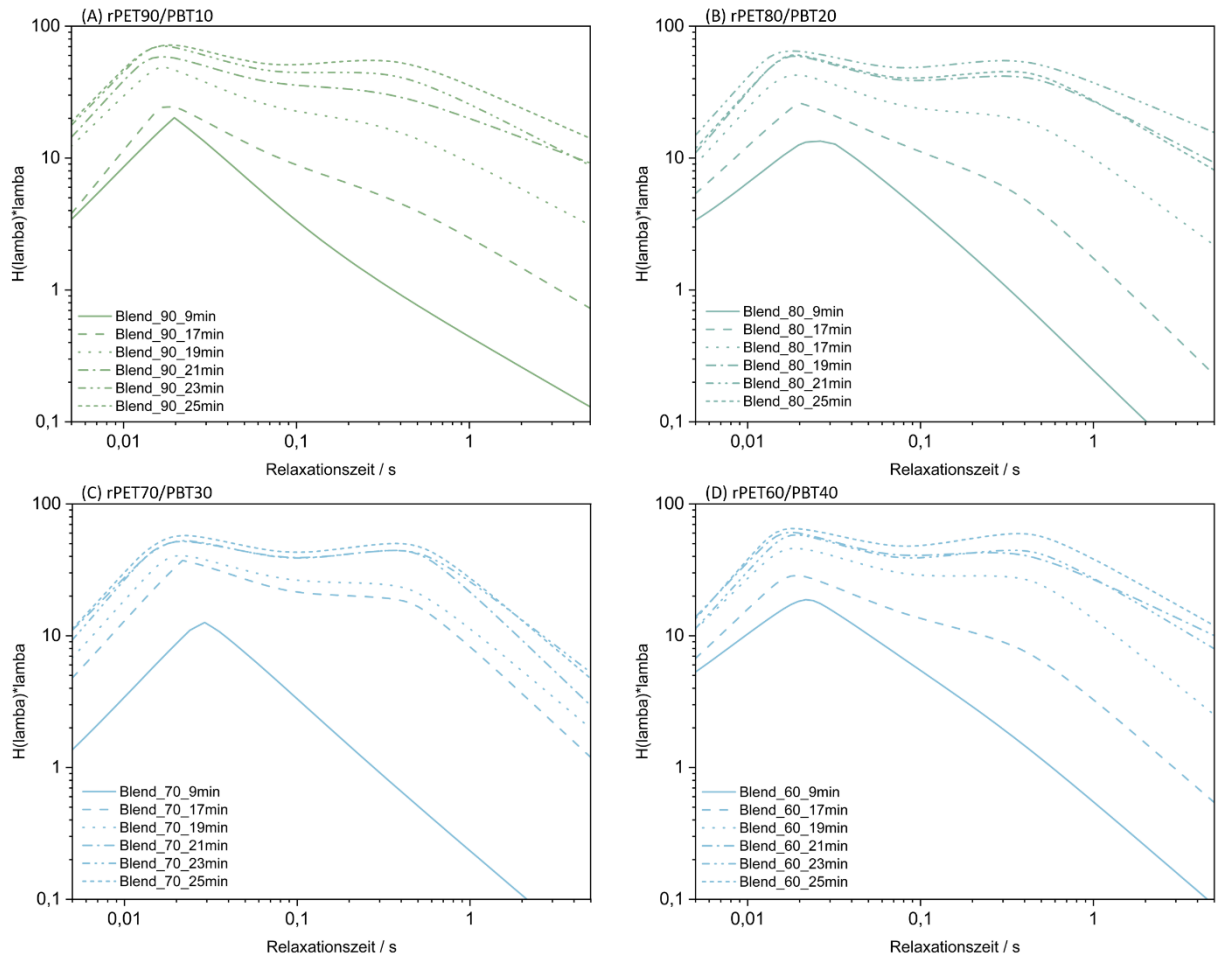


Abbildung 48: Zeitlich Veränderung der Relaxationsspektren in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung.

In Tabelle 14 sind die Verzweigungsindizes über die Prozessdauer aller Blends aufgeführt. Der Verzweigungsindex ist ein Maß für die Anzahl der Verzweigungen entlang einer Polymerkette. Über die Prozessdauer hinweg ist aufgrund der KV-Reaktion ein stetiger Anstieg des Verzweigungsindexes zu erwarten. Dieser Anstieg ist Tabelle 14 eindeutig zu entnehmen, jedoch ist kein signifikanter Einfluss der Blendzusammensetzung erkennbar. Im Prozessgleichgewicht beträgt der niedrigste gemessene Verzweigungsindex 0,59 (rPET80/PBT20 und rPET70/PBT30), während der höchste Wert bei 0,66 liegt (rPET60/PBT40). Für rPET100/PBT0 wurde unter den gewählten Prozessparametern ein Verzweigungsindex von 0,60 ermittelt. Vergleicht man diese Werte mit den in Mikro-Compounder-Versuchen erzielten Verzweigungsgraden (BI = 1,7), zeigt sich, dass die meisten Polymere unmodifiziert vorliegen. Obwohl die Nullscherviskositäten aller Blends deutlich geringer sind als die des modifizierten rPETs, ist der Verzweigungsgrad in allen untersuchten Systemen vergleichbar. Dies deutet darauf hin, dass die KV-Reaktion nicht bevorzugt mit einem der beiden Reaktionspartner abläuft. Außerdem hat die geringere Viskosität keinen nachteiligen Einfluss auf die Wirksamkeit des KVs.

Tabelle 14: Veränderung des Verzweigungsindex über die Prozessdauer in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung.

rPET/PBT	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40
9 Minuten	-	-	-	-	-
17 Minuten	0,25	-	0,19	0,33	0,11
19 Minuten	0,46	0,33	0,32	0,43	0,42
21 Minuten	0,52	0,49	0,58	0,54	0,64
23 Minuten	0,44	0,57	0,58	0,54	0,62
25 Minuten	0,60	0,64	0,59	0,59	0,66

Die aufgestellte Hypothese 3.1, dass die Blendzusammensetzung keinen signifikanten Einfluss auf die Fließaktivierungsenergie der modifizierten rPET/PBT-Blends hat, konnte durch die durchgeführten Versuche bestätigt werden. Es konnte keine signifikante Zunahme der Fließaktivierungsenergie mit steigendem PBT-Anteil bis 30 % bezogen auf die Masse festgestellt werden. Mittels Relaxationszeitspektren konnte der Verzweigungsindex für die untersuchten Blends zeitlich aufgelöst bestimmt werden. Jedoch lässt sich aus den vorliegenden Daten nicht eindeutig ableiten, ob eine der beiden Reaktionen bevorzugt abläuft bzw. welche spezifische Reaktion stattgefunden hat. Die signifikant unterschiedlichen Schmelztemperaturen von rPET und PBT haben sich als großes Hindernis herausgestellt. Da die Viskosität stark temperaturabhängig ist und aufgrund des rPETs Temperaturen gewählt werden mussten, bei denen PBT eine potenziell zu geringer Viskosität aufweist, war eine rheologische Strukturaufklärung nur eingeschränkt möglich.

Die Hypothese 3.2 bezieht die Temperaturdifferenz ein und nimmt eine inverse Abhängigkeit der Prozesskinetik vom PBT-Anteil an. Die durchgeführten Extrusionsversuche gekoppelt mit Inline-Rheologie widerlegen die Hypothese. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Reaktionsfortschritt primär von den Prozessparametern und nicht von der Blendzusammensetzung abhängt. Zudem zeigen die aus Oszillation gewonnenen rheologischen Daten, dass die Reaktion unter den gegebenen Prozessbedingungen unvollständig verläuft. Das gefundene Prozessgleichgewicht stellt sich daher nicht aufgrund eines chemischen Gleichgewichts, sondern durch die spezifischen Bedingungen des Extruder-Setups ein.

7 Zusammenfassung und Ausblick

PET ist einer der weltweit am häufigsten, eingesetzten Kunststoff mit breitem Einsatzspektrum in der Verpackungs-, Bau- und Transportsindustrie. Dem Recycling von PET kommt daher eine zentrale Rolle zu, da es sowohl zur Ressourcenschonung als auch zur Kostensenkung beiträgt. Das mechanische Recycling birgt jedoch Risiken, insbesondere durch die Reduzierung der Materialeigenschaften von rPET, was dessen Einsatzmöglichkeiten erheblich einschränkt. Zur Kompensation dieser Defizite wird rPET im Rahmen der reaktiven Extrusion durch Zugabe geeigneter Additive chemisch modifiziert. Ziel ist es, die Materialeigenschaften durch eine kontrollierte KV-Reaktion gezielt zu verbessern. Diese Arbeit leistet einen Beitrag zum vertieften Verständnis der chemischen Aufbereitung von rPET und untersucht Ansätze zur Effizienzsteigerung der KV-Reaktion, um sowohl die Werkstoffeigenschaften zu optimieren als auch den Ressourceneinsatz nachhaltig zu gestalten.

Die Arbeit ist in drei aufeinander aufbauende Kapitel gegliedert. Im ersten Kapitel wird die KV-Reaktion zwischen rPET und Joncryl® ADR 4468 bei variierenden Drehzahlen im Mikro-Compounder detailliert untersucht. Die Hypothese 1.1 postuliert einen direkten Zusammenhang zwischen der eingebrachten spezifischen Energie und der Prozesskinetikkonstante. Eine Erhöhung der Scherrate, infolge einer gesteigerter Schneckendrehzahl, soll zu einer beschleunigten Reaktion führen.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde rPET bei vier unterschiedlichen Drehzahlen jeweils mit 0,5 % KV modifiziert. Während der Extrusion wurde die resultierende Kraft kontinuierlich aufgezeichnet und aus den Messdaten die Prozesskinetikkonstante ermittelt. Die Extrudate wurden anschließend rheologisch analysiert. Die Ergebnisse zeigen, dass eine höhere Drehzahl zu einer besseren Durchmischung der Polymerschmelze führt, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit signifikant zunimmt. Ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Prozesskinetikkonstante und der gewählten Scherrate konnte festgestellt werden. Zudem konnte nachgewiesen werden, dass sich in Abhängigkeit von der Drehzahl unterschiedliche Prozessgleichgewichte einstellen. Bei niedrigen Drehzahlen wird nicht ausreichend Energie in das System eingebracht, um eine effektive Anbindung weiterer Polymerketten an den KV zu ermöglichen. Dies lässt sich im Relaxationszeitspektrum sowie im daraus abgeleiteten Verzweigungsindex ableiten. Gleichzeitig wurde bei hohen Drehzahlen beobachtet, dass die vertikale Kraft, welche die Schnecken in Position hält, nach Erreichen eines Maximums wieder abfällt, was als Hinweis auf einen scherinduzierten Abbauprozess gewertet werden kann. Die aufgestellte Hypothese 1.1 konnte durch die Batch-Versuche und die anschließende rheologische Charakterisierung bestätigt werden.

Im zweiten Kapitel dieser Arbeit erfolgte der Übertrag der Erkenntnisse auf einen kontinuierlichen Extrusionsprozess. Es konnten Prozesskinetikkonstante für die KV-Modifikation von rPET bei variierter Drehzahl des verwendeten Doppelschneckenextruder sowie für variierte Massenströme aufgestellt werden. Es ist zu beachten, dass die folgenden Ergebnisse und die daraus abgeleiteten Erkenntnisse nur für das verwendete Setup des Extruders gültig sind. Eine Änderung der Schneckenkonfiguration kann zu einer veränderten Stoffstromführung, Verweilzeit und Scherung führen, weshalb kein direkter Übertrag gegeben ist. Die Erkenntnisse aus den Batch-Versuchen stützen die aus der Literatur abgeleiteten Hypothesen 2.1 und 2.2 bereits. Hypothese 2.1 besagt, dass mit steigender induzierter Scherung die Prozesskinetik direkt proportional zunimmt. Eine Erhöhung der Drehzahl und/oder des Massestroms resultiert in einer Erhöhung der SME, wodurch die Reaktion begünstigt und somit schneller ablaufen sollte. Hypothese 2.2 beschreibt den direkten Zusammenhang zwischen der resultierenden Viskosität und der eingebrachten SME. Zur Prüfung der Hypothesen wurden bei variierten Prozessparametern rPET mit 0,5 % KV modifiziert und die Prozessdaten sowie die Viskosität mittels Inline-Rheometrie aufgezeichnet. Zusätzlich wurde das Extrudat des jeweiligen Versuchs minütlich für die anschließende rheologische, thermische und spektroskopische Charakterisierung gesammelt. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl der Massestrom als auch die Drehzahl des Doppelschneckenextruder einen signifikanten Einfluss auf die resultierende Viskosität und somit auf das Materialverhalten des modifizierten rPET haben. Jedoch konnte die Hypothese 2.1 weder bestätigt noch widerlegt werden, da die verwendete Messmethodik – die Inline-Rheologie – keine Aussage über die Prozesskinetik ermöglicht. Lediglich die Verweilzeit und Verweilzeitverteilung ist aus den ermittelten Kinetiken ableitbar. Dies kann damit begründet werden, dass die ablaufende Reaktion im Vergleich zur Verweilzeit auf dem Einschneckenextruder vernachlässigbar ist, wodurch ausschließlich der Transport durch den Einschneckenextruder einen Einfluss auf die Viskositätsveränderung hat. Hypothese 2.2 konnte mittels Relaxationszeitspektren und den daraus berechneten Verzweigungsindizes widerlegt werden. Dieser Zusammenhang konnte mittels Schmelzefestigkeit und Kristallisationsverhalten bekräftigt werden. Im kontinuierlichen Extrusionsprozess stehen Verweilzeit und SME im Wechselspiel, weshalb eine Zunahme der SME zwangläufig mit einer kürzeren Verweilzeit einhergeht. Die besten Resultate wurden bei 6 $kg*h^{-1}$ und 122 rpm gefunden. Bei diesen Prozesseinstellungen wird dem System genügend Energie eingetragen, um eine Modifikation der rPET-Ketten zu ermöglichen. Gleichzeitig hat das System ausreichend Zeit, damit die Reaktionen auch stattfinden können. Die Ergebnisse zeigen, dass das Verhältnis zwischen Verweilzeit und Durchmischung im A-Extruder maßgeblich für eine wirkungsvolle Nutzung des KVs ist. Das enge

Parameterfenster verdeutlicht zudem die hohe Sensitivität dieses Verhältnisses, da bereits kleinste Veränderungen erhebliche Effekte auf die KV-Reaktion haben.

Im dritten und letzten Kapitel wird der Einfluss von PBT als Blendpartner auf die Fließ- und Prozesseigenschaften sowie auf die Reaktionskinetik untersucht. Insbesondere rPET zeigt eine hohe Anfälligkeit gegenüber thermischem und scherinduziertem Abbau. Um diese Effekte zu reduzieren und gleichzeitig die rheologischen Eigenschaften des Werkstoffs zu verbessern, hat sich – neben der chemischen Modifikation – das Blenden mit geeigneten Polymeren als vielversprechende Strategie erwiesen. In diesem Zusammenhang werden zwei Hypothesen überprüft. Hypothese 3.1 besagt, dass PBT keinen signifikanten Einfluss auf die Fließaktivierungsenergie von KV-modifizierten rPET/PBT-Blends hat. Hypothese 3.2 beschreibt einen reziprok proportionalen Zusammenhang zwischen dem PBT-Anteil und der Prozesskinetikkonstante. Wie bereits in Kapitel 2 konnte Hypothese 3.2 aufgrund der eingesetzten Messtechnik –der Inline-Rheologie – nicht eindeutig bestätigt oder widerlegt werden. Auch durch ergänzende rheologische Analysen ließ sich kein signifikanter Unterschied bzw. klarer Trend hinsichtlich Viskosität oder Polymerarchitektur in den untersuchten Blendverhältnissen feststellen. Hypothese 3.1 konnte bestätigt werden: Es wurde keine signifikante Zunahme der Fließaktivierungsenergie mit steigendem PBT-Anteil bis 30 % (bezogen auf die Masse) festgestellt. Anhand der Relaxationszeitspektren konnte der Verzweigungsindex der untersuchten Blends ermittelt werden. Aus den vorliegenden Daten lässt sich jedoch nicht eindeutig bestimmen, ob eine der beiden Reaktionen bevorzugt abläuft oder welche spezifische Reaktion stattgefunden hat. Die unterschiedlichen Schmelzbereiche von rPET und PBT erwiesen sich dabei als wesentliches Hindernis: Da die Viskosität stark temperaturabhängig ist, mussten Messbedingungen gewählt werden, die für rPET geeignet sind, jedoch für PBT potenziell zu hohen Temperaturen darstellen, um eine zuverlässige rheologische Strukturaufklärung zu ermöglichen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die scherinduzierenden Parameter Durchsatz und Drehzahl einen signifikanten Einfluss auf die resultierende Viskosität von modifizierten rPET haben. In Abbildung 49 sind die Erkenntnisse dieser Arbeit modelhaft zusammengefasst. Wie aus der Abbildung zu entnehmen, hat die eingebrachte Scherung aufgrund der gewählten Drehzahl im A-Extruder einen signifikant größeren Einfluss auf die resultierende Viskosität, als die Verweilzeit im B-Extruder. Beide Messreihen, sowohl die Variation der Drehzahl als auch die Variation des Durchsatzes, welche die Verweilzeit im B-Extruder beeinflussen, haben gezeigt, dass kein linearer Zusammenhang mit der resultierenden Viskosität besteht. Vielmehr müssen die Prozessparameter gezielt an das jeweilige Polymer-Additiv-System angepasst und entsprechend optimiert werden.

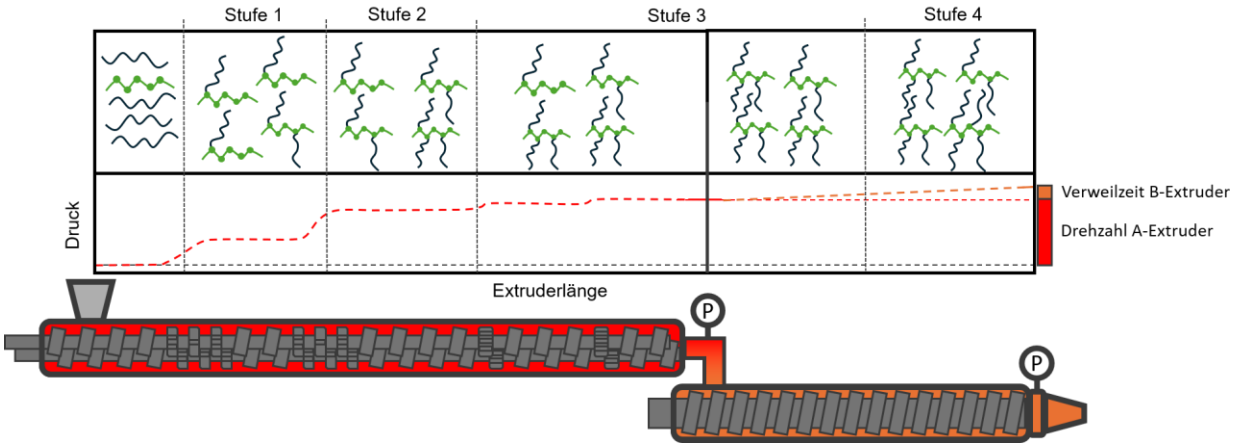


Abbildung 49: Zusammenfassende, modelhafte Darstellung der Ergebnisse.

Eine Optimierung dieser Prozessparameter resultiert in besseren rheologischen Eigenschaften, da der KV effektiver genutzt werden kann und ungewollte Nebenreaktionen minimiert werden. Die Ergebnisse zeigen, dass kein linearer Zusammenhang zwischen der resultierenden Viskosität und den scherinduzierten Verarbeitungsparametern besteht. Hohe Durchsätze und Drehzahlen zur Minimierung der Verweilzeit, um etwaigen thermischen Schädigungen vorzubeugen, sind für eine effektive KV-Nutzung genauso hinderlich, wie eine zu geringe Scherung. Die KV-Reaktion folgt einem sensiblen Gleichgewicht zwischen eingebrachter Scherung und partialer Verweilzeit. Wenn das verwendete rPET getrocknet ist, kann eine höhere Viskosität erzielt werden, wenn bei ausreichender Scherung die Verweilzeit erhöht wird. Die Ergebnisse zeigen weiter, dass die KV-Reaktion ausschließlich im Doppelschneckenextruder abläuft. Falls die gegebene Schneckenkonfiguration das Optimum aus eingebrachter Scherung und Verweilzeit verwendet wird, trägt dies zur schonenden Rezyklierung von rPET bei.

Das Recycling von PET für hochwertige Anwendungen ermöglicht eine erhebliche Reduzierung des PET-Abfallstroms und trägt somit zur Ressourcenschonung bei. Allerdings erschwert die teils starke Degradation von PET – verursacht durch molekulare Veränderungen und den Abbau des Molekulargewichts während des Recyclingprozesses – den Einsatz von rPET in solchen Anwendungen.

PET bzw. rPET wird beispielsweise als Extrusionsschaumstoff in der Bauindustrie oder als Partikelschaum im Verpackungssektor eingesetzt. Für den Schäumungsprozess sind insbesondere die Viskosität und die Schmelzefestigkeit des Polymers entscheidend für die resultierende Schaumstruktur[21,67,199,200]. Um die erforderlichen Materialeigenschaften zu erreichen, werden bislang vor allem die Menge und Art des KV sowie das eingesetzte Treibmittel variiert oder zusätzliche Additive verwendet.[14,201,202] Die vorliegende Arbeit zeigt jedoch, dass sich bei konstanter Formulierung allein durch Variation der Drehzahl des A-Extruders und des gewählten Durchsatzes unterschiedliche Polymerarchitekturen einstellen. Dadurch ändern sich sowohl die Viskosität als auch die Schmelzefestigkeit des Materials. Die Untersuchung des Einflusses der Drehzahl eines Doppelschneckenextruders auf die Schaumstoffdichte und die Zellmorphologie bei gleichbleibender Formulierung erscheint daher sinnvoll.

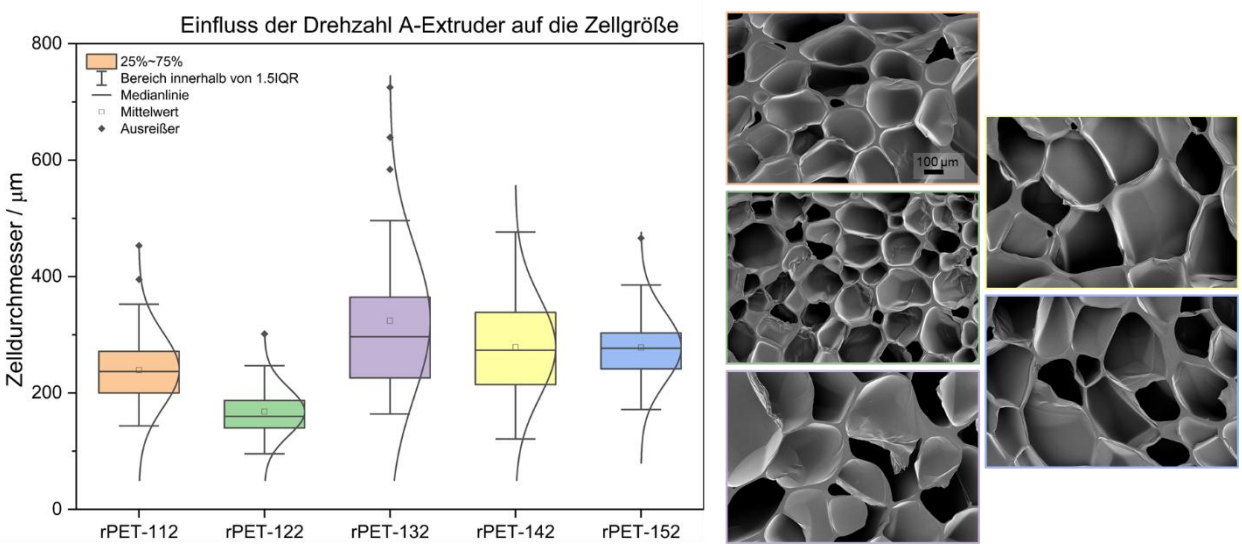


*Abbildung 50: Einfluss der Drehzahl des Doppelschneckenextruders auf die Schaummorphologie. Die Versuche wurden bei 265 °C und variierter Drehzahl des A-Extruders und 255 °C und 10 rpm im B-Extruder bei 6kg*h^{-1} durchgeführt. Die Formulierung wurde mit 0,5 % KV und 4,0 % CO_2 konstant gehalten.*

Abbildung 50 zeigt die Morphologie von rPET-Schaumstoffen in Abhängigkeit von der im A-Extruder eingestellten Drehzahl. Es wird angenommen, dass durch eine effektivere Nutzung des KV vergleichbare Schaumstoffdichten und Zellstrukturen erzielt werden können, wie sie sonst nur mit deutlich höheren KV-Konzentrationen erreichbar sind.[14,21]

Der Extrusionsprozess kann zudem durch den Einsatz von Simulationssoftware weiter optimiert werden. Die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse dienen dabei als Grundlage und liefern relevante Kenngrößen für die Modellierung. Insbesondere die Variation der Schneckenkonfiguration wird als vielversprechend erachtet. Die Korrelation zwischen spezifischen Schneckenelementen und der Viskosität bzw. Polymerarchitektur bietet großes Potenzial, den PET-Rezyklierprozess weiter zu verbessern und mit möglichst geringer KV-Konzentration ein hochwertiges Material zu erzeugen. Mithilfe einer Simulation lässt sich in kurzer Zeit berechnen, wie unterschiedliche Schneckengeometrien die eingebrachte Scherung beeinflussen. Durch die Gegenüberstellung mit entsprechenden Versuchen kann eine noch tiefere Prozess-Eigenschaft-Beziehung erarbeitet werden.

Diese Arbeit konnte zeigen, dass eine an den Extrusionsprozess gekoppelte Untersuchung (Inline-Rheometer und Düsendruck) keine signifikanten Informationen über die ablaufende Reaktion liefert. Zur Analyse der Reaktionskinetik – mit deren Hilfe der Extrusionsprozess auf molekularer Ebene beschrieben und besser verstanden werden kann – wären weiterführende Untersuchungen erforderlich. Dazu sollte der Extruder zu definierten Zeitpunkten gestoppt und entlang der Doppelschnecke Proben entnommen werden. Diese könnten anschließend, wie in dieser Arbeit beschrieben, rheologisch und spektroskopisch untersucht und die Veränderungen über die Schneckenlänge bzw. über die Prozesszeit dargestellt werden. Alternativ wäre es möglich, entlang des Extruders Bypässe zu installieren, um eine Probenahme während des laufenden Prozesses zu ermöglichen. Dadurch könnte die Probenahme entlang der Doppelschnecke im laufenden Betrieb erfolgen. Die Installation zusätzlicher Druckaufnehmer entlang des Extruders wird dagegen als wenig sinnvoll erachtet. In dieser Arbeit kam bereits ein Druckaufnehmer zum Einsatz, der etwa auf halber Extruderlänge positioniert war. Es konnten jedoch keine relevanten Druckänderungen festgestellt werden, da orthogonal zur Prozessrichtung kaum Druckschwankungen aufgetreten sind.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung des PET-Flaschen-Kreislauf. In Anlehnung an [10]..... 1

Abbildung 2: Strukturformel von PET.... 6

Abbildung 3: Mechanismen der hydrolytischen Zersetzung (A) sowie der β-H-Eliminierungen (B) aufgezeigt am Beispiel von PET. 8

Abbildung 4: Chemische Strukturen, die durch den Abbau von PET entstehen können. (a) und (b) Makroringe, (c) Polydiole und (d) Polydisäuren. 9

Abbildung 5: Anaerobe (a) und aerobe (b) Abbaureaktionen von PET während der Extrusion... 10

Abbildung 6: Überblick der wichtigsten funktionellen Gruppen von KVs für PET.... 11

Abbildung 7: Auftragung der Edukt- (links) und Produktkonzentration (rechts) in Abhängigkeit der Reaktionsordnung. 13

Abbildung 8: Einfluss der Polymerarchitekur auf die viskosen Eigenschaften von Polyolefine: Vergleich Linearer Polymerearchitektur mit Sternpolymer (links)[124] und KV-Konzentration (rechts)[133]. 26

Abbildung 9: Komplexe Viskosität (links) und van Gurp-Palmen-Plot (rechts) von rPET modifiziert mit variiertem PMDA-Anteil[62]. Abgedruckt mit Genehmigung von ACS Sustainable Chem. Eng. 2024, 12, 10, 4194-4202. Copyright (2024) American Chemical Society.... 27

Abbildung 10: Einfluss der chemischen Struktur des KVs auf die Viskosität von modifiziertem PET. PMDA und Joncryl (links) und PMDA und TGDDM (rechts)[135]. 28

Abbildung 11: Beispielhafter Verlauf von Speicher- (G´) und Verlustmodul (G´´) eines linearen Thermoplasts.... 29

Abbildung 12: Beispielhafter Verlauf des Verlustfaktors in Abhängigkeit der Polymerarchitektur (links) und der Seitenkettenlänge (rechts); In Anlehnung an Trinkle et al. [122]. 31

Abbildung 13: Modelhafter Verlauf von Speicher- und Verlustmodul über die Frequenz (links), Modelhafter Verlauf des Relaxationspektrum über die Relaxationszeit (rechts).... 33

Abbildung 14: Viskosität und Relaxationszeitspektrum von PS (links); Schematische Relaxationszeitspektren in Abhängigkeit der Polymerarchitektur (rechts).... 36

Abbildung 15: Thermodynamisch Voraussetzung des kritischer Keimradius (links), Keimbildungs- und Kristallwachstumsrate (rechts).... 39

Abbildung 16: Schematische Darstellung der Keimbildung an einem Verzweigungspunkt.....40

Abbildung 17: Schematischer Aufbau eines Inline-Rheometers.....54

Abbildung 18: Schematische Darstellung des in der Software ablaufenden Prozesses von der Messdatenerfassung bis zur Fließkurve. Die Parameter n und a beschreiben die Änderung der Viskosität im scherverdünnenden Bereich und im Übergangsbereich. 56

Abbildung 19: Schematische Dartstellung der Datenaufbereitung zur Bestimmung der Kristallisationskinetik.....65

Abbildung 20: Kraft-Zeit-Diagramm in Abhängigkeit der Scherrate (links); Reaktionskinetikkonstante in Abhängigkeit der Scherrate (rechts). 67

Abbildung 21: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Polymerarchitektur, Viskosität und Reaktivität des KVs.....68

Abbildung 22: Fließverhalten in Abhängigkeit der Scherrate (links), Relaxationsspektrum in Abhängigkeit der Scherrate (rechts), der Extrudate aus den Mikrocompounderversuchen. 70

Abbildung 23: Zeitliche Veränderung der Viskosität während der Extrusion, gemessen mit dem Inline-Rheometer (links); Fließkurven der Proben aus dem Prozessgleichgewicht bei 265 °C (rechts).....71

Abbildung 24: Zeitliche Veränderung der Viskosität während der Extrusion (links); Prozesskinetikkonstante in Abhängigkeit des Massestrom (rechts).....72

Abbildung 25: Veränderung der Viskosität (links) und der Prozesskinetikkonstante (rechts) während der Extrusion unter Berücksichtigung des Massestroms, gemessen im Inline-Rheometer. 75

Abbildung 26: Zeitliche Veränderung der spezifischen mechanische Energie im A- und B-Extruder während des Prozesses (links); Verteilung des Motorstroms im A- und B-Extruders im Prozessgleichgewicht (rechts). 77

Abbildung 27: Zeitliche Veränderung der Fließeigenschaften in Abhängigkeit des Massestroms. 79

Abbildung 28: Schematische Darstellung der Veränderung der Polymerstruktur und deren Einfluss auf die Viskosität über die Prozessdauer. 83

Abbildung 29: Zeitliche Veränderung der Nullscherrviskosität (links); Prozesskinetikkonstante in Abhängigkeit des Massestroms (rechts).....84

Abbildung 30: Skizzenhafte Darstellung der Fließkurven bei konstantem Massestrom. Die blauen Punkte markieren die Messpunkte für die Inline-Viskositätsmessung. Die grünen Punkte geben die jeweiligen kritischen Kreisfrequenzen an. 86

Abbildung 31: Zeitliche Veränderung des Verlustfaktors in Abhängigkeit des Massestroms 87

Abbildung 32: Zeitliche Veränderung der Relaxationszeit in Abhängigkeit des Massestroms 89

Abbildung 33: Einfluss Massestrom auf die Viskosität (links) gemessen im Kapillarrheometer und die Schmelzefestigkeit (rechts). 92

Abbildung 34: Einfluss des gewählten Massestroms auf das isotherme Kristallisationsverhalten: Relative Kristallisation (links), Kristallisationskonstanten (rechts). 93

Abbildung 35: Einfluss des Durchsatzes auf die Viskosität und den Verzweigungsindex. 94

Abbildung 36: Zeitliche Veränderung der Viskosität während der Extrusion bei variierter Drehzahl A-Extruder (links); Prozesskinetikkonstante in Abhängigkeit des Drehzahl A-Extruder (rechts) 96

Abbildung 37: Zeitliche Veränderung der spezifischen mechanische Energie im A- und B-Extruder während des Prozesses (links); Verteilung des Motorstroms im A- und B-Extruders im Prozessgleichgewicht (rechts). 98

Abbildung 38: Zeitliche Veränderung der Fließeigenschaften in Abhängigkeit der Drehzahl des Doppelschneckenextruders. 100

Abbildung 39: Zeitliche Veränderung der Nullscherviskosität in Abhängigkeit der Drehzahl des A-Extruders (links); Prozesskinetikkonstante berechnet aus Nullscherviskosität über die Drehzahl A-Extruder (rechts). 104

Abbildung 40: Zeitliche Veränderung der Relaxationszeit in Abhängigkeit der Drehzahl des Doppelschneckenextruders. 106

Abbildung 41: Rheologische Masterkurve bei 265 °C (links); Schmelzefestigkeit bei 265 °C (rechts). 110

Abbildung 42: Mittlere relative Kristallinität in Abhängigkeit der Drehzahl A-Extruder bei 220 °C (links); Kristallisationshalbwertszeiten bei variierter Isotherme (rechts). 111

Abbildung 43: Veränderung der Viskosität in Abhängigkeit der Drehzahl des A-Extruders..... 112

Abbildung 44: Zeitlicher Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit des PBT-Anteils über die Prozessdauer (links); Prozesskinetikkonstante in Abhängigkeit des PBT-Anteils (rechts). 113

Abbildung 45: Fließkurven bei der Referenztemperatur in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung. 116

Abbildung 46: Zeitliche Veränderung der Fließeigenschaften in Abhängigkeit des PBT-Anteils im Polymerblend. 118

Abbildung 47: Veränderung der Nullscherviskosität gemessen in Oszillation über die Prozessdauer. 120

Abbildung 48: Zeitlich Veränderung der Relaxationsspektren in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung. 122

Abbildung 49: Zusammenfassende, modelhafte Darstellung der Ergebnisse. 127

Abbildung 50: Einfluss der Drehzahl des Doppelschneckenextruders auf die Schaummorphologie. Die Versuche wurden bei 265 °C und variierter Drehzahl des A-Extruders und 255 °C und 10 rpm im B-Extruder bei 6kg*h^{-1} durchgeführt. Die Formulierung wurde mit 0,5 % KV und 4,0 % CO_2 konstant gehalten. 128

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gewählte Extrusionsparameter für die Versuchsdurchführung in Abhängigkeit von Drehzahl und Durchsatz. 52

Tabelle 2: Gewählte Extrusionsparameter für die Versuchsdurchführung in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung. 53

Tabelle 3: Übersicht der Messdaten aus den Extrusionsversuchen bei variiertem Massestrom. .. 78

Tabelle 4: Zeitliche Veränderung des Übergangsparameters in Abhängigkeit des Massestroms. 80

Tabelle 5: Zeitliche Veränderung der Nullscherviskosität in Abhängigkeit des Massestroms. 81

Tabelle 6: Prozesskinetikkonstanten aus der Nullscherviskositäten und der Inline-Rheologie Messung. 85

Tabelle 7: Rheologische Kennwerte zur Bestimmung des Verzweigungsgrades in Abhängigkeit des Massestroms. 90

Tabelle 8: Übersicht über die Temperaturen der Polymerschmelzen in Abhängigkeit der A-Extruder Drehzahl. 98

Tabelle 9: Zeitliche Veränderung der kritischen Relaxationszeit in Abhängigkeit der Drehzahl. 101

Tabelle 10: Zeitliche Veränderung des Übergangsparameters in Abhängigkeit der Drehzahl. ... 102

Tabelle 11: Zeitliche Veränderung der Nullscherviskosität in Abhängigkeit der Drehzahl des Doppelschneckenextruder. 103

Tabelle 12: Zeitliche Veränderung des Verzweigungsindex in Abhängigkeit der Drehzahl des Doppelschneckenextruder. 108

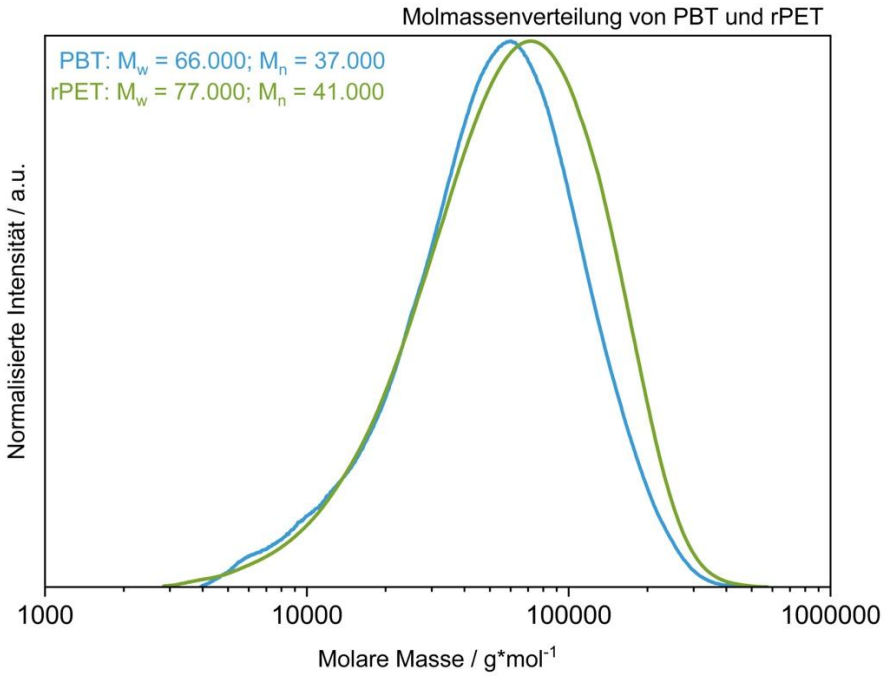
Tabelle 13: Zeitliche Veränderung der Nullscherviskosität in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung. 120

Tabelle 14: Veränderung des Verzweigungsindex über die Prozessdauer in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung. 123

Anhang

A. Molmassenverteilung

Die Molmassenverteilung der in dieser Arbeit untersuchten Polymere ist in Anhang A. 1 dargestellt. Aus der dort gezeigten Verteilungsfunktion geht hervor, dass PBT (blau) mit einer mittleren molaren Masse von 66.000 $g \cdot mol^{-1}$ zwar einen geringeren gewichtsmittleren Wert aufweist als rPET (grün) mit 77.000 $g \cdot mol^{-1}$, jedoch eine deutlich homogenere Verteilung der Polymerketten besitzt. Insbesondere im Bereich höherer Molmassen zeigt die Verteilungsfunktion von rPET eine signifikante Abweichung von einer idealen Gaußschen Normalverteilung.



Anhang A. 1: Molmassenverteilung PBT (blau) und rPET (grün); gemessen in Hexaisofluoropropanol gegen PMMA-Standard.

Dieses Verhalten lässt sich auf das Wiederaufbereitungsverfahren von rPET zurückführen. Um spezifische Materialeigenschaften – insbesondere eine definierte intrinsische Viskosität – zu erreichen, wird rPET einer weiteren Kondensationsreaktion in der Festphase unterzogen. Durch diesen Prozess kann die intrinsische Viskosität und damit auch die gewichtsmittlere molare Masse gezielt erhöht werden. Im Gegensatz zu klassischen Stufenreaktionen ist dieser Prozess jedoch nicht exakt steuerbar, was typischerweise zu einer breiteren Molmassenverteilung führt.

B. Konfiguration der Extrusionsanlage

Die Konfiguration der für diese Arbeit verwendeten Schnecken sind in Abbildung B. 1 (Doppelschneckenextruder) und Abbildung B. 2 (Einschneckenextruder) dargestellt.

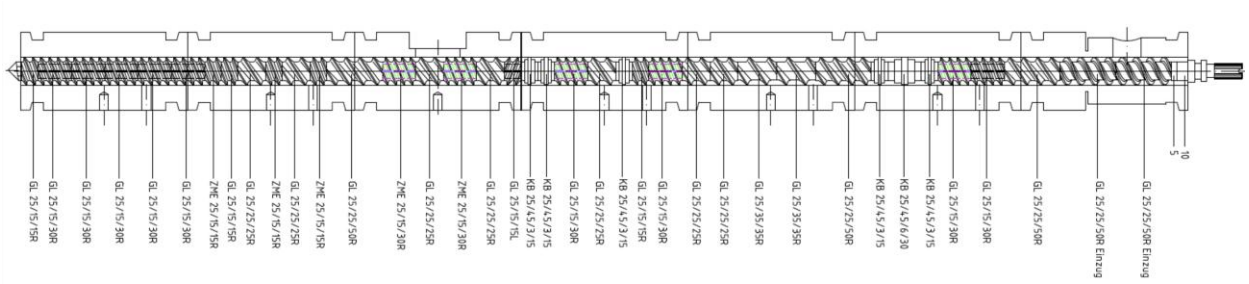


Abbildung B. 1: Schneckenkonfiguration des verwendeten Doppelschneckenextruders.

Die Konfiguration der Schnecken im Doppelschneckenextruder besteht aus Förderelementen (GL), Knetblöcken (KB) und Zahnmischelementen (ZMF), wobei die Geometrie der einzelnen Elemente variiert. Die Geometrie wird über die angeführten Zahlen beschrieben, wobei die erste Zahl immer den Durchmesser des Elements angibt.

Im Fall der Förderelemente und Zahnmischelemente geben die beiden folgenden Zahlen geben die benötigte Länge der Flanke, um eine Windung zu vollenden und die Gesamtlänge des Elements an. Somit ergibt sich für das Element GL 25/25/50 folgende Abmessungen, ein Durchmesser von 25 mm, eine Windungslängen von 25 mm und eine Gesamtlänge von 50 mm. Daraus ergibt sich, dass die Schneckenflanke zwei vollständige Windungen aufweist.

Bei den Knetblöcken geben die Zahlen den Winkel, um welchen jeder weitere Block versetzt ist, die Anzahl der inneren Blöcke und die Gesamtlänge des Elements an. Aus der Elementbezeichnung KB 25/45/3/30 ist zu entnehmen, dass das Element insgesamt 5 Blöcke besitzt, welche um jeweils 45° zueinander versetzt sind. Das Element ist insgesamt 30 mm lang.

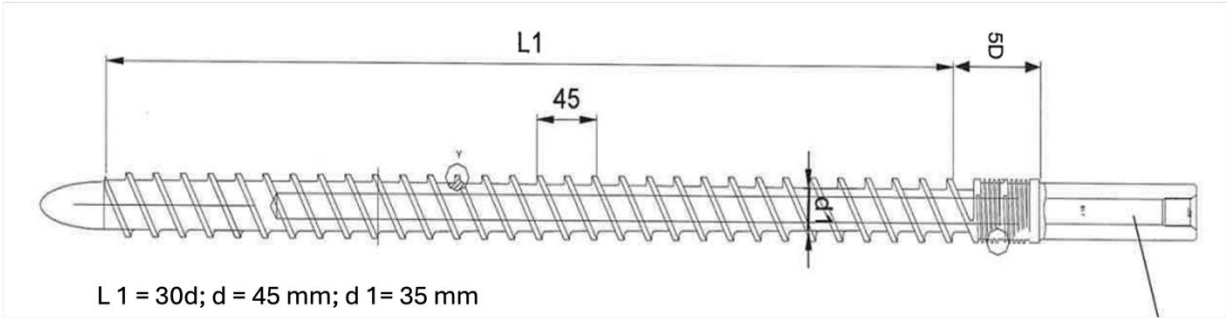
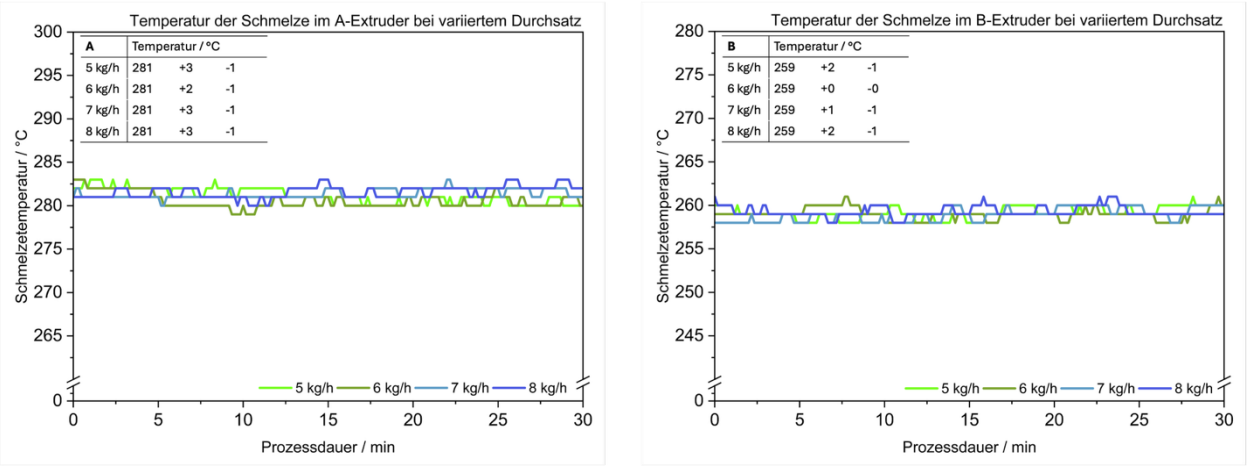


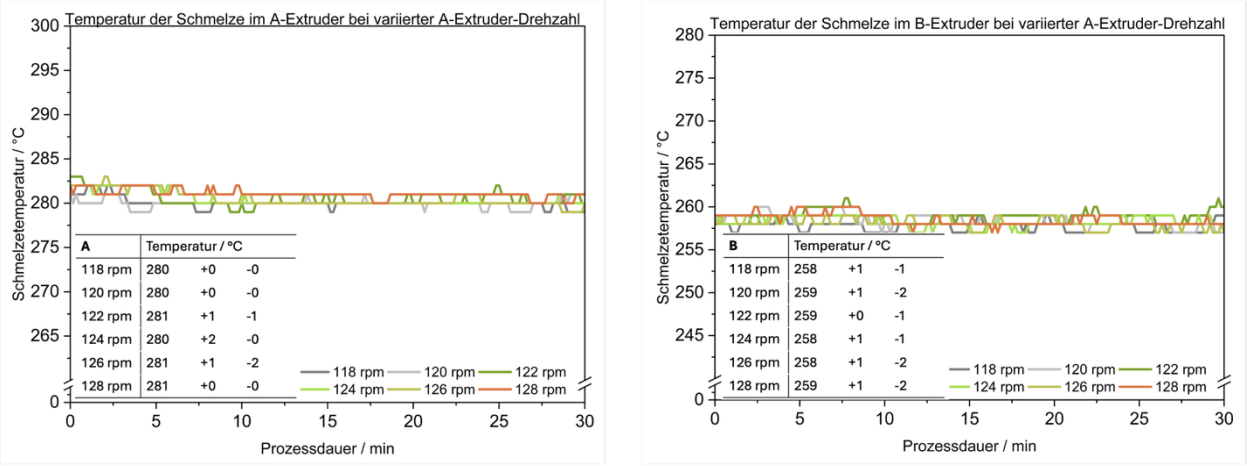
Abbildung B. 2: Schneckenkonfiguration Einschneckenextruder

C. Temperaturprofile während der Versuchsreihen

Der Temperaturfühler befindet sich jeweils am Ende des Extruders, d. h. am Übergang vom A- zum B-Extruder sowie an der Düse des B-Extruders. Diese Limitierung erlaubt keine Aussagen über mögliche Temperaturanstiege entlang des Extruders, was potenziell die Ursache für die geringen gemessenen Schwankungen sein könnte.

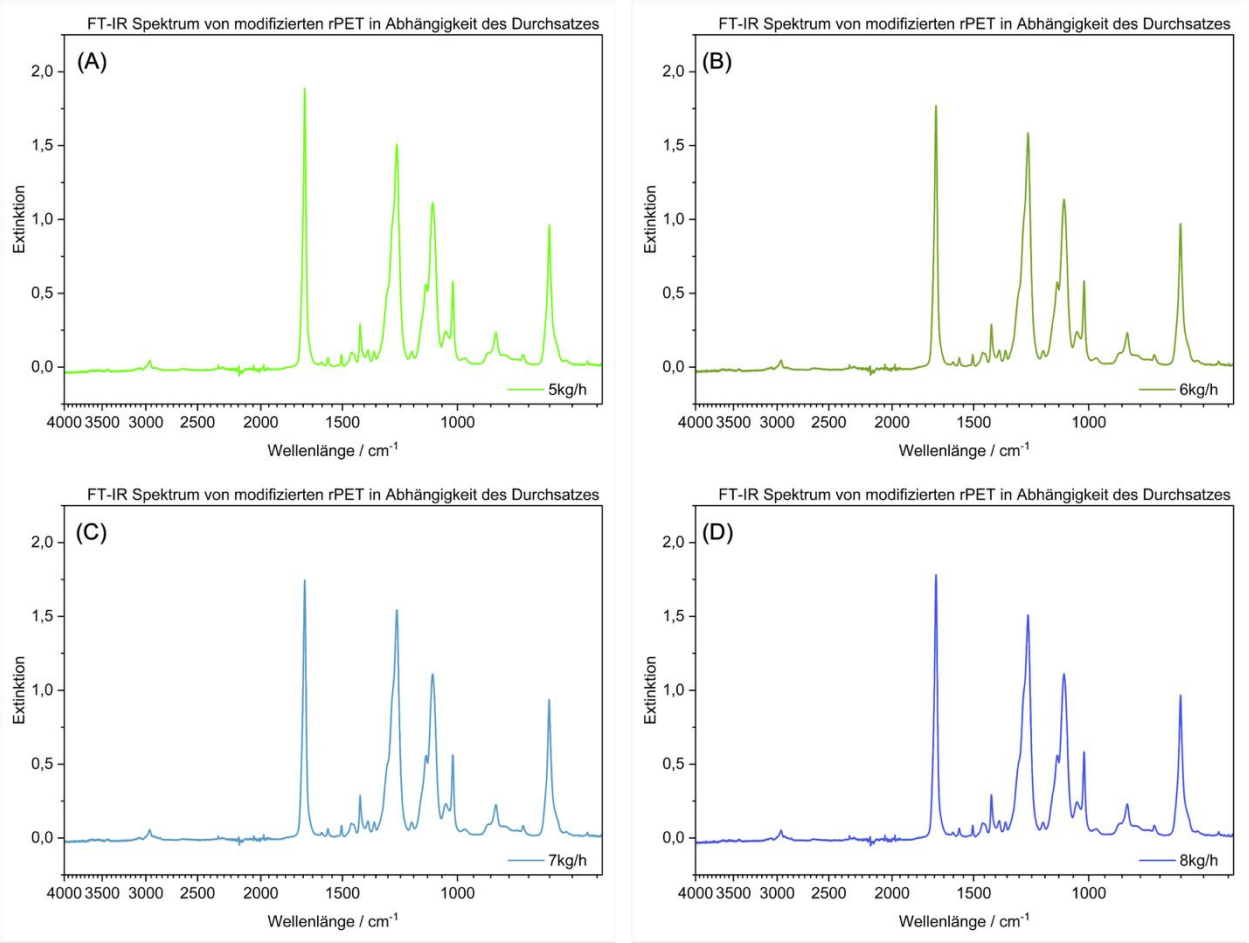


Anhang C. 1: Temperaturprofil im Doppelschneckenextruder (links) und Einschneckenextruder (rechts) in Abhängigkeit des Durchsatzes.

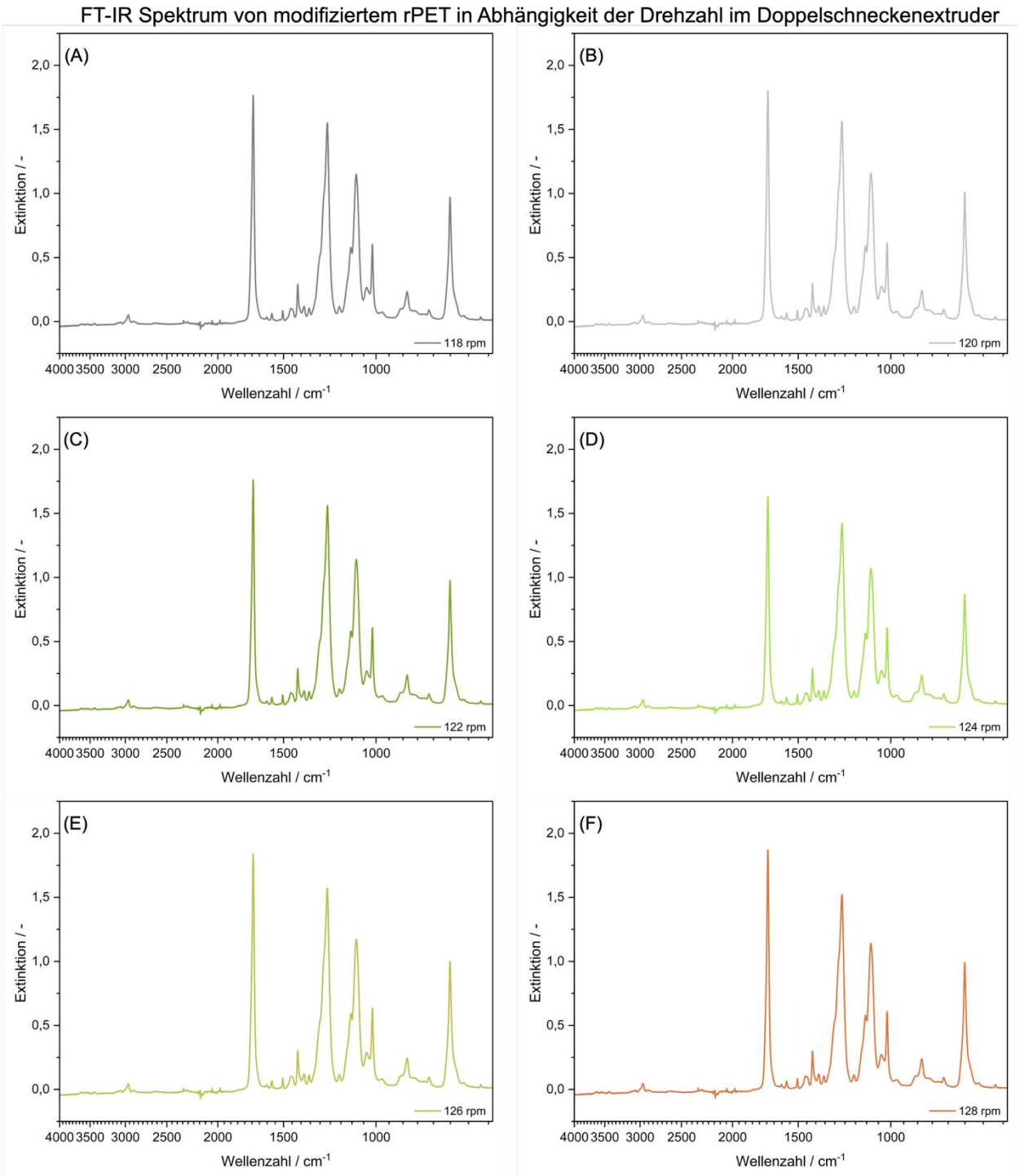


Anhang C. 2: Temperaturprofil im Doppelschneckenextruder (links) und Einschneckenextruder (rechts) in Abhängigkeit der Drehzahl des Doppelschneckenextruder.

D. FTIR-Spektren

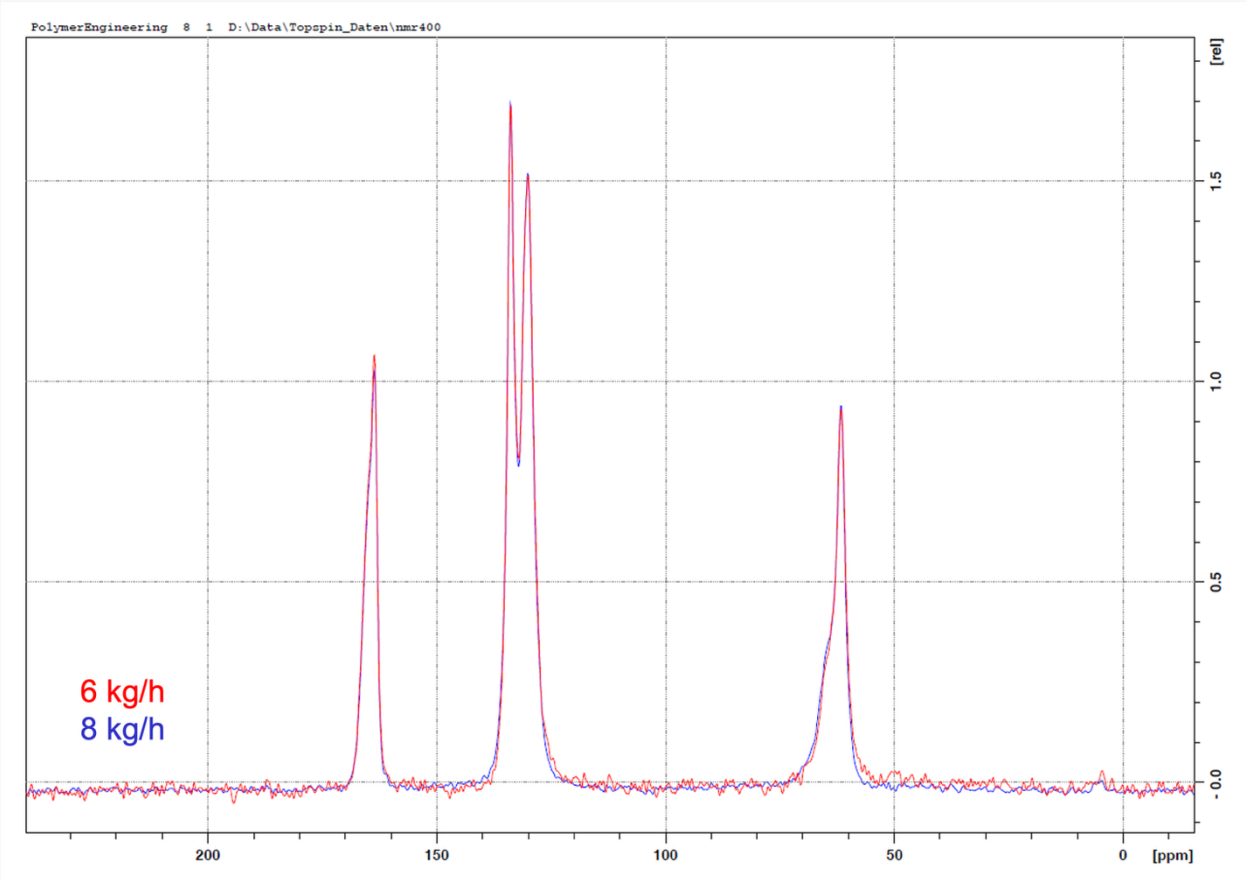


Anhang D. 1: FT-IR Spektren bei variiertem Durchsatz. (A) 5 kg/h, (B) 6 kg/h, (C) 7 kg/h und (D) 8 kg/h.

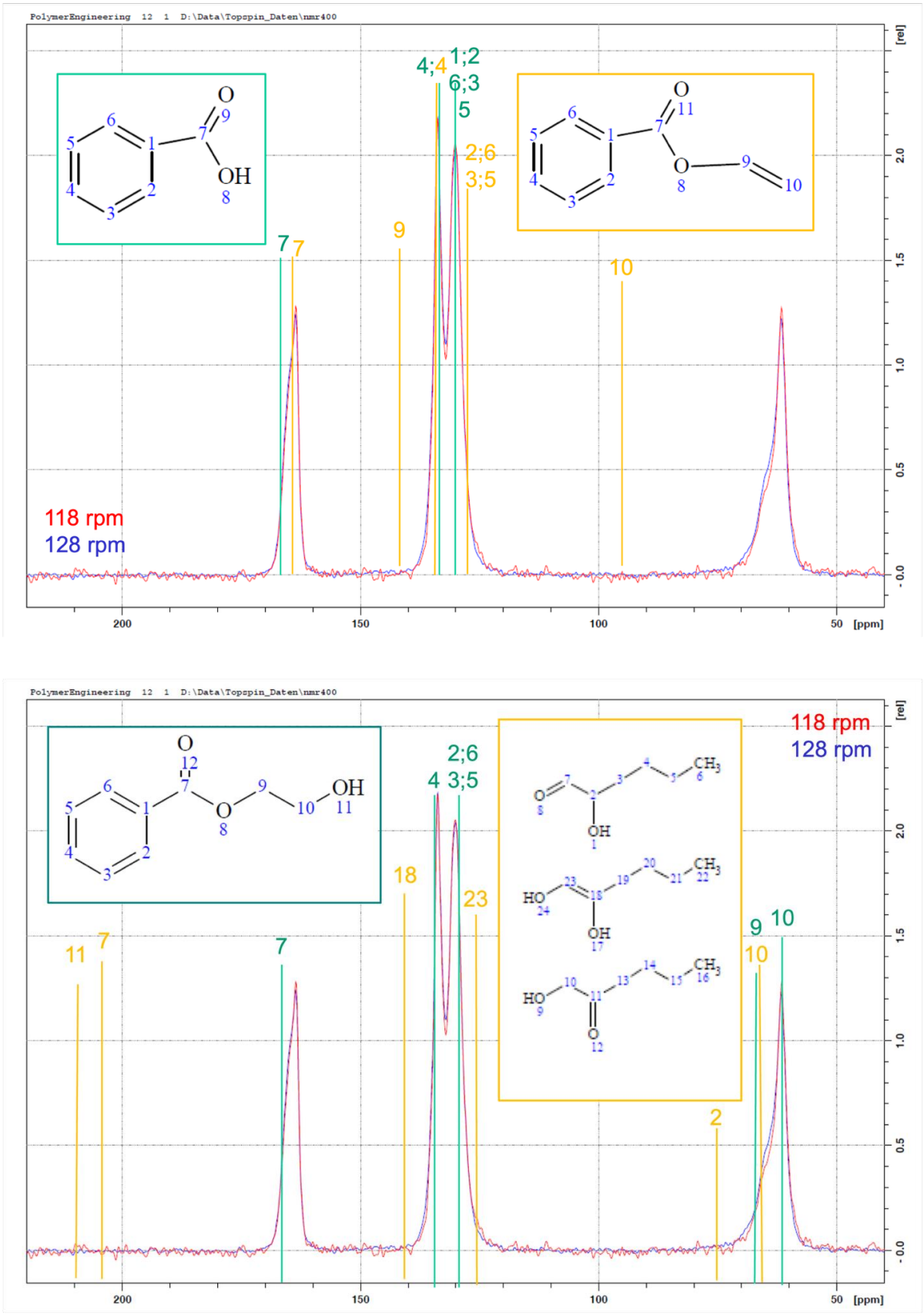


Anhang D. 2: FT-IR Spektren bei variierter Drehzahl des Doppelschneckenextruder. (A) 118 rpm, (B) 120 rpm, (C) 122 rpm, (D) 124 rpm, (E) 126 rpm und (F) 128rpm.

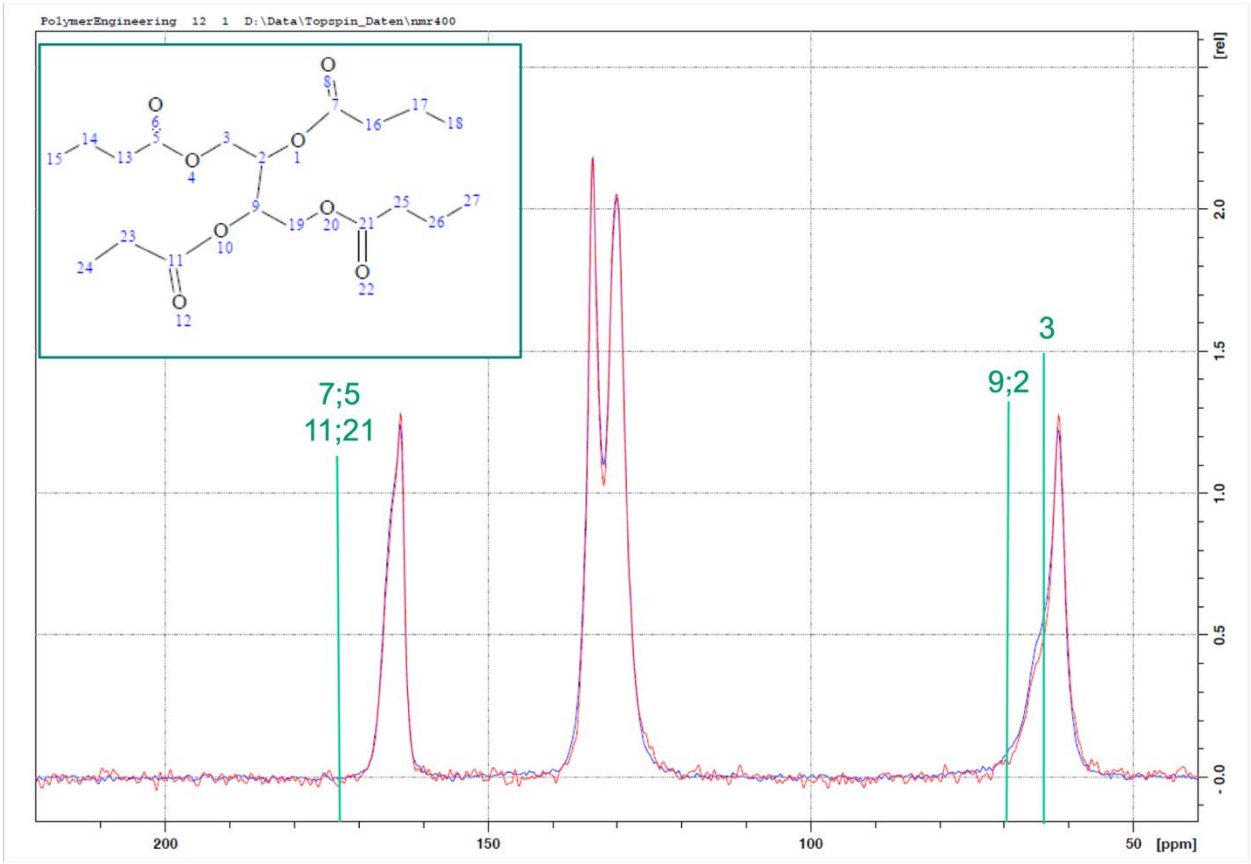
E. NMR-Spektren



Anhang E. 1: Vergleich ^{13}C-NMR-Spektren in Abhängigkeit des Durchsatzes.

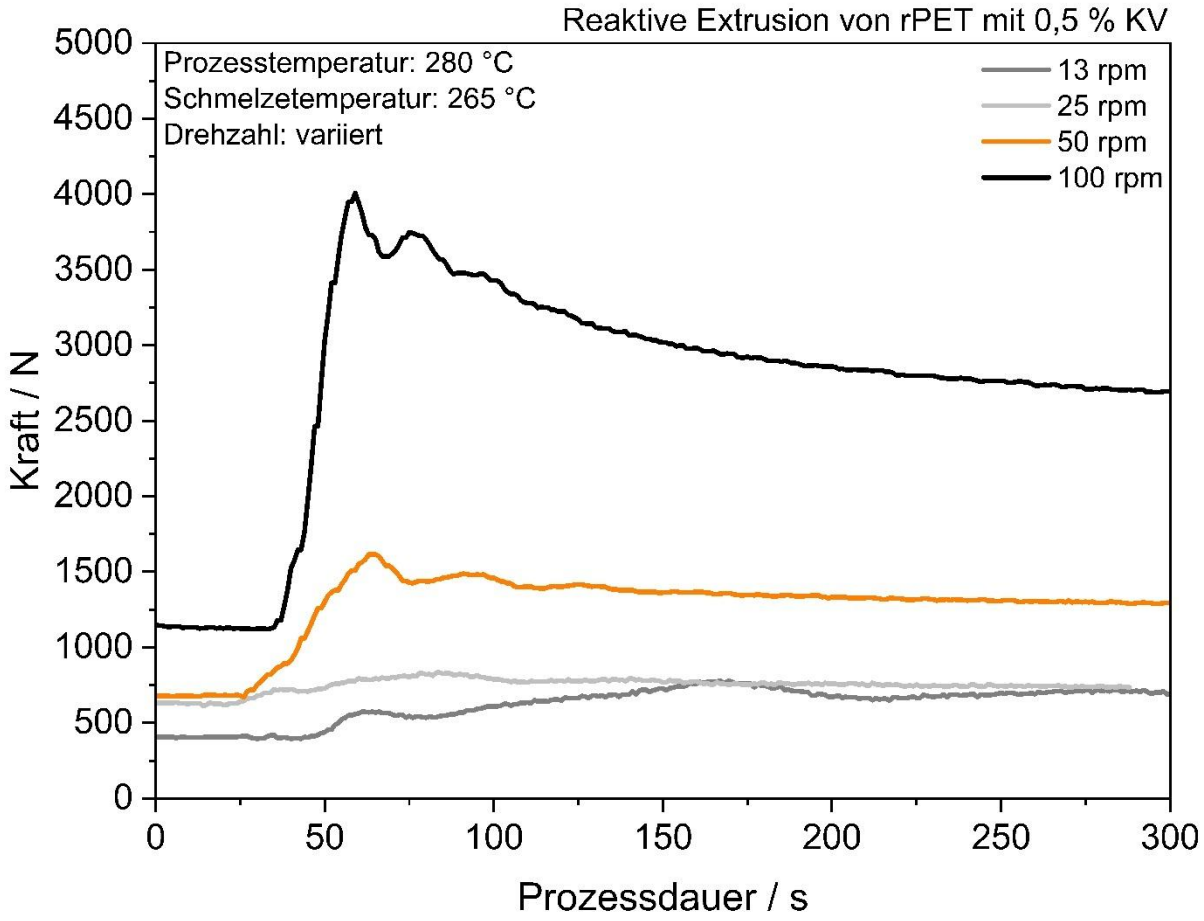


Anhang E. 2: ^{13}C-NMR-Spektren in Abhängigkeit der Drehzahl (118 rpm und 128 rpm). Die gelben Marker geben den chemischen Shift typischer Abbauprodukte der PET-Extrusion an. Da bei diesem Shift keine Bande detektierbar ist, können keine Aussagen über mögliche thermische Zersetzungen getroffen werden.



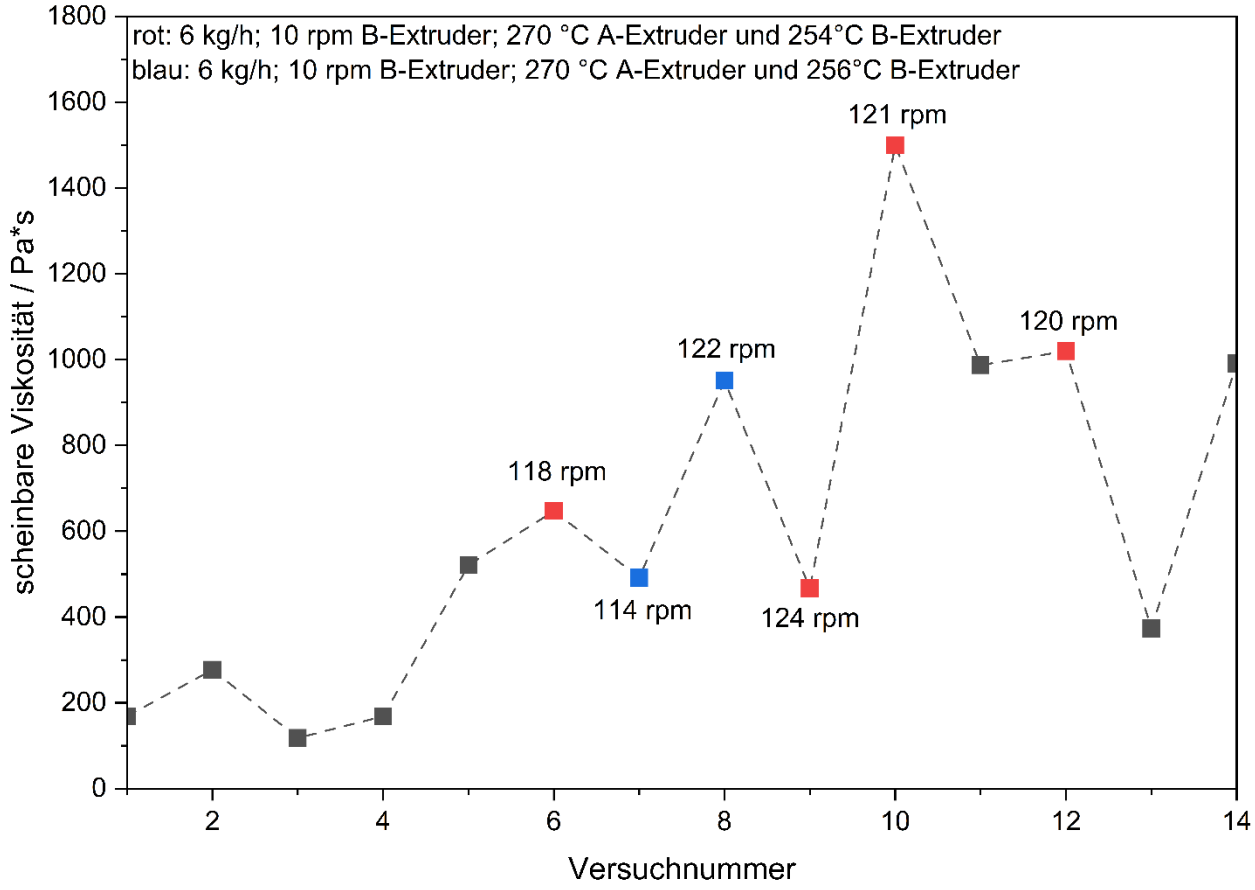
Anhang E. 3:13C-NMR-Spektren in Abhängigkeit der Drehzahl (118 rpm und 128 rpm). Die grünen Marker geben den chemischen Shift typischer Abbauprodukte der PET-Extrusion an. Da bei diesem Shift keine Bande detektierbar ist, können keine Aussagen über mögliche anaerobe Vernetzungen getroffen werden.

F. Mikrocompounder Versuche



Anhang F 1: Verlauf der Kraft in Abhängigkeit der gewählten Drehzahl des Mikrocompounder.

G. Vorversuche – Bayes´sche Optimierung der rPET Extrusion



Anhang G. 1: Verlauf der scheinbaren Viskosität über die mittels BO definierten Versuche.

Anhang G. 2: Übersicht über Input und Ergebnisse der BO-Vorversuche.

	Input-Parameter					Ergebnis
Lfd.-Nr.	Durchsatz kg/h	Drehzahl A rpm	Drehzahl B rpm	Temperatur A °C	Temperatur B °C	Viskosität Pa·s
1	6	130	9	250	255	169
2	8	130	10	270	260	277
3	4	150	10	250	250	118
4	5	122	8	256	252	169
5	5,4	119	10	270	252	521
6	6	118	10	270	254	647
7	6	114	10	270	256	492
8	6	122	10	270	256	951
9	6	124	10	270	254	467
10	6	121	10	270	254	1500
11	4,2	120	10	262	250	987
12	6	120	10	270	254	1020
13	4,1	121	8	250	250	373
14	5,9	120	10	270	254	991

Literatur- und Quellenverzeichnis

(1) Awaja, F.; Pavel, D. Recycling of PET. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41* (7), 1453–1477. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005.

(2) Alvarado Chacon, F.; Brouwer, M. T.; Thoden van Velzen, E. U. Effect of Recycled Content and RPET Quality on the Properties of PET Bottles, Part I: Optical and Mechanical Properties. *Packag. Technol. Sci.* **2020**, *33* (9), 347–357. https://doi.org/10.1002/pts.2490.

(3) Thoden van Velzen, E. U.; Brouwer, M. T.; Stärker, C.; Welle, F. Effect of Recycled Content and RPET Quality on the Properties of PET Bottles, Part II: Migration. *Packag. Technol. Sci.* **2020**, *33* (9), 359–371. https://doi.org/10.1002/pts.2528.

(4) NMWE. *PET MARKET IN EUROPE STATE OF PLAY*; Brüssel.

(5) Kretschmer, A. *Sammeln und Recyling von PET in Europa*. PlastVerarbeiter.

(6) Ingrao, C.; Wojnarowska, M. Findings from a Streamlined Life Cycle Assessment of PET-Bottles for Beverage-Packaging Applications, in the Context of Circular Economy. *Sci. Total Environ.* **2023**, *892*, 164805. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164805.

(7) Schyns, Z. O. G.; Shaver, M. P. Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42* (3). https://doi.org/10.1002/marc.202000415.

(8) Daver, F.; Gupta, R.; Kosior, E. Rheological Characterisation of Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) Modified by Reactive Extrusion. *J. Mater. Process. Technol.* **2008**, *204* (1–3), 397–402. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.11.090.

(9) Incarnato, L.; Scarfato, P.; Di Maio, L.; Acierno, D. Structure and Rheology of Recycled PET Modified by Reactive Extrusion. *Polymer (Guildf).* **2000**, *41* (18), 6825–6831. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00032-X.

(10) Gerolsteiner Brunnen GmbH & Co. KG. *Bottle-to-Bottle: Gerolsteiner Brunnen setzt sich für geschlossene PET-Kreisläufe ein*.

(11) Makkam, S.; Harnnarongchai, W. Rheological and Mechanical Properties of Recycled PET Modified by Reactive Extrusion. *Energy Procedia* **2014**, *56*, 547–553. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.191.

(12) Viora, L.; Combeau, M.; Pucci, M. F.; Perrin, D.; Liotier, P.-J.; Bouvard, J.-L.; Combeaud, C. A Comparative Study on Crystallisation for Virgin and Recycled Polyethylene Terephthalate (PET): Multiscale Effects on Physico-Mechanical Properties. *Polymers*

(Basel). **2023**, *15* (23), 4613. https://doi.org/10.3390/polym15234613.

(13) Torres, N.; Robin, J. J.; Boutevin, B. Study of Thermal and Mechanical Properties of Virgin and Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) before and after Injection Molding. *Eur. Polym. J.* **2000**, *36* (10), 2075–2080. https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00301-8.

(14) Himmelsbach, A.; Akdevelioglu, Y.; Nofar, M.; Ruckdäschel, H. Improving RPET/PBT Bead Foam Structure via Chain Extender Modification and Blend Variance. *J. Polym. Environ.* **2025**, *33* (3), 1517–1527. https://doi.org/10.1007/s10924-024-03360-z.

(15) Santiago-Calvo, M.; Himmelsbach, A.; Alonso, C.; Fernández, M.-T.; Cañibano, E.; Brütting, C.; Standau, T.; Ruckdäschel, H. Enhanced Flame-Retardant Performance of Undervalued Polyethylene Terephthalate Waste as a Potential Use in Foamed Materials. *J. Polym. Environ.* **2025**, *33* (1), 161–176. https://doi.org/10.1007/s10924-024-03424-0.

(16) Himmelsbach, A.; Standau, T.; Kuhnigk, J.; Bubmann, T.; Akdevelioglu, Y.; Nofar, M.; Ruckdäschel, H. Investigation of the Reaction Kinetics of Poly(Butylene Terephthalate) and Epoxide Chain Extender. *Macromol. Mater. Eng.* **2023**, *308* (7). https://doi.org/10.1002/mame.202200683.

(17) Assadi, R.; Colin, X.; Verdu, J. Irreversible Structural Changes during PET Recycling by Extrusion. *Polymer (Guildf).* **2004**, *45* (13), 4403–4412. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.04.029.

(18) Frounchi, M. Studies on Degradation of PET in Mechanical Recycling. *Macromol. Symp.* **1999**, *144* (1), 465–469. https://doi.org/10.1002/masy.19991440142.

(19) López, M. del M. C.; Ares Pernas, A. I.; Abad López, M. J.; Latorre, A. L.; López Vilariño, J. M.; González Rodríguez, M. V. Assessing Changes on Poly(Ethylene Terephthalate) Properties after Recycling: Mechanical Recycling in Laboratory versus Postconsumer Recycled Material. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *147* (3), 884–894. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.034.

(20) Wu, H.; Lv, S.; He, Y.; Qu, J.-P. The Study of the Thermomechanical Degradation and Mechanical Properties of PET Recycled by Industrial-Scale Elongational Processing. *Polym. Test.* **2019**, *77*, 105882. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.04.029.

(21) Standau, T.; Hädelt, B.; Schreier, P.; Altstädt, V. Development of a Bead Foam from an Engineering Polymer with Addition of Chain Extender: Expanded Polybutylene Terephthalate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57* (50), 17170–17176. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04799.

(22) Härth, M.; Dörnhöfer, A.; Kaschta, J.; Münstedt, H.; Schubert, D. W. Molecular Structure and Rheological Properties of a Poly(Ethylene Terephthalate) Modified by Two Different Chain Extenders. *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, *138* (13). https://doi.org/10.1002/app.50110.

(23) Härth, M.; Kaschta, J.; Schubert, D. W. Shear and Elongational Flow Properties of Long-Chain Branched Poly(Ethylene Terephthalates) and Correlations to Their Molecular Structure. *Macromolecules* **2014**, *47* (13), 4471–4478. https://doi.org/10.1021/ma5002657.

(24) Nofar, M.; Oğuz, H. Development of PBT/Recycled-PET Blends and the Influence of Using Chain Extender. *J. Polym. Environ.* **2019**, *27* (7), 1404–1417. https://doi.org/10.1007/s10924-019-01435-w.

(25) Guclu, M.; Alkan Göksu, Y.; Özdemir, B.; Ghanbari, A.; Nofar, M. Thermal Stabilization of Recycled PET Through Chain Extension and Blending with PBT. *J. Polym. Environ.* **2022**, *30* (2), 719–727. https://doi.org/10.1007/s10924-021-02238-8.

(26) Akdevelioğlu, Y.; Himmelsbach, A.; Ruckdäschel, H.; Nofar, M. Melt Rheological and Bead Foaming Behavior of Recycled Polyethylene Terephthalate/Polybutylene Terephthalate Blends Modified with a Joncryl Chain Extender. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2024**, *63* (14), 6222–6234. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c03371.

(27) Webb, H.; Arnott, J.; Crawford, R.; Ivanova, E. Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(Ethylene Terephthalate). *Polymers (Basel).* **2012**, *5* (1), 1–18. https://doi.org/10.3390/polym5010001.

(28) Bharadwaj, C.; Purbey, R.; Bora, D.; Chetia, P.; Maheswari R, U.; Duarah, R.; Dutta, K.; Sadiku, E. R.; Varaprasad, K.; Jayaramudu, J. A Review on Sustainable PET Recycling: Strategies and Trends. *Mater. Today Sustain.* **2024**, *27*, 100936. https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100936.

(29) Shi, L.; Zhu, L. Recent Advances and Challenges in Enzymatic Depolymerization and Recycling of PET Wastes. *ChemBioChem* **2024**, *25* (2). https://doi.org/10.1002/cbic.202300578.

(30) Wei, R.; Breite, D.; Song, C.; Gräsing, D.; Ploss, T.; Hille, P.; Schwerdtfeger, R.; Matysik, J.; Schulze, A.; Zimmermann, W. Biocatalytic Degradation Efficiency of Postconsumer Polyethylene Terephthalate Packaging Determined by Their Polymer Microstructures. *Adv. Sci.* **2019**, *6* (14). https://doi.org/10.1002/advs.201900491.

(31) Oda, K.; Wlodawer, A. Development of Enzyme-Based Approaches for Recycling PET on an Industrial Scale. *Biochemistry* **2024**. https://doi.org/10.1021/acs.biochem.3c00554.

(32) Muringayil Joseph, T.; Azat, S.; Ahmadi, Z.; Moini Jazani, O.; Esmaeili, A.; Kianfar, E.; Haponiuk, J.; Thomas, S. Polyethylene Terephthalate (PET) Recycling: A Review. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* **2024**, *9*, 100673. https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100673.

(33) Shojaei, B.; Abtahi, M.; Najafi, M. Chemical Recycling of PET : A Stepping-stone toward Sustainability. *Polym. Adv. Technol.* **2020**, *31* (12), 2912–2938. https://doi.org/10.1002/pat.5023.

(34) Sinha, V.; Patel, M. R.; Patel, J. V. Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. *J. Polym. Environ.* **2010**, *18* (1), 8–25. https://doi.org/10.1007/s10924-008-0106-7.

(35) Babaei, M.; Jalilian, M.; Shahbaz, K. Chemical Recycling of Polyethylene Terephthalate: A Mini-Review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2024**, *12* (3), 112507. https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112507.

(36) Seo, K. S.; Cloyd, J. D. Kinetics of Hydrolysis and Thermal Degradation of Polyester Melts. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42* (3), 845–850. https://doi.org/10.1002/app.1991.070420330.

(37) Fann, D.-M.; Huang, S. K.; Lee, J.-Y. Kinetics and Thermal Crystallinity of Recycled PET. I. Dynamic Cooling Crystallization Studies on Blends Recycled with Engineering PET. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *61* (8), 1375–1385. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960822)61:8<1375::AID-APP19>3.0.CO;2-Y.

(38) La Mantia, F. P.; Vinci, M. Recycling Poly(Ethyleneterephthalate). *Polym. Degrad. Stab.* **1994**, *45* (1), 121–125. https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)90187-2.

(39) Holland, B. .; Hay, J. . The Thermal Degradation of PET and Analogous Polyesters Measured by Thermal Analysis–Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Polymer (Guildf).* **2002**, *43* (6), 1835–1847. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00775-3.

(40) Elamri, A.; Lallam, A.; Harzallah, O.; Bencheikh, L. Mechanical Characterization of Melt Spun Fibers from Recycled and Virgin PET Blends. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42* (19), 8271–8278. https://doi.org/10.1007/s10853-007-1590-1.

(41) Lee, J. H.; Lim, K. S.; Hahm, W. G.; Kim, S. H. Properties of Recycled and Virgin Poly(Ethylene Terephthalate) Blend Fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128* (2), 1250–1256. https://doi.org/10.1002/app.38502.

(42) Spinacé, M. A. S.; De Paoli, M. A. Characterization of Poly(Ethylene Terephtalate) after Multiple Processing Cycles. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80* (1), 20–25.

https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010404)80:1<20::AID-APP1069>3.0.CO;2-S.

(43) Chen, X.; Hou, G.; Chen, Y.; Yang, K.; Dong, Y.; Zhou, H. Effect of Molecular Weight on Crystallization, Melting Behavior and Morphology of Poly(Trimethylene Terephalate). *Polym. Test.* **2007**, *26* (2), 144–153. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.08.011.

(44) Rosu, R. F.; Shanks, R. A.; Bhattacharya, S. N. Synthesis and Characterisation of Branched Poly(Ethylene Terephthalate). *Polym. Int.* **1997**, *42* (3), 267–275. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199703)42:3<267::AID-PI712>3.0.CO;2-Z.

(45) Bikiaris, D.; Karayannidis, G. Synthesis and Characterisation of Branched and Partially Crosslinked Poly(Ethylene Terephthalate). *Polym. Int.* **2003**, *52* (7), 1230–1239. https://doi.org/10.1002/pi.1264.

(46) Jayakannan, M.; Ramakrishnan, S. Synthesis and Thermal Analysis of Branched and Kinked Poly(Ethylene Terephthalate). *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1998**, *36* (2), 309–317. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19980130)36:2<309::AID-POLA14>3.0.CO;2-S.

(47) Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(Butylene Terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3* (12), 6427–6436. https://doi.org/10.1021/acsapm.1c01169.

(48) McKee, M. G.; Unal, S.; Wilkes, G. L.; Long, T. E. Branched Polyesters: Recent Advances in Synthesis and Performance. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30* (5), 507–539. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.01.009.

(49) Hudson, N.; MacDonald, W. A.; Neilson, A.; Richards, R. W.; Sherrington, D. C. Synthesis and Characterization of Nonlinear PETs Produced via a Balance of Branching and End-Capping. *Macromolecules* **2000**, *33* (25), 9255–9261. https://doi.org/10.1021/ma000656c.

(50) Ma, Y.; Agarwal, U. S.; Sikkema, D. J.; Lemstra, P. J. Solid-State Polymerization of PET: Influence of Nitrogen Sweep and High Vacuum. *Polymer (Guildf).* **2003**, *44* (15), 4085–4096. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00408-7.

(51) Himmelsbach, A.; Brütting, C.; Akdevelioglu, Y.; Albuquerque, R. Q.; Nofar, M.; Ruckdäschel, H. Non-isothermal Crystallization Kinetic of Recycled PET and Its Blends with PBT Modified with Epoxy-based Multifunctional Chain Extender. *J. Appl. Polym. Sci.* **2024**, *141* (19). https://doi.org/10.1002/app.55357.

(52) Lu, X. .; Hay, J. . Isothermal Crystallization Kinetics and Melting Behaviour of

Poly(Ethylene Terephthalate). *Polymer (Guildf).* **2001**, *42* (23), 9423–9431. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00502-X.

(53) Arhant, M.; Le Gall, M.; Le Gac, P.-Y.; Davies, P. Impact of Hydrolytic Degradation on Mechanical Properties of PET - Towards an Understanding of Microplastics Formation. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *161*, 175–182. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.021.

(54) Stearne, J. M.; Ward, I. M. The Tensile Behaviour of Polyethylene Terephthalate. *J. Mater. Sci.* **1969**, *4* (12), 1088–1096. https://doi.org/10.1007/BF00549849.

(55) Welle, F. Twenty Years of PET Bottle to Bottle Recycling—An Overview. *Resour. Conserv. Recycl.* **2011**, *55* (11), 865–875. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.04.009.

(56) Nait-Ali, L. K.; Colin, X.; Bergeret, A. Kinetic Analysis and Modelling of PET Macromolecular Changes during Its Mechanical Recycling by Extrusion. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96* (2), 236–246. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.11.004.

(57) Al-Itry, R.; Lamnawar, K.; Maazouz, A. Improvement of Thermal Stability, Rheological and Mechanical Properties of PLA, PBAT and Their Blends by Reactive Extrusion with Functionalized Epoxy. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97* (10), 1898–1914. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.028.

(58) Gooneie, A.; Simonetti, P.; Salmeia, K. A.; Gaan, S.; Hufenus, R.; Heuberger, M. P. Enhanced PET Processing with Organophosphorus Additive: Flame Retardant Products with Added-Value for Recycling. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *160*, 218–228. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.12.028.

(59) Colin, X.; Verdu, J. Polymer Degradation during Processing. *Comptes Rendus. Chim.* **2006**, *9* (11–12), 1380–1395. https://doi.org/10.1016/j.crci.2006.06.004.

(60) Jabarin, S. A.; Lofgren, E. A. Effects of Water Absorption on Physical Properties and Degree of Molecular Orientation of Poly (Ethylene Terephthalate). *Polym. Eng. Sci.* **1986**, *26* (9), 620–625. https://doi.org/10.1002/pen.760260907.

(61) Pirzadeh, E.; Zadhoush, A.; Haghighat, M. Hydrolytic and Thermal Degradation of PET Fibers and PET Granule: The Effects of Crystallization, Temperature, and Humidity. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106* (3), 1544–1549. https://doi.org/10.1002/app.26788.

(62) Himmelsbach, A.; Gerschmann, L.; Akdevelioğlu, Y.; Nofar, M.; Ruckdäschel, H. Reaction Kinetics of Recycled Polyethylene Terephthalate with PMDA Chain Extender Analyzed by

a Microcompounder. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2024**, *12* (10), 4194–4202. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07795.

(63) Standau, T.; Nofar, M.; Dörr, D.; Ruckdäschel, H.; Altstädt, V. A Review on Multifunctional Epoxy-Based Joncryl® ADR Chain Extended Thermoplastics. *Polym. Rev.* **2022**, *62* (2), 296–350. https://doi.org/10.1080/15583724.2021.1918710.

(64) Villalobos, M.; Awojulu, A.; Greeley, T.; Turco, G.; Deeter, G. Oligomeric Chain Extenders for Economic Reprocessing and Recycling of Condensation Plastics. *Energy* **2006**, *31* (15), 3227–3234. https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.03.026.

(65) Romão, W.; Franco, M. F.; Corilo, Y. E.; Eberlin, M. N.; Spinacé, M. A. S.; De Paoli, M.-A. Poly (Ethylene Terephthalate) Thermo-Mechanical and Thermo-Oxidative Degradation Mechanisms. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94* (10), 1849–1859. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.017.

(66) Himmelsbach, A.; Gerschmann, L.; Akdevelioğlu, Y.; Nofar, M.; Ruckdäschel, H. Kinetic Analysis of PMDA-Induced Chain Extension in Polyester Blends: Differential Reactivity of RPET and PBT during Reactive Extrusion. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2025**, *64* (5), 2553–2560. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c03933.

(67) Köppl, T.; Raps, D.; Altstädt, V. E-PBT—Bead Foaming of Poly(Butylene Terephthalate) by Underwater Pelletizing. *J. Cell. Plast.* **2014**, *50* (5), 475–487. https://doi.org/10.1177/0021955X14528524.

(68) Raffa, P.; Coltelli, M.-B.; Savi, S.; Bianchi, S.; Castelvetro, V. Chain Extension and Branching of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) with Di- and Multifunctional Epoxy or Isocyanate Additives: An Experimental and Modelling Study. *React. Funct. Polym.* **2012**, *72* (1), 50–60. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.10.007.

(69) Yang, Z.; Xin, C.; Mughal, W.; Li, X.; He, Y. High-melt-elasticity Poly(Ethylene Terephthalate) Produced by Reactive Extrusion with a Multi-functional Epoxide for Foaming. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135* (8). https://doi.org/10.1002/app.45805.

(70) Bikiaris, D. N.; Karayannidis, G. P. Thermomechanical Analysis of Chain-Extended PET and PBT. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60* (1), 55–61. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960404)60:1<55::AID-APP7>3.0.CO;2-U.

(71) Japon, S.; Boogh, L.; Leterrier, Y.; Månson, J.-A. E. Reactive Processing of Poly(Ethylene Terephthalate) Modified with Multifunctional Epoxy-Based Additives. *Polymer (Guildf).* **2000**, *41* (15), 5809–5818. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00768-5.

(72) Najafi, N.; Heuzey, M. C.; Carreau, P. J.; Wood-Adams, P. M. Control of Thermal Degradation of Polylactide (PLA)-Clay Nanocomposites Using Chain Extenders. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97* (4), 554–565. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.016.

(73) Jacques, B.; Devaux, J.; Legras, R.; Nield, E. Investigation on Model Molecules of the Reactions Induced by Triphenyl Phosphite Addition during Polyester Processing. *Macromolecules* **1996**, *29* (9), 3129–3138. https://doi.org/10.1021/ma946431h.

(74) Karayannidis, G. P.; Psalida, E. A. Chain Extension of Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) with 2,2?-(1,4-Phenylene)Bis(2-Oxazoline). *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77* (10), 2206–2211. https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000906)77:10<2206::AID-APP14>3.0.CO;2-D.

(75) Jacques, B.; Devaux, J.; Legras, R.; Nield, E. Reactions Induced by Triphenyl Phosphite Addition during Melt Mixing of PET/PBT Blends: Chromatographic Evidence of a Molecular Weight Increase Due to the Creation of Bonds of Two Different Natures. *Polymer (Guildf).* **1997**, *38* (21), 5367–5377. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00097-9.

(76) Takamura, M.; Nakamura, T.; Takahashi, T.; Koyama, K. Effect of Type of Peroxide on Cross-Linking of Poly(l-Lactide). *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93* (10), 1909–1916. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.07.001.

(77) Yan, H.; Yuan, H.; Gao, F.; Zhao, L.; Liu, T. Modification of Poly(Ethylene Terephthalate) by Combination of Reactive Extrusion and Followed Solid-state Polycondensation for Melt Foaming. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (44). https://doi.org/10.1002/app.42708.

(78) Guo, B.; Chan, C.-M. Chain Extension of Poly(Butylene Terephthalate) by Reactive Extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71* (11), 1827–1834. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990314)71:11<1827::AID-APP13>3.0.CO;2-7.

(79) Ojijo, V.; Ray, S. S. Super Toughened Biodegradable Polylactide Blends with Non-Linear Copolymer Interfacial Architecture Obtained via Facile in-Situ Reactive Compatibilization. *Polymer (Guildf).* **2015**, *80*, 1–17. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.10.038.

(80) Chalamet, Y.; Taha, M.; Berzin, F.; Vergnes, B. Carboxyl Terminated Polyamide 12 Chain Extension by Reactive Extrusion Using a Dioxazoline Coupling Agent. Part II: Effects of Extrusion Conditions. *Polym. Eng. Sci.* **2002**, *42* (12), 2317–2327.

https://doi.org/10.1002/pen.11118.

(81) Vergnes, B.; Berzin, F. Modelling of Flow and Chemistry in Twin Screw Extruders. *Plast. Rubber Compos.* **2004**, *33* (9–10), 409–415. https://doi.org/10.1179/174328904X24916.

(82) Farahanchi, A.; Sobkowicz, M. J. Kinetic and Process Modeling of Thermal and Mechanical Degradation in Ultrahigh Speed Twin Screw Extrusion. *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *138*, 40–46. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.02.009.

(83) Shishuang, G.; Ying, Z.; Anna, Z.; Xiao, H. Polystyrene Prepared by Reactive Extrusion: Kinetics and Effect of Processing Parameters. *Polym. Adv. Technol.* **2004**, *15* (4), 185–191. https://doi.org/10.1002/pat.436.

(84) Vergnes, B.; Berzin, F. Modeling of Reactive Systems in Twin-Screw Extrusion: Challenges and Applications. *Comptes Rendus. Chim.* **2006**, *9* (11–12), 1409–1418. https://doi.org/10.1016/j.crci.2006.07.006.

(85) Lum, R. M. Thermal Decomposition of Poly(Butylene Terephthalate). *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1979**, *17* (1), 203–213. https://doi.org/10.1002/pol.1979.170170120.

(86) Iberl, S.; Voccia, M.; Ritacco, I.; Odenwald, L.; Baur, M.; Falivene, L.; Caporaso, L.; Mecking, S. Keto-Polyethylene Material from Pd(II)-Catalyzed Copolymerization with Continuous Carbon Monoxide Feed. *ACS Catal.* **2025**, *15* (10), 8259–8267. https://doi.org/10.1021/acscatal.5c00935.

(87) Lin, F.; Voccia, M.; Odenwald, L.; Göttker-Schnetmann, I.; Falivene, L.; Caporaso, L.; Mecking, S. Origin of Suppressed Chain Transfer in Phosphinephenolato Ni(II)-Catalyzed Ethylene Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145* (51), 27950–27957. https://doi.org/10.1021/jacs.3c06597.

(88) Voccia, M.; Odenwald, L.; Baur, M.; Lin, F.; Falivene, L.; Mecking, S.; Caporaso, L. Mechanistic Insights into Ni(II)-Catalyzed Nonalternating Ethylene–Carbon Monoxide Copolymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (33), 15111–15117. https://doi.org/10.1021/jacs.2c04563.

(89) Atkins, P.; de Paula, J. *Physikalische Chemie*, 5. Auflage.; Wiley-VCH GmbH, 2013.

(90) Wedler, G.; Freund, H.-J. *Lehr- Und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*, 7. Auflage.; Wiley-VCH GmbH, 2018.

(91) Zhao, X.; Wei, Y.; Wang, Z.; Chen, F.; Ojokoh, A. O. Reaction Kinetics in Food Extrusion: Methods and Results. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2011**, *51* (9), 835–854.

https://doi.org/10.1080/10408398.2010.483023.

(92) Elias, H.-G. *Makromoleküle*, 6. Auflage.; Wiley-VCH GmbH, 1999.

(93) Costa, A. R. M.; Almeida, T. G.; Silva, S. M. L.; Carvalho, L. H.; Canedo, E. L. Chain Extension in Poly(Butylene-Adipate-Terephthalate). Inline Testing in a Laboratory Internal Mixer. *Polym. Test.* **2015**, *42*, 115–121. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.01.007.

(94) Bethke, C.; Goller, S. M.; Ngoc, U. L. Du; Kaysser, S. T.; Altstädt, V.; Ruckdäschel, H. Tailoring Epoxy Resin Foams by Pre-Curing with Neat Amine Hardeners and Its Derived Carbamates. *Polymers (Basel).* **2021**, *13* (8), 1348. https://doi.org/10.3390/polym13081348.

(95) Winck, J.; Gottschalk, T.; Thommes, M. Predicting Residence Time and Melt Temperature in Pharmaceutical Hot Melt Extrusion. *Pharmaceutics* **2023**, *15* (5), 1417. https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15051417.

(96) Xia, T.; Xi, Z.; Liu, T.; Pan, X.; Fan, C.; Zhao, L. Melt Foamability of Reactive Extrusion-modified Poly(Ethylene Terephthalate) with Pyromellitic Dianhydride Using Supercritical Carbon Dioxide as Blowing Agent. *Polym. Eng. Sci.* **2015**, *55* (7), 1528–1535. https://doi.org/10.1002/pen.23995.

(97) Zhai, W.; Kim, Y.-W.; Park, C. B. Steam-Chest Molding of Expanded Polypropylene Foams. 1. DSC Simulation of Bead Foam Processing. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49* (20), 9822–9829. https://doi.org/10.1021/ie101085s.

(98) Wang, S.; Pang, S.; Xu, N.; Pan, L.; Lin, Q. In Situ Compatibilization of Polylactide/Thermoplastic Polyester Elastomer Blends Using a Multifunctional Epoxide Compound as a Processing Agent. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133* (20). https://doi.org/10.1002/app.43424.

(99) Bubmann, T.; Seidel, A.; Ruckdäschel, H.; Altstädt, V. Transparent PC/PMMA Blends with Enhanced Mechanical Properties via Reactive Compounding of Functionalized Polymers. *Polymers (Basel).* **2021**, *14* (1), 73. https://doi.org/10.3390/polym14010073.

(100) Borman, W. F. H. Molecular Weight–Viscosity Relationships for Poly(1,4-butylene Terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, *22* (8), 2119–2126. https://doi.org/10.1002/app.1978.070220804.

(101) Hale, W.; Lee, J.-H.; Keskkula, H.; Paul, D. . Effect of PBT Melt Viscosity on the

Morphology and Mechanical Properties of Compatibilized and Uncompatibilized Blends with ABS. *Polymer (Guildf).* **1999**, *40* (13), 3621–3629. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00583-7.

(102) Dhavalikar, R.; Xanthos, M. Parameters Affecting the Chain Extension and Branching of PET in the Melt State by Polyepoxides. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87* (4), 643–652. https://doi.org/10.1002/app.11425.

(103) Lohse, D. J.; Milner, S. T.; Fetters, L. J.; Xenidou, M.; Hadjichristidis, N.; Mendelson, R. A.; García-Franco, C. A.; Lyon, M. K. Well-Defined, Model Long Chain Branched Polyethylene. 2. Melt Rheological Behavior. *Macromolecules* **2002**, *35* (8), 3066–3075. https://doi.org/10.1021/ma0117559.

(104) Villmow, T.; Kretzschmar, B.; Pötschke, P. Influence of Screw Configuration, Residence Time, and Specific Mechanical Energy in Twin-Screw Extrusion of Polycaprolactone/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2010**, *70* (14), 2045–2055. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.07.021.

(105) Poulesquen, A.; Vergnes, B. A Study of Residence Time Distribution in Co-rotating Twin-screw Extruders. Part I: Theoretical Modeling. *Polym. Eng. Sci.* **2003**, *43* (12), 1841–1848. https://doi.org/10.1002/pen.10156.

(106) Thompson, S. A.; Williams, R. O. Specific Mechanical Energy – An Essential Parameter in the Processing of Amorphous Solid Dispersions. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2021**, *173*, 374–393. https://doi.org/10.1016/j.addr.2021.03.006.

(107) Gálvez, J.; Correa Aguirre, J.; Hidalgo Salazar, M.; Vera Mondragón, B.; Wagner, E.; Caicedo, C. Effect of Extrusion Screw Speed and Plasticizer Proportions on the Rheological, Thermal, Mechanical, Morphological and Superficial Properties of PLA. *Polymers (Basel).* **2020**, *12* (9), 2111. https://doi.org/10.3390/polym12092111.

(108) Gigante, V.; Aliotta, L.; Dal Pont, B.; Titone, V.; Botta, L.; La Mantia, F. P.; Lazzeri, A. Tailoring Morphology and Mechanical Properties of PLA/PBSA Blends Optimizing the Twin-Screw Extrusion Processing Parameters Aided by a 1D Simulation Software. *Polym. Test.* **2023**, *129*, 108294. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108294.

(109) Zhu, W.; Jaluria, Y. Residence Time and Conversion in the Extrusion of Chemically Reactive Materials. *Polym. Eng. Sci.* **2001**, *41* (7), 1280–1291. https://doi.org/10.1002/pen.10828.

(110) Cha, J.; White, J. L. Maleic Anhydride Modification of Polyolefin in an Internal Mixer and

a Twin-screw Extruder: Experiment and Kinetic Model. *Polym. Eng. Sci.* **2001**, *41* (7), 1227–1237. https://doi.org/10.1002/pen.10824.

(111) Cha, J.; White, J. L. Styrene Grafting onto a Polyolefin in an Internal Mixer and a Twin-screw Extruder: Experiment and Kinetic Model. *Polym. Eng. Sci.* **2001**, *41* (7), 1238–1250. https://doi.org/10.1002/pen.10825.

(112) Calderón, B. A.; McCaughey, M. S.; Thompson, C. W.; Barinelli, V. L.; Sobkowicz, M. J. Evaluating the Influence of Specific Mechanical Energy on Biopolymer Blends Prepared via High-Speed Reactive Extrusion. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1* (6), 1410–1419. https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00177.

(113) Domenech, T.; Peuvrel-Disdier, E.; Vergnes, B. The Importance of Specific Mechanical Energy during Twin Screw Extrusion of Organoclay Based Polypropylene Nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *75*, 7–14. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.11.016.

(114) Rauwendaal, C. J. Analysis and Experimental Evaluation of Twin Screw Extruders. *Polym. Eng. Sci.* **1981**, *21* (16), 1092–1100. https://doi.org/10.1002/pen.760211608.

(115) Zhang, X.; Feng, L.; Hoppe, S.; Hu, G. Local Residence Time, Residence Revolution, and Residence Volume Distributions in Twin-screw Extruders. *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48* (1), 19–28. https://doi.org/10.1002/pen.20812.

(116) Gao, J.; Walsh, G. C.; Bigio, D.; Briber, R. M.; Wetzel, M. D. Residence-time Distribution Model for Twin-screw Extruders. *AIChE J.* **1999**, *45* (12), 2541–2549. https://doi.org/10.1002/aic.690451210.

(117) Monchatre, B.; Raveyre, C.; Carrot, C. Influence of the Melt Viscosity and Operating Conditions on the Degree of Filling, Pressure, Temperature, and Residence Time in a Co-kneader. *Polym. Eng. Sci.* **2018**, *58* (2), 133–141. https://doi.org/10.1002/pen.24540.

(118) Taubner, V.; Shishoo, R. Influence of Processing Parameters on the Degradation of Poly(L-Lactide) during Extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *79* (12), 2128–2135. https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010321)79:12<2128::AID-APP1020>3.0.CO;2-#.

(119) Tuna, B.; Benkreira, H. Reactive Extrusion of Polyamide 6 Using a Novel Chain Extender. *Polym. Eng. Sci.* **2019**, *59* (s2). https://doi.org/10.1002/pen.24944.

(120) Mirzadeh, A.; Ghasemi, H.; Mahrous, F.; Kamal, M. R. Reactive Extrusion Effects on Rheological and Mechanical Properties of Poly(Lactic Acid)/Poly[(Butylene Succinate)-

co-adipate]/Epoxy Chain Extender Blends and Clay Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (48). https://doi.org/10.1002/app.42664.

(121) Trinkle, S.; Friedrich, C. Van Gurp-Palmen-Plot: A Way to Characterize Polydispersity of Linear Polymers. *Rheol. Acta* **2001**, *40* (4), 322–328. https://doi.org/10.1007/s003970000137.

(122) Trinkle, S.; Walter, P.; Friedrich, C. Van Gurp-Palmen Plot II - Classification of Long Chain Branched Polymers by Their Topology. *Rheol. Acta* **2002**, *41* (1–2), 103–113. https://doi.org/10.1007/s003970200010.

(123) Gotsis, A. D.; Zeevenhoven, B. L. F.; Tsenoglou, C. Effect of Long Branches on the Rheology of Polypropylene. *J. Rheol. (N. Y. N. Y).* **2004**, *48* (4), 895–914. https://doi.org/10.1122/1.1764823.

(124) Chen, C.; Shekh, M. I.; Cui, S.; Stadler, F. J. Rheological Behavior of Blends of Metallocene Catalyzed Long-Chain Branched Polyethylenes. Part I: Shear Rheological and Thermorheological Behavior. *Polymers (Basel).* **2021**, *13* (3), 328. https://doi.org/10.3390/polym13030328.

(125) Stadler, F. J.; Mahmoudi, T. Evaluation of Relaxation Spectra of Linear, Short, and Long-Chain Branched Polyethylenes. *Korea-Australia Rheol. J.* **2013**, *25* (1), 39–53. https://doi.org/10.1007/s13367-013-0005-x.

(126) Tian, J.; Yu, W.; Zhou, C. The Preparation and Rheology Characterization of Long Chain Branching Polypropylene. *Polymer (Guildf).* **2006**, *47* (23), 7962–7969. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.09.042.

(127) Liu, J.; Ye, L.; Zhao, X. Preparation of Long-chain Branched Poly(Ethylene Terephthalate): Molecular Entanglement Structure and Toughening Mechanism. *Polym. Eng. Sci.* **2019**, *59* (6), 1190–1198. https://doi.org/10.1002/pen.25099.

(128) Pawlak, A.; Krajenta, J. Entanglements of Macromolecules and Their Influence on Rheological and Mechanical Properties of Polymers. *Molecules* **2024**, *29* (14), 3410. https://doi.org/10.3390/molecules29143410.

(129) Xu, D.; Liu, C.-Y.; Craig, S. L. Divergent Shear Thinning and Shear Thickening Behavior of Supramolecular Polymer Networks in Semidilute Entangled Polymer Solutions. *Macromolecules* **2011**, *44* (7), 2343–2353. https://doi.org/10.1021/ma2000916.

(130) Ransom, T. C.; Roy, D.; Puskas, J. E.; Kaszas, G.; Roland, C. M. Molecular Weight

Dependence of the Viscosity of Highly Entangled Polyisobutylene. *Macromolecules* **2019**, *52* (14), 5177–5182. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00993.

(131) Tsenoglou, C. J.; Gotsis, A. D. Rheological Characterization of Long Chain Branching in a Melt of Evolving Molecular Architecture. *Macromolecules* **2001**, *34* (14), 4685–4687. https://doi.org/10.1021/ma010370n.

(132) Yan, D.; Wang, W.-J.; Zhu, S. Effect of Long Chain Branching on Rheological Properties of Metallocene Polyethylene. *Polymer (Guildf).* **1999**, *40* (7), 1737–1744. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00318-8.

(133) Robertson, C. G.; García-Franco, C. A.; Srinivas, S. Extent of Branching from Linear Viscoelasticity of Long-chain-branched Polymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2004**, *42* (9), 1671–1684. https://doi.org/10.1002/polb.20038.

(134) Wang, L.; Jing, X.; Cheng, H.; Hu, X.; Yang, L.; Huang, Y. Blends of Linear and Long-Chain Branched Poly(L-Lactide)s with High Melt Strength and Fast Crystallization Rate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (30), 10088–10099. https://doi.org/10.1021/ie300526u.

(135) Kruse, M.; Wagner, M. H. Rheological and Molecular Characterization of Long-Chain Branched Poly(Ethylene Terephthalate). *Rheol. Acta* **2017**, *56* (11), 887–904. https://doi.org/10.1007/s00397-017-1043-y.

(136) Touloupidis, V.; Albrecht, A. Development of a Monte Carlo Random Walk Model for the Prediction of Linear and Branched Polymer Configuration and Connection to Radius of Gyration and GPC-MALS Experimental Results. *Macromol. React. Eng.* **2022**, *16* (4). https://doi.org/10.1002/mren.202200002.

(137) Zhou, M.; Zhou, P.; Xiong, P.; Qian, X.; Zheng, H. Crystallization, Rheology and Foam Morphology of Branched PLA Prepared by Novel Type of Chain Extender. *Macromol. Res.* **2015**, *23* (3), 231–236. https://doi.org/10.1007/s13233-015-3018-0.

(138) Mezger, T. *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- Und Oszillations-Rheometern*; Vincentz, 2016.

(139) Bourg, V.; Valette, R.; Le Moigne, N.; Ienny, P.; Guillard, V.; Bergeret, A. Shear and Extensional Rheology of Linear and Branched Polybutylene Succinate Blends. *Polymers (Basel).* **2021**, *13* (4), 652. https://doi.org/10.3390/polym13040652.

(140) Stadler, F. J.; Bailly, C. A New Method for the Calculation of Continuous Relaxation Spectra from Dynamic-Mechanical Data. *Rheol. Acta* **2009**, *48* (1), 33–49.

https://doi.org/10.1007/s00397-008-0303-2.

(141) Friedrich, C.; Braun, H.; Weese, J. Determination of Relaxation Time Spectra by Analytical Inversion Using a Linear Viscoelastic Model with Fractional Derivatives. *Polym. Eng. Sci.* **1995**, *35* (21), 1661–1669. https://doi.org/10.1002/pen.760352102.

(142) Honerkamp, J.; Weese, J. A Nonlinear Regularization Method for the Calculation of Relaxation Spectra. *Rheol. Acta* **1993**, *32* (1), 65–73. https://doi.org/10.1007/BF00396678.

(143) Baumgaertel, M.; Winter, H. H. Determination of Discrete Relaxation and Retardation Time Spectra from Dynamic Mechanical Data. *Rheol. Acta* **1989**, *28* (6), 511–519. https://doi.org/10.1007/BF01332922.

(144) Shanbhag, S. PyReSpect: A Computer Program to Extract Discrete and Continuous Spectra from Stress Relaxation Experiments. *Macromol. Theory Simulations* **2019**, *28* (3). https://doi.org/10.1002/mats.201900005.

(145) McDougall, I.; Orbey, N.; Dealy, J. M. Inferring Meaningful Relaxation Spectra from Experimental Data. *J. Rheol. (N. Y. N. Y).* **2014**, *58* (3), 779–797. https://doi.org/10.1122/1.4870967.

(146) Stankiewicz, A. Direct Identification of the Continuous Relaxation Time and Frequency Spectra of Viscoelastic Materials. *Materials (Basel).* **2024**, *17* (19), 4870. https://doi.org/10.3390/ma17194870.

(147) Stankiewicz, A. Robust Recovery of Optimally Smoothed Polymer Relaxation Spectrum from Stress Relaxation Test Measurements. *Polymers (Basel).* **2024**, *16* (16), 2300. https://doi.org/10.3390/polym16162300.

(148) Shanbhag, S. Relaxation Spectra Using Nonlinear Tikhonov Regularization with a Bayesian Criterion. *Rheol. Acta* **2020**, *59* (8), 509–520. https://doi.org/10.1007/s00397-020-01212-w.

(149) Park, H. W.; Shin, S.; Lee, H. S. Determination of an Optimal Regularization Factor in System Identification with Tikhonov Regularization for Linear Elastic Continua. *Int. J. Numer. Methods Eng.* **2001**, *51* (10), 1211–1230. https://doi.org/10.1002/nme.219.

(150) Hoffman, J. D.; Miller, R. L. Response to Criticism of Nucleation Theory as Applied to Crystallization of Lamellar Polymers. *Macromolecules* **1989**, *22* (8), 3502–3505. https://doi.org/10.1021/ma00198a055.

(151) Hoffman, J. D.; Miller, R. L. Test of the Reptation Concept: Crystal Growth Rate as a

Function of Molecular Weight in Polyethylene Crystallized from the Melt. *Macromolecules* **1988**, *21* (10), 3038–3051. https://doi.org/10.1021/ma00188a024.

(152) Di Lorenzo, M. L. Crystallization of Poly(Ethylene Terephthalate): A Review. *Polymers (Basel).* **2024**, *16* (14), 1975. https://doi.org/10.3390/polym16141975.

(153) Hanley, T.; Sutton, D.; Heeley, E.; Moad, G.; Knott, R. A Small-Angle X-Ray Scattering Study of the Effect of Chain Architecture on the Shear-Induced Crystallization of Branched and Linear Poly(Ethylene Terephthalate). *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40* (s1), s599–s604. https://doi.org/10.1107/S0021889807003512.

(154) Papageorgiou, G. Z.; Achilias, D. S.; Bikiaris, D. N.; Karayannidis, G. P. Isothermal and Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Branched and Partially Crosslinked PET. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, *84* (1), 85–89. https://doi.org/10.1007/s10973-005-7366-4.

(155) Nofar, M.; Zhu, W.; Park, C. B.; Randall, J. Crystallization Kinetics of Linear and Long-Chain-Branched Polylactide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50* (24), 13789–13798. https://doi.org/10.1021/ie2011966.

(156) Ouchi, T.; Ichimura, S.; Ohya, Y. Synthesis of Branched Poly(Lactide) Using Polyglycidol and Thermal, Mechanical Properties of Its Solution-Cast Film. *Polymer (Guildf).* **2006**, *47* (1), 429–434. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.11.039.

(157) Dorgan, J. R.; Lehermeier, H.; Mang, M. Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)S. *J. Polym. Environ.* **2000**, *8* (1), 1–9. https://doi.org/10.1023/A:1010185910301.

(158) Zeng, W.; Liu, J.; Zhou, J.; Dong, J.; Yan, S. A Comparison Study on the Melt Crystallization Kinetics of Long Chain Branched and Linear Isotactic Polypropylenes. *Chinese Sci. Bull.* **2008**, *53* (2), 188–197. https://doi.org/10.1007/s11434-007-0491-7.

(159) Zhou, S.; Wang, W.; Xin, Z.; Zhao, S.; Shi, Y. Relationship between Molecular Structure, Crystallization Behavior, and Mechanical Properties of Long Chain Branching Polypropylene. *J. Mater. Sci.* **2016**, *51* (12), 5598–5608. https://doi.org/10.1007/s10853-016-9856-0.

(160) Chen, X.; Pérez-Camargo, R. A.; Ma, P.; Liao, Y.; Zhao, Y.; Dong, J.-Y.; Dong, X.; Müller, A. J.; Wang, D. Impact of Long-Chain Branching on Polypropylene Nucleation and Crystallization over a Wide Temperature Range without the Influence of Shear. *Macromolecules* **2024**, *57* (24), 11599–11613. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c02256.

(161) Aravinthan, G.; Kale, D. D. Blends of Poly(Ethylene Terephthalate) and Poly(Butylene Terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *98* (1), 75–82. https://doi.org/10.1002/app.22017.

(162) Kurita, T.; Fukuda, Y.; Takahashi, M.; Sasanuma, Y. Crystalline Moduli of Polymers, Evaluated from Density Functional Theory Calculations under Periodic Boundary Conditions. *ACS Omega* **2018**, *3* (5), 4824–4835. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00506.

(163) Stocco, A.; La Carrubba, V.; Piccarolo, S.; Brucato, V. The Solidification Behavior of a PBT/PET Blend over a Wide Range of Cooling Rate. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2009**, *47* (8), 799–810. https://doi.org/10.1002/polb.21687.

(164) Pudack, C.; Stepanski, M.; Fässler, P. PET Recycling – Contributions of Crystallization to Sustainability. *Chemie Ing. Tech.* **2020**, *92* (4), 452–458. https://doi.org/10.1002/cite.201900085.

(165) Gornick, F.; Ross, G. S.; Frolen, L. J. Crystal Nucleation in Polyethylene: The Droplet Experiment. *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* **1967**, *18* (1), 79–91. https://doi.org/10.1002/polc.5070180108.

(166) Yan, L.-T.; Guo, B.-H.; Xu, J.; Xie, X.-M. Study Diffusion Effects on Chain Extension Reactions Based on the Reptation Theory. *Polymer (Guildf).* **2006**, *47* (10), 3696–3704. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.032.

(167) An-I Yeh; Shiuan-Jer Hwang; Jing-Jiuan Guo. Effects of Screw Speed and Feed Rate on Residence Time Distribution and Axial Mixing of Wheat Flour in a Twin-Screw Extruder. *J. Food Eng.* **1992**, *17* (1), 1–13. https://doi.org/10.1016/0260-8774(92)90061-A.

(168) Puaux, J. .; Bozga, G.; Ainser, A. Residence Time Distribution in a Corotating Twin-Screw Extruder. *Chem. Eng. Sci.* **2000**, *55* (9), 1641–1651. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00430-3.

(169) Leistritz. Betriebsanleitung Dehnrheometer LDR 11.

(170) Luger, H.-J.; Miethlinger, J. Development of an Online Rheometer for Simultaneous Measurement of Shear and Extensional Viscosity during the Polymer Extrusion Process. *Polym. Test.* **2019**, *77*, 105914. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.105914.

(171) Härth, M.; Kaschta, J.; Schubert, D. W. Rheological Study of the Reaction Kinetics in a Poly(Ethylene Terephthalate) Melt. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *120*, 70–75. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.06.001.

(172) Mysiukiewicz, O.; Barczewski, M.; Skórczewska, K.; Matykiewicz, D. Correlation between Processing Parameters and Degradation of Different Polylactide Grades during Twin-Screw Extrusion. *Polymers (Basel).* **2020**, *12* (6), 1333. https://doi.org/10.3390/polym12061333.

(173) Chen, F. L.; Wei, Y. M.; Zhang, B.; Ojokoh, A. O. System Parameters and Product Properties Response of Soybean Protein Extruded at Wide Moisture Range. *J. Food Eng.* **2010**, *96* (2), 208–213. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.07.014.

(174) Abeykoon, C.; McAfee, M.; Li, K.; Martin, P. J.; Kelly, A. L. The Inferential Monitoring of Screw Load Torque to Predict Process Fluctuations in Polymer Extrusion. *J. Mater. Process. Technol.* **2011**, *211* (12), 1907–1918. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2011.05.002.

(175) Kruse, M.; Wang, P.; Shah, R. S.; Wagner, M. H. Analysis of High Melt-Strength Poly(Ethylene Terephthalate) Produced by Reactive Processing by Shear and Elongational Rheology. *Polym. Eng. Sci.* **2019**, *59* (2), 396–410. https://doi.org/10.1002/PEN.24936.

(176) Kohlgrüber, K. Der Gleichläufige Doppelschneckenextruder. *Der gleichläufige Doppelschneckenextruder* **2016**. https://doi.org/10.3139/9783446435971.

(177) Liu, J.; Lou, L.; Yu, W.; Liao, R.; Li, R.; Zhou, C. Long Chain Branching Polylactide: Structures and Properties. *Polymer (Guildf).* **2010**, *51* (22), 5186–5197. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.09.002.

(178) Xia, T.; Xi, Z.; Yi, X.; Liu, T.; Zhao, L. Melt Foamability of Poly(Ethylene Terephthalate)/Clay Nanocomposites Prepared by Extrusion Blending in the Presence of Pyromellitic Dianhydride. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (27), 6922–6931. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01583.

(179) Thimm, W.; Friedrich, C.; Marth, M.; Honerkamp, J. An Analytical Relation between Relaxation Time Spectrum and Molecular Weight Distribution. *J. Rheol. (N. Y. N. Y).* **1999**, *43* (6), 1663–1672. https://doi.org/10.1122/1.551066.

(180) Doerpinghaus, P. J.; Baird, D. G. Separating the Effects of Sparse Long-Chain Branching on Rheology from Those Due to Molecular Weight in Polyethylenes. *J. Rheol. (N. Y. N. Y).* **2003**, *47* (3), 717–736. https://doi.org/10.1122/1.1567751.

(181) Dekmezian, A. H.; Weng, W.; Garcia-Franco, C. A.; Markel, E. J. Melt Strength of Blends of Linear Low Density Polyethylene and Comb Polymers. *Polymer (Guildf).* **2004**, *45* (16), 5635–5640. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.075.

(182) Härth, M.; Dörnhöfer, A. Film Blowing of Linear and Long-Chain Branched Poly(Ethylene Terephthalate). *Polymers (Basel).* **2020**, *12* (7), 1605. https://doi.org/10.3390/polym12071605.

(183) Zendehzaban, M.; Shamsipur, M. Isothermal Crystallization Kinetics of Poly(Ethylene Terephthalate)s of Different Molecular Weights. *J. Iran. Chem. Soc.* **2013**, *10* (1), 77–84. https://doi.org/10.1007/s13738-012-0148-6.

(184) Jayakannan, M.; Ramakrishnan, S. Effect of Branching on the Crystallization Kinetics of Poly(Ethylene Terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74* (1), 59–66. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991003)74:1<59::AID-APP6>3.0.CO;2-0.

(185) Odet, F.; Ylla, N.; Delage, K.; Cassagnau, P. Influence of Chain Extenders on Recycled Standard and Opaque PET Rheology and Melt-Spun Filament Properties. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4* (11), 8290–8302. https://doi.org/10.1021/acsapm.2c01231.

(186) Forsythe, J. S.; Cheah, K.; Nisbet, D. R.; Gupta, R. K.; Lau, A.; Donovan, A. R.; O'Shea, M. S.; Moad, G. Rheological Properties of High Melt Strength Poly(Ethylene Terephthalate) Formed by Reactive Extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100* (5), 3646–3652. https://doi.org/10.1002/app.23166.

(187) Candal, M. V.; Safari, M.; Fernández, M.; Otaegi, I.; Múgica, A.; Zubitur, M.; Gerrica-echevarria, G.; Sebastián, V.; Irusta, S.; Loaeza, D.; Maspoch, M. L.; Santana, O. O.; Müller, A. J. Structure and Properties of Reactively Extruded Opaque Post-Consumer Recycled PET. *Polymers (Basel).* **2021**, *13* (20), 3531. https://doi.org/10.3390/polym13203531.

(188) Sorrentino, L.; Iannace, S.; Di Maio, E.; Acierno, D. Isothermal Crystallization Kinetics of Chain-extended PET. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2005**, *43* (15), 1966–1972. https://doi.org/10.1002/polb.20480.

(189) Finelli, L.; Lotti, N.; Munari, A. Influence of Branching on the Thermal Behavior of Poly(Butylene Isophthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84* (11), 2001–2010. https://doi.org/10.1002/app.10517.

(190) Duarte, I. S.; Tavares, A. A.; Lima, P. S.; Andrade, D. L. A. C. S.; Carvalho, L. H.; Canedo, E. L.; Silva, S. M. L. Chain Extension of Virgin and Recycled Poly(Ethylene Terephthalate): Effect of Processing Conditions and Reprocessing. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *124*, 26–34. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.11.021.

(191) Alotaibi, M.; Aldhafeeri, T.; Barry, C. The Impact of Reprocessing with a Quad Screw

Extruder on the Degradation of Polypropylene. *Polymers (Basel).* **2022**, *14* (13), 2661. https://doi.org/10.3390/polym14132661.

(192) Bouaziz, A.; Khemakhem, M.; Massardier, V.; Jaziri, M. The Effect of Extrusion Reprocessing Cycles on the Structure and Properties of Nano-Silica Reinforced Polypropylene/Ethylene-Propylene-Rubber Composites. *J. Compos. Mater.* **2018**, *52* (30), 4219–4230. https://doi.org/10.1177/0021998318777863.

(193) Thyashan, N.; Perera, Y. S.; Xiao, R.; Abeykoon, C. Investigation of the Effect of Materials and Processing Conditions in Twin-Screw Extrusion. *Int. J. Light. Mater. Manuf.* **2024**, *7* (3), 353–361. https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2023.09.003.

(194) Erdmann, R.; Rennert, M.; Meins, T. Influence of Epoxy Functional Chain-Extenders on the Thermal and Rheological Properties of Bio-Based Polyamide 10.10. *Polymers (Basel).* **2023**, *15* (17), 3571. https://doi.org/10.3390/polym15173571.

(195) Nofar, M.; Zhu, W.; Park, C. B. Effect of Dissolved CO2 on the Crystallization Behavior of Linear and Branched PLA. *Polymer (Guildf).* **2012**, *53* (15), 3341–3353. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.04.054.

(196) Graessley, W. W. Effect of Long Branches on the Temperature Dependence of Viscoelastic Properties in Polymer Melts. *Macromolecules* **1982**, *15* (4), 1164–1167. https://doi.org/10.1021/ma00232a040.

(197) Wang, J.; Porter, R. S. On the Viscosity-Temperature Behavior of Polymer Melts. *Rheol. Acta* **1995**, *34* (5), 496–503. https://doi.org/10.1007/BF00396562.

(198) Mishra, S. P.; Deopura, B. L. Rheological Behaviour of Poly(Ethylene Terephthalate) and Poly(Butylene Terephthalate) Blends. *Rheol. Acta* **1984**, *23* (2), 189–194. https://doi.org/10.1007/BF01332074.

(199) Bethke, C.; Goedderz, D.; Weber, L.; Standau, T.; Döring, M.; Altstädt, V. Improving the Flame-retardant Property of Bottle-grade PET Foam Made by Reactive Foam Extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137* (35). https://doi.org/10.1002/app.49042.

(200) Nofar, M.; Park, C. B. Poly (Lactic Acid) Foaming. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39* (10), 1721–1741. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.001.

(201) Aksit, M.; Zhao, C.; Klose, B.; Kreger, K.; Schmidt, H.-W.; Altstädt, V. Extruded Polystyrene Foams with Enhanced Insulation and Mechanical Properties by a Benzene-Trisamide-Based Additive. *Polymers (Basel).* **2019**, *11* (2), 268.

https://doi.org/10.3390/polym11020268.

(202) Standau, T.; Zhao, C.; Murillo Castellón, S.; Bonten, C.; Altstädt, V. Chemical Modification and Foam Processing of Polylactide (PLA). *Polymers (Basel).* **2019**, *11* (2), 306. https://doi.org/10.3390/polym11020306.

Publikationen

Begutachtete Erstautor-Publikationen

1 Himmelsbach Andreas; Standau Tobias; Meuchelböck Johannes; Altstädt Volker; Ruckdäschel Holger. **Approach to quantify the resistance of polymeric foams against thermal load under compression**, Journal of Polymer Engineering, 42 (4), 277-287; DOI: 10.1515/polyeng-2021-0312

2 Himmelsbach Andreas; Standau Tobias; Kuhnigk Justus; Bubmann Tobias; Akdevelioglu Yavuz; Nofar Mohammadreza; Ruckdäschel Holger. **Investigation of the reaction kinetics of poly(butylene terephthalate) and epoxide chain extender,** Macromolecular Materials and Engineering, 308 (7), 2200683; DOI: 10.1002/mame.202200683

3 Himmelsbach Andreas; Gerschmann Leo; Akdevelioglu Yavuz; Nofar Mohammadreza; Ruckdäschel Holger. **Reaction Kinetics of Recycled Polyethylene Terephthalate with PMDA Chain Extender**, ACS Sustainable Chem. Eng. 2024, 12, 10, 4194-4202; DOI: 10.1021/acssuschemeng.3c07795

4 Himmelsbach Andreas; Brütting Christian; Akdevelioglu Yavuz; Albuquerque Rodrigo; Nofar Mohammadreza; Ruckdäschel Holger. **Non-isothermal crystallization kinetics of recycled PET and its blends with PBT modified with epoxy-based multifunctional chain extender**, Journal of Applied Polymer Science 141 (19), e55357; DOI: 10.1002/app.55357

5 Himmelsbach Andreas; Akdevelioglu Yavuz; Nofar Mohammadreza; Ruckdäschel Holger. **Improving rPET/PBT Bead Foam Structure via Chain Extender Modification and Blend Variance,** Journal of Polymers and the Environment, 1-11; DOI: 10.1007/s10924-024-03360-z

6 Himmelsbach Andreas; Gerschmann Leo; Akdevelioglu Yavuz; Nofar Mohammadreza; Ruckdäschel Holger. **Kinetic of PMDA-Induced Chain Extension in Polyester Blends: Differential Reactivity of rPET and PBT during Reactive Extrusion**, Ind. Eng. Chem. Res. 2025, 64, 5, 2553-2560; DOI: 10.1021/acs.iecr.4c03933

Weitere begutachtete Publikationen

1 Sehl Elmar; Eger Eva; Himmelsbach Andreas; Agarwal Seema. **Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butandiol**, ACS Appl. Polym. Mater. 2021, 3, 12, 6427-6436; DOI: 10.1021/acsapm.1c01169

2 Standau Tobias; Himmelsbach Andreas; Stierle Catharina; Meuchelböck Johannes; Altstädt Volker; Ruckdäschel Holger. **Quantification of the resistance against deformation under thermal load of different polymeric foams by a novel measuring approach**, AIP Conf. Proc. 284, 140001 (2023); DOI: 10.1063/5.0168326

3 Akdevelioglu Yavuz; Himmelsbach Andreas; Ruckdäschel Holger; Nofar Mohammadreza. **Melt Rheological and Bead Foaming Behavior of Recycled Polyethylene Terephthalate/Polybutylene Terephthalate Blends Modified with a Joncryl Chain Extender,** Ind. Eng. Chem. Res. 2024, 63, 14, 6222-6234; DOI: 10.1021/acs.iecr.3c03371

4 Santiago-Calvo Mercedes; Himmelsbach Andreas; Alonso Carlos; Fernández Maria-Teresa; Canibano Esteban; Brütting Christian; Standau Tobias; Ruckdäschel Holger. **Enhanced Flame-retardant Performance of Undervalued Polyethylene Terephthalate Waste as a Potential use in Foamed Materials**, Journal of Polymers and the Environment 33, 161-176 (2025); DOI: 10.1007/s10924-03424-0

Lebenslauf



ANDREAS HIMMELSBACH

PERSÖNLICHES

15.04.1991

andreas.himmelsbach@gmx.de

0176 87897305

Birnauer Straße 15
78464 Konstanz

SPRACHEN

Deutsch (Muttersprache)
Englisch (fließend)

AUSBILDUNG

UNIVERSITÄT BAYREUTH
2018 - 2021 | Master of Science
Polymer Science
Abschlussnote 1,5

HOCHSCHULE KAISERSLAUTERN
2015 - 2018 | Bachelor of Engineering
Chemietechnik
Abschlussnote 1,2

FACHSCHULE BBS-N LUDWIGSHAFEN
2013 - 2015 | Chemietechniker
Schwerpunkt Labortechnik
Abschlussnote 1,1

CU CHEMIE UETIKON LAHR
2007 - 2011 | Chemielaborant
Schwerpunkt Feinchemie und Pharma
Abschlussnote 3,0

BERUFSERFAHRUNG

Universität Konstanz | Chemische Materialwissenschaft
CHEMIEINGENIEUR
seit 04/2025

- Unterstützung von Promovierenden und Studierenden im Bereich der Polymeranalytik
- Gerätebeauftragter: DSC, GPC und Rheologie
- IT-Beauftragter

Universität Bayreuth | Polymerwerkstoffe
WISSENSCHAFTLICHER MITARBEITER
06/2021 - 03/2025

Erforschung des Materialverhaltens von Polyester-Blends in Extrusionsprozessen:

- Untersuchung des Schäumverhaltens von rPET/PBT-Blends im Extrusionsprozess.
- Analyse des Einflusses von Extrusionsparametern auf rheologische Eigenschaften und die Polymerarchitektur
- Erforschung von Reaktionskinetiken von Polyester und deren Modifikation mit Kettenverlängerungs-Additiven.

Anwerbung von Drittmitteln:

- Erfolgreiche Einwerbung von Drittmitteln durch Anträge für wissenschaftliche Forschungsprojekte (DFG, BMBF)

Beratung und Zusammenarbeit mit Industriepartnern:

- Beratung, Planung und Durchführung von Schäumversuchen im Auftrag von Industriepartnern.

Betreuung und Geräteverantwortung:

- Betreuung von Bachelor- und Masterarbeiten sowie Unterstützung der Studierenden bei wissenschaftlichen Fragestellungen.
- Geräteverantwortung für das Hochdruck-Kapillarrheometer.

PUBLIKATIONEN

ACS I&EC, 01/2025
Kinetic Analysis of PMDA-induced Chain Extension in Polyster Blends: Diffenrential Reactivity of rPET and PBT During Reactive Extrusion

SPRINGER J POLYM ENVIRON, 01/2025
Improving rPET/PBT Bead Foams Structure via Chain Extender Modification and Blend Variance

ACS SUSTAINABLE CHEM. ENG., 02/2024
Reaction kinetics of rPET with PMDA chain extender analyzed by a Microcompounder

WILEY J APP. POLYM. SCI., 05/2024
Non-isothermal crystallization kinetic of rPET and its blends with PBT modified with epoxy-based multifunctional chain extender

WILEY MACROMOL. MATER. ENG., 04/2023
Investigation of the reaction kinetic of PBT and epoxide chain extender

DEGRUETER J POLYM. ENG., 02/2022
Approach to quantify the resistance of polymeric foams against thermal load under compression

KONFERENZEN

EUROPEAN POLYMER SOCIETY CONFERENCE; PRAG 2022
“Investigation of the reaction kinetic of PET/PBT blends with epoxy chain extender by reactive compounding”

POLYMER PROCESSING SOCIETY CONFERENCE, ST. GALLEN 2023
“Understanding the Influence of the Blend Ratio of rPET/PBT on the Bead Foam Morphology in the Foam Extrusion Process”

Universität Bayreuth | Polymere Werkstoffe
STUDENTISCHE / WISSENSCHAFTLICHE HILFSKRAFT
11/2019 - 01/2021

- Probenpräparation
- Bestimmung Zellgrößenverteilung und Schaumdichte
- Mechanische Prüfung (Zug- und Druckversuche, G1C, G2C, Drei-Punkt-Biegung)

HB Fuller / Kömmerling | Anwendungstechnik
STUDENTISCHE HILFSKRAFT
02/2011 - 07/2013

- Untersuchung Einfluss von Alterungsprozessen auf die Oberflächenanhaftung, Erstellen einer Produkt-Eigenschaftsdatenbank
- Untersuchung Einfluss Plasmabehandlung auf Oberflächenanhaftung
- Mechanische Prüfung (Zugversuche)
- Unterstüzung bei Schulungen

CU Chemie Uetikon GmbH | Forschung und Entwicklung
CHEMIELABORANT
02/2011 - 07/2013

- Entwicklung von neuen und Optimierung bestehender Syntheseverfahren
- bis September 2012 Titrationsbeauftragter in der Abteilung Forschung und Entwicklung
- ab September 2012 GC-Beauftragter in der Abteilung Forschung und Entwicklung

EHRENAMTLICHE TÄTIGKEITEN

Stadt Lahr | Stadtranderholung (Sommerfreizeit)
PÄDAGOGISCHER MITARBEITER IM LEITUNGSTEAM
2014 - 2020

Stadt Lahr | Stadtranderholung (Sommerfreizeit)
PÄDAGOGISCHER MITARBEITER
2015 - 2018

Stamm Walter von Geroldseck | Pfadfinder
VEREINSLEITER
2010 - 2013