

Aufklärung von Struktur-Eigenschafts- Beziehungen beim Schäumen und Diffusions- Verschweißen von Polybutylenterephthalat- Partikelschäumen (E-PBT)

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

von

M.Sc. Justus Kuhnigk

aus

Limburg

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Holger Ruckdäschel

Zweitgutachter: Prof. Dr. Andreas Greiner

Tag der mündlichen Prüfung: 08.05.2024

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe

Universität Bayreuth

2024

Kurzfassung

Neben den etablierten Partikelschäumen aus Massenkunststoffen wie Polystyrol (expandierbares Polystyrol, EPS), Polyethylen (expandiertes Polyethylen, EPE) und Polypropylen (expandiertes Polypropylen, EPP) wird an der Entwicklung temperaturbeständigerer Partikelschäume aus dem technischen Thermoplasten Polybutylenterephthalat (E-PBT) geforscht. Die Formteilkonsolidierung von Partikelschäumen erfolgt in der Regel nach dem Dampfverschweißprozess. *Standau et al.* [1] konnten bereits zeigen, dass im Falle des E-PBT keiner der etablierten Verschweißmechanismen, wie im Falle von EPS (Kettendiffusion ausgelöst durch Erwärmen oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g) oder EPP (Erzeugen eines Doppelschmelzpeaks und Aufschmelzen der niedrig schmelzenden Kristalle zur Verschweißung) zum Tragen kommt. Derzeit ist das Verschweißen von PBT-Schaumpartikeln nur durch Modifikation mit einem epoxidgruppenhaltigen *chain extender* (CE) möglich. Dieser löst bisher nicht aufgeklärte, strukturelle Veränderungen aus. CE modifiziertes E-PBT verschweißt (190-205 °C) deutlich unterhalb seiner Schmelztemperatur (≈ 223 °C), aber oberhalb T_g . In diesem Zusammenhang wurden in der Literatur bereits Hypothesen vorgelegt, um mögliche Erklärungsansätze für den abweichenden Mechanismus von E-PBT zu liefern. Bislang konnten allerdings keine Hinweise für die Gültigkeit dieser Annahmen gefunden werden. Somit ist der Prozess des Verschweißens für E-PBT-Partikelschäume bisher nicht vollständig verstanden. Die Aufklärung der ablaufenden physikalischen Vorgänge in der Grenzfläche benachbarter PBT-Partikel bildet somit den Forschungsschwerpunkt der vorliegenden wissenschaftlichen Arbeit.

Zunächst wurde untersucht, inwiefern die Verschweißbarkeit von E-PBT vom Kristallisationsverhalten abhängt und letzteres durch die chemische Modifizierung mit einem epoxidgruppenhaltigen CE verändert wird. Die thermische Charakterisierung zeigte, dass PBT-Partikelschäume innerhalb der Kavität im Formteilautoamten im Verschweiß-Temperaturbereich zu Kaltkristallisationsprozessen befähigt sind. Polymerketten des unmodifizierten E-PBT benachbarter Partikel werden in ihrer Diffusion durch zu früh einsetzende Kaltkristallisation eingeschränkt. Durch CE-Modifizierung wird das Kristallisations- und auch das Kaltkristallisationsvermögen im Verschweiß-Temperaturbereich erheblich herabsetzt. Der verzögerte Einsatz der Kaltkristallisation verlängert die Zeit, in der Ketten des verbleibenden amorphen Anteils über die gemeinsame Grenzfläche benachbarter CE-modifizierter Partikel diffundieren können.

Anschließend können die verschlauften Polymerketten in der gemeinsamen Grenzfläche kokristallisieren. Folglich erfordert die Verschweißung von PBT-Partikeln eine angepasste Kristallisationskinetik. Prozesstechnisch konnten die thermischen Eigenschaften der Partikeloberflächen über die Variation der Wassertemperatur in der Unterwassergranulierungseinheit (UWG) gesteuert werden. Dadurch ließ sich das Verschweißverhalten der PBT-Partikel abhängig von der UWG-Wassertemperatur beeinflussen.

In Anlehnung an die chemische Modifizierung mit einem CE, wurden anschließend systematisch variierte PBT-Kettenarchitekturen eingesetzt, um den Einfluss der chemischen Struktur auf das Verschweißverhalten zu verstehen. Hier wurde der Einfluss des PBT-Molekulargewichts M_w linearer PBT-Materialien bzw. der Einfluss des Verzweigungsgrades auf das Verschweißverhalten herausgearbeitet. In diesem Zusammenhang wurden geeignete Analysemethoden für die Charakterisierung von Einzelpartikeln etabliert, mit Hilfe derer neue, bislang nicht literaturbekannte Korrelationsbezüge zum Verschweißverhalten herausgearbeitet werden konnten.

Abstract

In addition to established bead foams made from commodity plastics such as polystyrene (expandable polystyrene, EPS), polyethylene (expanded polyethylene, EPE) and polypropylene (expanded polypropylene, EPP), research is underway to develop more temperature-resistant bead foams made from engineering thermoplastic polybutylene terephthalate (E-PBT). The shape consolidation of bead foams is usually done by the steam chest molding process. Standau et al. [1] have already shown that none of the established welding mechanisms such as EPS (chain diffusion triggered by heating above the glass transition temperature T_g) or EPP (generation of a double melting peak and melting of the low melting crystals for welding) are used for E-PBT. Currently, welding of PBT bead foams is only possible by modification with an epoxy group-containing *chain extender* (CE). This triggers structural changes that have not yet been clarified. CE modified E-PBT welds (190-205 °C) well below its melting temperature (223 °C), but above T_g . In this context, hypotheses have already been presented in the literature providing possible explanations for the divergent mechanism of E-PBT. However, no evidence for the validity of these assumptions has been found so far. Thus, the process of welding E-PBT bead foams is not yet fully understood. Therefore, elucidating the physical processes occurring at the interface between neighboring PBT beads is the focus of the present scientific work.

First, the extent to which the weldability of E-PBT depends on the crystallization behavior and the latter is modified by chemical modification with an epoxy group-containing CE was investigated. Thermal characterization revealed that PBT bead foams within the cavity in the molding machine are capable of cold-crystallization processes in the welding temperature range. The polymer chains of the unmodified E-PBT of neighboring beads are restricted in their diffusion due to the cold crystallization starting too early. The CE modification significantly reduces the crystallization and also the cold crystallization ability in the welding temperature range. The delayed onset of cold crystallization prolongs the time for the chains of the remaining amorphous fraction to diffuse across the common interface of neighboring CE-modified beads. As a result, the entangled polymer chains can co-crystallize at the common interface. Consequently, the welding of PBT beads requires adjusted crystallization kinetics. In process technology, the thermal properties of the bead surfaces could be controlled by varying the water temperature in the underwater pelletizing unit (UWG). This made it possible to influence the welding behavior of the PBT beads as a function of the UWG water temperature.

Following the chemical modification with a CE, systematically varied PBT chain architectures were used to understand the influence of chemical structure on welding behavior. The influence of PBT molecular weight M_w of linear PBT materials or the influence of the degree of branching on the welding behavior was elaborated. In this context, suitable analytical methods were established for the characterization of individual beads, with the aid of which it was possible to work out new relationships to welding behavior that were previously unknown in the literature.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die diese wissenschaftliche Arbeit ermöglicht, begleitet und gefördert haben.

Besonderer Dank gebührt Prof. Dr.-Ing. Holger Ruckdäschel, der mir die Möglichkeit eröffnete, im Rahmen dieser Dissertation an einem interessanten, forschungsrelevanten und aktuellen Thema zu arbeiten. Ich danke ihm für die hervorragende Betreuung und für zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen, die immer wieder neue Impulse für diese Forschungsarbeit setzten.

Herrn Prof. Dr. Andreas Greiner danke ich für das Einverständnis zur Übernahme des Korreferats. Außerdem danke ich ihm in seiner Rolle als Studiengangsmoderator des Masterstudiengangs „Polymer Science“ für seine Hilfe und Ratschläge bei allen auftretenden Anliegen.

Ebenso danke ich Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt für die Aufnahme in den Arbeitskreis. Mit seiner unschätzbaren Erfahrung und seinen immer besonderen Anregungen und Ansprachen hat er mich in meiner Arbeit vorangebracht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Förderung des Forschungsprojekts (AL-474/42-1), aus dem die vorliegende Dissertation entstanden ist.

Im Rahmen des DFG geförderten, interdisziplinären Verbundprojektes (AL-474/42-1) danke ich meinen Projektpartnern PD Dr. Doris Pospiech und Christian Mielke vom Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF) für die kooperative, erfolgreiche Zusammenarbeit und viele wertvolle, fachliche Diskussionen.

Zu besonderem Dank bin ich Ute Kuhn, Annika Pfaffenberger, Sebastian Gröschel, Andreas Mainz, Rodrigo Albuquerque, Dominik Dörr, Christian Brütting, Peter Schreier, Max Löhner und Tobias Dressendörfer verpflichtet. Alle waren mir mit ihrem Expertenwissen bei auftretenden Fragen und Diskussionen eine unschätzbare Hilfe.

Besonderer Dank gebührt Dr.-Ing. Daniel Raps für die kritische Durchsicht der Arbeit und für die hilfreichen Anmerkungen und gemeinsamen fachlichen Diskussionen.

Den Studenten Niko Krebs, Marius Luik und Maximilian Theis danke ich für ihre Ausarbeitungen in den von mir betreuten Praktika und Abschlussarbeiten.

Meinen Arbeitskollegen und Freunden Eduardo Szpoganicz, Marcel Dippold, Martin Demleitner, Nico Geis, Fabian Hübner, Florian Max, Florian Schönl, Michael Hoffmann und Nick Weingart gilt mein besonderer Dank für besondere Gespräche, die jenseits der Grenzen gelehrter Konversation mir auch ganz andere Einsichten in die alltägliche Praxis des Wissenschaftsbetriebs vermittelten. Uns verband nicht nur der Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, sondern auch gemeinsame Interessen darüber hinaus, die uns die Härten der Promotion leichter ertragen ließen.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei Annalena Pongratz, meinen Eltern, meiner Oma und meinem Onkel bedanken, die mir während der Promotion ein besonderer moralischer Rückhalt waren.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	III
Danksagung	V
Inhaltsverzeichnis	VII
Wiederkehrende Abkürzungen	X
Formelzeichen	XI
1 Einleitung und Motivation	1
2 Grundlagen und Stand der Forschung	3
2.1 Kristallisation von Polymeren	3
2.1.1 Strukturelemente der Kristallisation	3
2.1.2 Stadien der Kristallisation.....	5
2.2 Partikelschaumstoffe	11
2.2.1 Historie und Entwicklung.....	11
2.2.2 Temperaturbeständige Partikelschäume	13
2.2.3 Herstellungstechnologie expandierbarer und expandierter Partikelschäume	16
2.3 PBT als Kandidat für neue Partikelschäume	28
2.3.1 Synthese, Eigenschaften und Anwendungen von PBT	28
2.3.2 Herausforderungen beim Schäumen von teilkristallinen Polyestern.....	30
2.3.3 Extrusions- und Partikelschäume aus PBT.....	32
2.4 Formteilkonsolidierung von Partikelschäumen	37
2.4.1 Diffusions-Verschweißen mittels Wasserdampf.....	37
2.4.2 Etablierte Diffusions-Verschweißtheorien	39
2.4.3 Formteilkonsolidierung von E-PBT.....	44
2.5 Zusammenfassung	46
3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit	47
4 Materialien und Methoden	50
4.1 Systematisch variierte molekulare PBT-Strukturen	50
4.2 Herstellungsmethoden.....	52
4.2.1 Kontinuierliche Partikelschaumextrusion	52
4.2.2 Formteilkonsolidierung.....	53
4.3 Charakterisierungsmethoden	54
4.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie	54

4.3.2	Plasmaätzen	54
4.3.3	Scher- und Dehnrheologie	55
4.3.4	Rheotens-Messungen	55
4.3.5	Analyse der Schaummorphologie und -dichte	55
4.3.6	Bestimmung des Offenzelligkeitsgrads	56
4.3.7	Thermomechanische Analyse (TMA).....	57
4.3.8	Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse (DMTA).....	57
4.3.9	Dreipunktbiegung	58
4.3.10	Pearson-Korrelation	58
5	Ergebnisse und Diskussion	59
5.1	Kristalline Eigenschaften von PBT-Partikelschäumen (E-PBT).....	59
5.1.1	<i>Nicht-isotherme</i> Kristallisationskinetik.....	62
5.1.2	<i>Isotherme</i> Heiß-Kristallisationskinetik	69
5.1.3	<i>Isotherme</i> Kalt-Kristallisationskinetik.....	74
5.1.4	Kokristallisationsphänomen in der Interdiffusionszone von PBT- Partikelschäumen.....	80
5.2	Einfluss der Verarbeitungstemperatur in der Unterwassergranulierungseinheit (UWG) auf die Verschweißqualität von PBT-Partikelschäumen	88
5.2.1	Optische Erscheinung und Zellmorphologie der Schaumpartikel	88
5.2.2	Offenzelligkeit.....	92
5.2.3	Thermische Eigenschaften der Partikelschäume.....	93
5.2.4	Thermomechanische und dynamisch-mechanische Thermo-Analyse.....	95
5.2.5	Verschweißung der Schaumpartikel	98
5.3	Einfluss des Molekulargewichts auf das Schäum- und Verschweißverhalten von linearen PBTs	101
5.3.1	Rheologische Eigenschaften des ungeschäumten PBT	102
5.3.2	Optische Erscheinung und Zellmorphologie der Schaumpartikel	105
5.3.3	Offenzelligkeit.....	108
5.3.4	Thermische Charakterisierung der Schaumpartikel.....	108
5.3.5	Thermomechanische und dynamisch-mechanische Thermo-Analyse.....	109
5.3.6	Verschweißung der Schaumpartikel	111
5.4	Einfluss des Verzweigungsgrades auf das Schäum- und Verschweißverhalten von PBT	114
5.4.1	Thermische Eigenschaften des ungeschäumten PBT	115
5.4.2	Rheologische Eigenschaften der Kompaktmaterialien.....	116

5.4.3	Optische Eigenschaften und Zellmorphologie der Schaumpartikel.....	119
5.4.4	Offenzelligkeit.....	121
5.4.5	Thermische Charakterisierung der Schaumpartikel.....	121
5.4.6	Thermomechanische Analyse.....	123
5.4.7	Verschweißung der Partikel.....	124
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	128
7	Summary.....	134
8	Anhang.....	138
9	Literaturverzeichnis.....	140
	Lebenslauf.....	165
	Publikationen.....	166

Wiederkehrende Abkürzungen

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
BDO	1,4-Butandiol
CE	Chain extender
DMT	Dimethylterephthalat
DMTA	Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse
DSC	Differenzkalorimetrie (<i>engl. differential scanning calorimetry</i>)
E-PA	Expandiertes Polyamid
E-PBT	Expandiertes Polybutylterephthalat
EPE	Expandiertes Polyethylen
EPP	Expandiertes Polypropylen
EPS	Expandierbares Polystyrol
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
M_n	Zahlenmittleres Molekulargewicht
M_w	Gewichtsmittleres Molekulargewicht
NMR	Magnetische Kernspinresonanz (<i>engl. nuclear magnetic resonance</i>)
OCC	Offenzelligkeitsgrad
PA	Polyamid
PBT	Polybutylterephthalat
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PET	Polyethylterephthalat
PMI	Polymethacrylimid
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PPE	Polyphenylenether
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAN	Styrol-Acrylnitril
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TPA	Terephthalsäure
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
THF	Tetrahydrofuran
UWG	Unterwassergranulierungseinheit

Formelzeichen

$ \eta^* $	Betrag der komplexen Viskosität
η_0	Nullscherviskosität
η_E	Dehnviskosität
γ	Deformation
ω	Frequenz
ΔG	Freie Gibbs-Energie
ΔH	Mischungsenthalpie
ΔH_S	Schmelzenthalpie
ΔS	Mischungsentropie
C	Löslichkeit
c	Konzentration
D	Diffusionskoeffizient
E_B	Biegemodul
F	Kraft
k	Kristallisationsgeschwindigkeitskonstante
l_D	Lamellendicke
dL	Dimensionsänderung
m	Masse
n	Avrami-Exponent
P	Polymerisationsgrad
p	Partialdruck
R	Universelle Gaskonstante
T	Temperatur
t	Zeit
τ_{min}	Halbwertszeit
ε_B	Bruchdehnung unter Biegung
ρ	Dichte
σ	Grenzflächenenergie
σ_B	Biegespannung
U^*	Grenzflächenspannung
V	Volumen
ϕ	Abkühlrate
γ	Oberflächenspannung
χ	Kristallinität

1 Einleitung und Motivation

Wirft man einen Blick auf neueste Entwicklungen in der Industrie und Anwendungen im Bereich Automobile, Elektronik, IT und Kommunikation, die auf äußerst leistungsstarke geschäumte Produkte setzen, möchte man das Sprichwort „Träume sind Schäume“ mindestens im Hinblick auf die Flüchtigkeit der Schäume revidieren. Polymerschäume in Form von geschäumten Produkten haben im industriellen Alltag eine stetig wachsende Bedeutung gewonnen, sodass kontinuierlich neue Anwendungsfelder erschlossen werden. [2] Die Vorteile geschäumter Produkte sind unbestritten und zeigen sich vor allem in einer Gewichtsreduktion und Materialersparnis gegenüber dem ungeschäumten Material und vielen weiteren positiven Produkteigenschaften wie hervorragender Wärme- und Schalldämpfung [3], mechanischer Dämpfung [4] und reduzierter Feuchtigkeitsaufnahme [5]. Vor allem die Bemühungen zur Reduzierung der CO₂-Emissionen und die Entwicklungen in der Elektromobilität tragen zu einer verstärkten Nachfrage nach thermoplastischen Schäumen bei. Gegenüber anderen Schaumkunststoffen hat sich vor allem der Einsatz von Partikelschäumen in den letzten Jahren etabliert. [6] Im Gegensatz zu Extrusionsschäumen können mit Partikelschäumen bei gleicher Dichte sehr komplexe, dreidimensionale Bauteile realisiert werden. In der Geschichte der Partikelschäume war die Auswahl verfügbarer Materialien lange auf Massenkunststoffe wie Polystyrol (expandierbares und expandiertes Polystyrol, EPS), Polyethylen (expandiertes Polyethylen, EPE) und Polypropylen (expandiertes Polypropylen, EPP) begrenzt. [7] Gegenwärtig werden sie als Verpackungsmaterialien verwendet bzw. finden sich überwiegend in Einsatzgebieten, in denen Isoliereigenschaften oder Energieabsorptionen gefordert sind. Als Defizit der etablierten Matrixpolymere muss allerdings die niedrige Dauergebrauchstemperatur (80 °C (EPS) bzw. 110 °C (EPP)) angeführt werden [8]. Dank neuer Technologien ist in den letzten zehn Jahren deutlich Bewegung in die Partikelschaumforschung gekommen, sodass in jüngster Zeit immer wieder neue Anwendungsfelder erschlossen werden. Mittlerweile existieren bereits kommerzielle Ansätze zur Realisierung von Partikelschäumen mit höheren Dauergebrauchstemperaturen. So bietet Evonik unter dem Handelsnamen Triple F einen Partikelschaum auf Basis von Polymethacrylimid (PMI) (Dauergebrauchstemperatur 130°C) an [9]. Nachteilig erweist sich hier die lange Verarbeitung bei der Formteilherstellung. Darüber hinaus bietet Armacell S.A. (Arma-Shape) seit 2018 expandiertes Polyethylenterephthalat (E-PET) aus Recycling-Granulat an (Dauergebrauchstemperatur ca. 150 °C) [10]. Auch Partikelschäume aus Polyamid (E-PA) sind in den letzten Jahren verstärkt in den Vordergrund getreten.[8,11] Der weltweit erste PA6.6-

Partikelschaum wurde 2019 kommerzialisiert (Asahi Kasei K.K.) [12]. Wenig später stellte die BASF SE einen Partikelschaum, basierend auf verschiedenen PA6-Typen (Ultramid®) [13,14] vor, der eine Temperaturbeständigkeit bis zu 230 °C aufweist. Auch der technische Thermoplast Polybutylenterephthalat (PBT) wird in seiner geschäumten Variante den Ansprüchen einer verbesserten Temperaturbeständigkeit gegenüber den Massenkunststoffen gerecht und eröffnet dadurch neue Anwendungsfelder. [1] Eine vielversprechende Perspektive stellt die Verwendung von technischen Thermoplasten, wie PBT dar, um das Eigenschaftsprofil von Partikelschäumen zu erweitern. Ein potentielles Anwendungsgebiet liegt im Bereich des Automobilsektors, in dem bereits EPP-Partikelschäume etabliert sind. Dabei sollen durch den Einsatz von technischen Partikelschäumen nicht nur signifikante Gewichtsreduktionen – ohne Einbußen der mechanischen Eigenschaften – erzielt werden, sondern auch Hochtemperaturanwendungen realisierbar werden. Die Anwendung von partikelverschäumtem PBT könnte durch seine leichten und chemikalienbeständigen Eigenschaften, verbunden mit höheren Dauergebrauchstemperaturen (Beständigkeit bspw. im KTL-Lackierprozess, Sandwichkonsolidierung unter erhöhtem Druck und Temperatur oder Anwendungen im Motorraum, sog. *under the hood applications*) im Vergleich zu PP, ABS, PE das Gewicht einiger Fahrzeugkomponenten signifikant reduzieren und den Kraftstoffverbrauch und die CO₂-Emissionen senken, während die mechanischen Eigenschaften auch bei höherer Temperatur erhalten blieben. Darüber hinaus ist zu erwarten, dass bei Verfügbarkeit von Partikelschäumen aus PBT eine ganze Reihe weiterer Anwendungsbereiche erschließen könnte, vor allem dort, wo Isolationsaufgaben bei höheren Temperaturen gefragt sind. Gerade für diese speziellen Schäume besteht jedoch nach wie vor hoher Forschungsbedarf, vor allem im Hinblick auf das Schäum- und Verschweißverhalten. Die Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen beim Schäumen und Verschweißen von E-PBT im Rahmen der vorliegenden Dissertation soll zur gezielten Entwicklung innovativer Schaummaterialien mit hohem Anwendungspotential beitragen.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Kristallisation von Polymeren

Polymere bestehen aus langen Molekülketten, die in der Schmelze ein ungeordnetes Verschlaufungsnetzwerk ausbilden. [15,16] Wird die Schmelze eines kristallisationsfähigen Polymers unter entsprechenden Bedingungen abgekühlt, können sich Makromolekülketten zu regelmäßigen kristallinen Strukturen anordnen. Ein Kristallisationsprozess zur Ausbildung eines Einkristalls würde die vollständige Entschlaufung und anschließende Streckung und Aneinanderreihung der langen Molekülketten voraussetzen. Die Entschlaufungszeit ($t_{rep} \sim M_w^3$) ist allerdings länger als die Kristallisationszeit, sodass das Verschlaufungsnetzwerk nicht vollständig aufgelöst werden kann. [17] Somit sind die entropischen Barrieren für einen vollständigen Kristallisationsprozess aufgrund der stark verschlauften Polymernetzwerkstruktur zu hoch, sodass sich sog. *teilkristalline Strukturen* ausbilden. [18] Die *teilkristalline Struktur* wird in Kapitel 2.1.1 vorgestellt. Kapitel 2.1.2 setzt sich mit den thermodynamischen und kinetischen Betrachtungsweisen während des Keimbildungs- und Kristallwachstumsprozesses auseinander. Dabei werden unter anderem Theorien zur Beschreibung des temperaturabhängigen *sekundären Keimbildungsprozesses* und der sich ausbildenden Lamellendicke von *Hoffman* und *Lauritzen* aufgegriffen.

2.1.1 Strukturelemente der Kristallisation

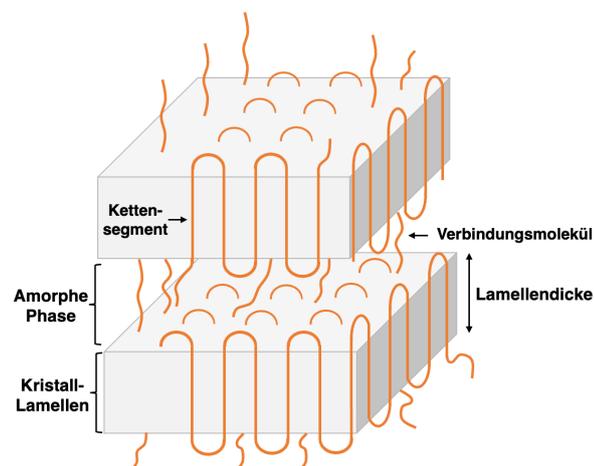


Abbildung 1. Schematische Darstellung einer lamellaren, teilkristallinen Struktur.

Die gestreckten Anteile verschiedener Makromolekülketten können sich parallel zueinander anlagern und bilden kristalline lamellare Strukturen aus (Abbildung 1). [18] Dabei nehmen die

einzelnen Kettensegmente eine helixartige Konformation ein und besitzen mittlere Abstände von etwa 5 Å. [19] Durch Kettenrückfaltungen können die Kettensegmente mehrfach in einen Kristall eingebaut werden. Dabei bilden sich Lamellendicken (Kapitel 2.1.2) in der Größenordnung von ca. 10 nm aus [20]. Die orientierten Kettensegmente sind dabei senkrecht zur Wachstumsrichtung ausgerichtet. Bedingt durch die stark verschlaufte Netzwerkstruktur liegen ungestreckte, nicht kristallisationsfähige, amorphe Bereiche vor, die die lamellaren Strukturen über kovalente Bindungen (sog. *Verbindungsmoleküle*) miteinander verknüpfen. [18,21] Allgemein wird die Ausbildung einer lamellaren Struktur durch lineare Kettenstrukturen bzw. einen chemisch regelmäßigen Aufbau, frei von sterisch anspruchsvollen Seitengruppen (wie Verzweigungen), begünstigt. Seitengruppen, die nicht in die Lamelle eingebaut werden können, reichern die amorphe Phase (lose Kettenenden, lose Verschlaufungen, Verbindungsmoleküle) an. Abhängig von den Kristallisationsbedingungen können sich die lamellaren, teilkristallinen Strukturen durch Wachstumsprozesse (Kapitel 2.1.2) zu größeren Gebilden anlagern. Die meist beobachtete Überstruktur ist die sog. *Sphärolithstruktur*, die während der Abkühlung einer meist ruhenden Schmelze durch radialsymmetrische Anordnung von Lamellen zustande kommt (Abbildung 2). [22]

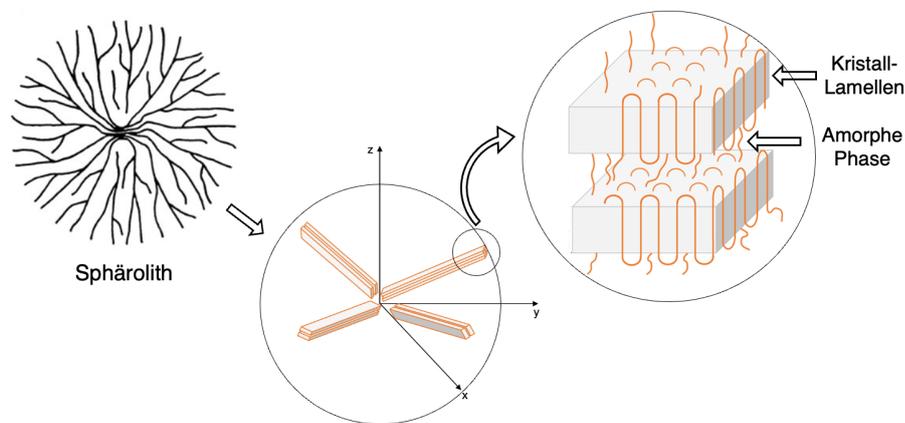


Abbildung 2. Schematische Darstellung eines Sphäroliths.

Normalerweise sind Sphärolithe nur in der Anfangsphase der Kristallisation wirklich sphärisch geformt. Im späteren Wachstumsverlauf treffen benachbarte Sphärolithe aufeinander und bilden geradlinige Grenzen aus, vorausgesetzt, dass alle Sphärolithe zum gleichen Zeitpunkt nukleiert wurden und mit einheitlicher Geschwindigkeit wachsen. [23] Für Polypropylen (PP) setzt die Kristallisation bei schneller Abkühlung der Schmelze an vielen Stellen gleichzeitig ein, sodass ein feinsphärolithisches Gefüge entsteht. Bei sehr starken Abkühlraten (>20 K/min)

wächst die PP-Erstarrungsfront entlang des Temperaturgradienten unter Ausbildung gerichteter, dendritischer Kristalle. [24] Neben rein thermischen Faktoren kann auch die Art des Verarbeitungsprozesses die Ausbildung einer kristallinen Überstruktur beeinflussen. In Schmelzeströmungen (z.B. eine Schmelze, die im Spritzgussprozess an der Werkzeugwand haftend strömt) werden beispielsweise Polyethylen-Makromolekülketten durch Verstrecken entlang der Strömungsrichtung parallel zueinander angeordnet. Die parallel orientierten Ketten (*Shish*) können als sog. *strömungsinduzierte Keime* fungieren, von denen aus senkrecht zur Streckrichtung Faltungskristalle (*Kebab*) wachsen können. Die gebildete Überstruktur ist als *Shish-Kebab-Struktur* bekannt. [25,26] Eine Orientierung von Ketten zeigen auch Polymere, die während der Verarbeitung durch Dehnbeanspruchung verstreckt werden (z. B. äquibiaxial während des Schäumens oder uniaxial während des Faserspinnprozesses). Die Kettenausrichtung in Streckrichtung verursacht hier eine dehnungsinduzierte Kristallisation. [27]

Jedem Kristallisationsvorgang geht ein Bildungsprozess energetisch stabiler Keime (kleines Volumen von kristalliner Phase) voraus, von denen ausgehend eine Anlagerung weiterer Kettensegmente und damit Kristallwachstum eingeleitet werden kann. Kapitel 2.1.2 setzt sich mit den thermodynamischen und kinetischen Betrachtungsweisen während des Keimbildungs- und Kristallwachstumsprozesses auseinander.

2.1.2 Stadien der Kristallisation

Die Zustandsänderung, die sich beim Übergang von der Schmelze in den kristallinen Zustand ergibt, kann mit Hilfe der Konzepte der Gleichgewichtsthermodynamik beschrieben werden. Aus thermodynamischer Sicht bildet die Reduzierung der freien Gibbs-Energie des Kristalls G_{Kristall} gegenüber der Schmelze G_{Schmelze} die Triebkraft für einen Kristallisationsprozess bei der Kristallisationstemperatur T_K . [28,29]

$$\Delta G = G_{\text{Kristall}} - G_{\text{Schmelze}} < 0 \quad (1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T_K \cdot \Delta S \quad (2)$$

Im Schmelzezustand liegt aufgrund des stark ausgeprägten Kettenverschlaufungsnetzwerks ein hoher Unordnungsgrad und dementsprechend ein großer Entropiegehalt vor. Gleichzeitig besitzt das Polymer aufgrund der hohen Kettenbeweglichkeit in der Schmelze einen hohen Enthalpiegehalt. Die parallele Anordnung der Makromolekülketten während der Kristallisation geht mit einer Verringerung des Unordnungsgrads und dementsprechend einem Entropieverlust

ΔS_K einher. Gleichzeitig gehen die Ketten durch die parallele Anordnung in eine energetisch günstige Konformation über und erhöhen dadurch ihr Wechselwirkungspotenzial untereinander, wodurch ihr Enthalpiegehalt ΔH_K abnimmt. [25,30] Im thermodynamischen Gleichgewicht bei der sog. *Gleichgewichtsschmelztemperatur* T_m^0 (Schmelztemperatur eines unendlich dicken Kristalls) zwischen Schmelze und kristalliner Phase gilt gemäß Gleichung (3) folgender Zusammenhang:

$$\Delta G = \Delta H - T_m^0 \cdot \Delta S = 0 \quad (3)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_m^0} \quad (4)$$

Entsprechend der Bedingung aus Gleichung (1) erfolgt die Kristallisation dann, wenn der Enthalpieverlust in Gleichung (3) größer ist als der gleichzeitige Entropieverlust bei einer Temperatur T_K unterhalb T_m^0 . Mit der Annahme, dass die Enthalpie- und Entropieänderung in der Nähe von T_m^0 konstant ($T_K \cong T_m^0$) sind, ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung (4) in (2):

$$\Delta G = \Delta H \cdot \frac{(T_m^0 - T_K)}{T_m^0} \quad (5)$$

Die Differenz $(T_m^0 - T_K)$ wird als Unterkühlung bezeichnet. Aus Gleichung (5) wird ersichtlich, dass die thermodynamische Triebkraft für einen Kristallisationsprozess mit steigender Unterkühlung zunimmt. Die Molekülketten nehmen folglich mit steigender Unterkühlung eine energetisch günstigere Konformation pro Volumeneinheit V ein. Gleichzeitig muss allerdings zur Bildung eines Kristallisationskeims eine neue Phasengrenze A geschaffen werden, deren Grenzflächenenergie (Oberflächenspannung) σ einen positiven Beitrag zur Änderung der freien Gibbs-Energie ΔG liefert und dementsprechend dem Kristallisationsprozess entgegenwirkt. Die gesamte aufgebrauchte Oberflächenenergie zur Bildung eines Kristallisationskeims entspricht folglich der Summe $\sum \sigma A$, die sich aus der Oberflächenenergie der Seitenflächen und der Deckflächen zusammensetzt. [22,25,30] Daraus folgt aus Gleichung (5):

$$\Delta G = \left(\Delta H \cdot \frac{(T_m^0 - T_K)}{T_m^0} \right) \cdot V + \sum \sigma \cdot A \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta g \cdot V + \sum \sigma \cdot A \quad (7)$$

(bezugnehmend auf Gleichung (5) entspricht Δg der freien Kristallisationsenthalpie pro Volumeneinheit)

Wird für die Ausbildung eines Kristallisationskeims die Geometrie einer Kugel des Radius r angenommen, folgt aus Gleichung (7):

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta g + 4\pi r^2 \cdot \sigma \quad (8)$$

Aus Gleichung (8) wird ersichtlich, dass der Volumenanteil einen negativen Beitrag mit einer r^3 -Abhängigkeit und der Oberflächenanteil einen positiven Beitrag mit einer r^2 -Abhängigkeit zur Änderung der freien Gibbs-Energie ΔG liefert. In Abbildung 3 ist die Änderung der freien Gibbs-Energie ΔG für die Keimbildung eines Kristalls in Abhängigkeit vom Radius r unter Berücksichtigung des Volumen- und Oberflächenenergieanteils aufgetragen. Mit steigendem Radius r weist der Kurvenverlauf der freien Gibbs-Energie ΔG ein Maximum beim sog. kritischen Keimradius r^* auf. Der Bereich unterhalb des kritischen Keimradius r^* entspricht dem anfänglichen Keimwachstumsstadium, in dem der Einfluss der Oberflächenspannung überwiegt und der Keim folglich einen energetisch instabilen Zustand aufweist. Oberhalb des kritischen Keimradius r^* wird das Keimwachstum unter Anlagerung weiterer Kettensegmente begünstigt und entsprechend der Abnahme der freien Gibbs-Energie ΔG stabiler. [25,30]

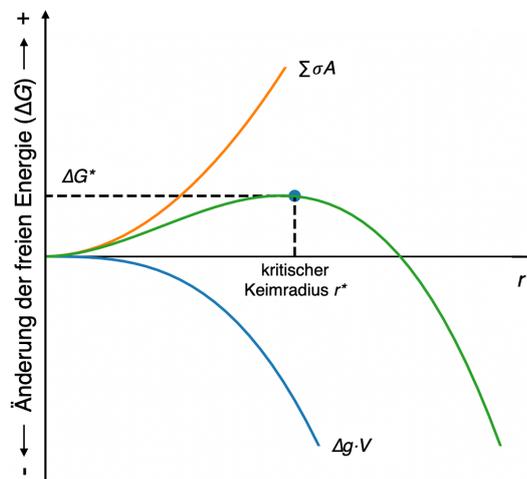


Abbildung 3. Änderung der freien Gibbs-Energie ΔG für die Keimbildung eines Kristalls in Abhängigkeit des Radius r unter Berücksichtigung des Volumen- und Oberflächenenergieanteils.

Der Bildungsprozess energetisch stabiler Keime wird in der Literatur als *primärer Keimbildungsprozess* bzw. auch *thermischer Keimbildungsprozess* bezeichnet. Ausgehend von gebildeten stabilen Keimen können sich in der Folge weitere Kettensegmente an bereits bestehende Keime anlagern und somit zum Wachstum größerer Kristalle beitragen. Aber auch vorhandene

Oberflächen können die Basis für die Bildung neuer Keime sein. Bei diesem Prozess handelt es sich um einen athermischen, heterogenen, *sekundären Keimbildungsprozess* bzw. wird allgemeingültig in der Literatur auch unter dem Begriff *Kristallwachstum* erfasst. [25,30–32] Eine der am meisten akzeptierten Kristallisationstheorien zur Beschreibung des temperaturabhängigen *sekundären Keimbildungsprozesses* stammt von *Hoffman* und *Lauritzen*. [33] Nach ihrer Theorie wirken beim Kristallwachstumsprozess zwei Prozesse zusammen, nämlich die Bildung sekundärer Keime auf einer glatten Wachstumsfläche und die Anlagerung nachfolgender Kettensegmente entlang einer lateral wachsenden Front. Die Bildung eines sekundären Keims erfolgt nach den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen thermodynamischen Prinzipien. Im Vergleich zur primären Keimbildung ist die Energiebarriere der sekundären Keimbildung reduziert, da sie an bereits vorhandenen Flächen stattfindet. Die Anlagerung weiterer Kettensegmente an die Wachstumsfront ist abhängig vom Diffusionspotenzial der Polymerketten. Folglich ergeben sich zwei konkurrierende Wachstumsraten während des Kristallisationsprozesses – die Rate der Bildung von Sekundärkeimen (i) und die laterale Wachstumsrate (g). Kombiniert ergibt sich die allgemeine *Hoffman-Lauritzen-Wachstumsrate* G , eine Exponentialfunktion der Aktivierungsenergie für die Kettendiffusion und der thermodynamischen Energiebarriere für die Keimbildung.

$$G = G_0 \cdot \exp\left[\frac{-U^*}{R(T_K - T_\infty)}\right] \exp\left[\frac{-K_g}{T_c \cdot \Delta T \cdot f}\right] \quad (9)$$

In Gleichung (9) stellt G_0 ($\mu\text{m/s}$) einen präexponentiellen Vorfaktor dar, der Transporteffekte der Makromolekülketten beschreibt. [34] U^* (universeller Wert von 6276 J/mol) entspricht der Aktivierungsenergie für den Transport der Makromolekülketten, R ist die universelle Gaskonstante ($8,314 \text{ J/(mol K)}$), T_K ist die Kristallisationstemperatur, T_∞ stellt die Temperatur dar, bei der die Makromolekülketten keine Beweglichkeit mehr haben ($T_g - 30 \text{ K}$). Die Differenz $\Delta T = T_m^0 - T_K$ entspricht der Unterkühlung, $f = 2T_c/(T_m^0 + T_K)$ ist ein Korrekturfaktor (nahe 1 für hohe Temperaturen), der die temperaturabhängige Abnahme der Schmelzenthalpie pro Volumeneinheit des gebildeten Kristalls berücksichtigt. K_g stellt die Keimbildungsrate der Kristallisation dar. [35]

Abhängig vom Verhältnis dieser beiden Wachstumsraten haben *Hoffman* und *Lauritzen* unterschiedliche Wachstumsregime (Abbildung 4) definiert, in denen der Kristallisationsprozess stattfinden kann.

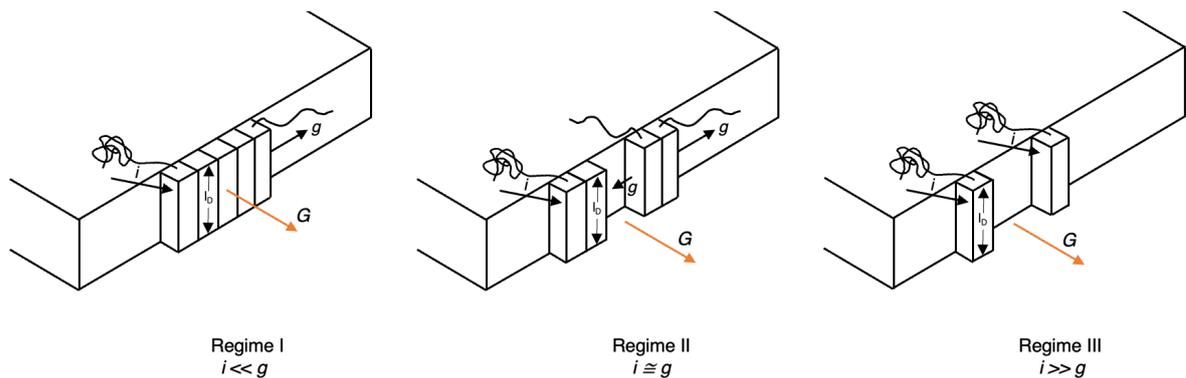


Abbildung 4. Schematische Darstellung der Sekundärkeimbildung (i) und lateralen Wachstumsrate (g) in den unterschiedlichen *Hoffman-Lauritzen* Wachstumsregimen.

Regime I ($i \ll g$): Hohe Kristallisationstemperaturen entsprechen einer geringen Unterkühlung ($\Delta T = T_m^0 - T_K$) und sind entsprechend thermodynamisch ungünstig für den Keimbildungsprozess (niedrige Keimbildungsrate (i)), gleichzeitig begünstigen hohe Temperaturen das Ketten-diffusionspotential und daraus folgend die Anlagerung von Kettensegmenten an einen bereits gebildeten Keim. Da die laterale Wachstumsrate (g) schnell gegenüber der Bildung eines neuen Keims (i) ist, wird ein laterales Schichtwachstum gefördert, sobald sich ein Keim gebildet hat. In Regime I stellt damit die Keimbildung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt während des Kristallwachstums dar.

Regime II ($i \approx g$): Im Temperaturbereich höherer Unterkühlung ist das gesamte Kristallwachstum gleichermaßen von der Keimbildung (i) und der lateralen Wachstumsrate (g) abhängig.

Regime III ($i \gg g$): Mit zunehmender Unterkühlung sinkt die Energiebarriere für die Sekundärkeimbildung (i), was die Bildung mehrerer Keime auf der Wachstumsoberfläche fördert. Im Vergleich dazu ist die laterale Wachstumsrate (g) aufgrund der temperaturbedingten geringen Kettenmobilität herabgesetzt.

Hinsichtlich der sich einstellenden Lamellendicke l_D während des Kristallwachstums bildet sich nach kinetischen Überlegungen die Lamellendicke aus, bei der der Kristall bei einer bestimmten Kristallisationstemperatur T_K mit der höchsten Geschwindigkeit wachsen kann. [36,37] Während des Kristallisationsprozesses wird das laterale Wachstum eines lamellaren Polymerkristalls kinetisch gegenüber der Lamellenverdickung bevorzugt, sodass Kristallite mit einem hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnis gebildet werden. Die gebildeten Kristalle können dementsprechend als thermodynamisch metastabil betrachtet werden. Für die folgende

Betrachtung soll nun für die Bildung eines Keims bzw. für die Anlagerung eines Kettensegments an einen bereits bestehenden Keim (Abbildung 4) eine würfelförmige Geometrie angenommen werden. Wenn zusätzlich von einem Kristallwachstum ausgegangen wird, bei dem die lateralen Abmessungen groß gegenüber den sich ausbildenden Lamellendicken l_D sind, können bei einer Würfelgeometrie die Beiträge der Seitenflächen gegenüber den Beiträgen der Deckflächen vernachlässigt werden. Gleichung (7) vereinfacht sich damit zu [38]:

$$\Delta G = \Delta g \cdot A \cdot l_D + 2 \cdot A \cdot \sigma \quad (10)$$

$$\Delta G = \Delta H \cdot \frac{(T_m^0 - T_K)}{T_m^0} \cdot A \cdot l_D + 2 \cdot A \cdot \sigma \quad (11)$$

Für einen thermodynamisch metastabilen Kristall bildet sich eine minimale Lamellendicke l_D aus, die für das gegebene System gerade thermodynamisch stabil ist. Entsprechend hat eine Lamelle ihre thermodynamisch stabile, minimale Dicke erreicht, wenn in Gleichung (11) $\Delta G = 0$ ist. Daraus folgt für l_D :

$$l_D = \frac{2 \cdot \sigma \cdot T_m^0}{\Delta H \cdot (T_m^0 - T_K)} \quad (12)$$

Gleichung (12) ist als *Gibbs-Thomson-Gleichung* bekannt. [39] Aus ihr wird ersichtlich, dass die Lamellendicke umgekehrt proportional zur Unterkühlung ($T_m^0 - T_K$) ist.

Allgemein kann der Kristallisationsprozess in eine primäre und in eine sekundäre Zeitspanne unterteilt werden. Am Ende der *primären Kristallisation* ist die gesamte Probe erstarrt. Makroskopisch gesehen, ist eine Polymerprobe mit kristallinem Material (Sphärolithe) gefüllt. Diese können allerdings noch nichtkristallisierte Anteile enthalten, die im Verlauf einer *sekundären Zeitspanne* langsam weiterkristallisieren. [40,41] In der Literatur wird häufig eine Lamellenverdickung während der *sekundären Zeitspanne* beschrieben. Dieses Phänomen lässt sich auf das Bestreben zurückführen, die Oberfläche und damit die Oberflächenenergie des Kristalls zu minimieren und damit eine höhere thermodynamische Stabilität zu erreichen. [20,42]

2.2 Partikelschaumstoffe

In der Geschichte der Partikelschäume war die Auswahl verfügbarer Materialien lange auf Massenkunststoffe wie Polystyrol (expandierbares Polystyrol, EPS), Polyethylen (expandiertes Polyethylen, EPE) und Polypropylen (expandiertes Polypropylen, EPP) begrenzt. Gegenwärtig werden sie als Verpackungsmaterialien verwendet bzw. finden sich in Einsatzgebieten, in denen Wärmedämmeigenschaften oder Energieabsorption gefordert sind. Dank neuer Technologien ist in den letzten zehn Jahren deutlich Bewegung in die Partikelschaumforschung gekommen.

2.2.1 Historie und Entwicklung

Polymerschäume in Form von Partikelschaumprodukten haben in der Industrie stetig an Bedeutung gewonnen, was sich darin zeigt, dass zunehmend neue Anwendungsfelder erschlossen werden. Mit Partikelschäumen lassen sich sehr komplexe, dreidimensionale Bauteile direkt in Endkontur herstellen. Das ist ein deutlicher Vorteil gegenüber extrudierten Schaumplatten, deren Konturen für bestimmte Anwendungen nachträglich mechanisch generiert werden müssen. Auch das Schaumspritzgussverfahren offeriert große komplexe geometrische Konstruktionsfreiheiten, allerdings lassen sich mit Partikelschäumen deutlich geringere Dichtebereiche (15 – 250 g/L) einstellen. Partikelschäume werden allerdings in einem zweistufigen Herstellungsprozess produziert, der das i) Schäumen und das ii) Diffusions-Verschweißen von mikrozellulären Partikeln zu einem Bauteil umfasst. Das Eigenschaftsspektrum von Partikelschäumen ist sehr ausgewogen. Sie bieten sehr gute spezifisch mechanische Eigenschaften, hohe thermische und akustische Isolierfähigkeiten und bergen ein enormes Leichtbaupotential. [7,8,43–45]

1949 gelang es Dr. Fritz Stastny bei der BASF SE erstmalig, Polystyrol-Granulat mit einem kohlenwasserstoffhaltigen Treibmittel zu imprägnieren und durch Erhitzen zu einem Formteil zu verschweißen. [46] Heute ist EPS unter dem Markennamen Styropor® (BASF SE) geläufig und findet mit einer jährlichen Nachfrage von fünf Millionen Tonnen vor allem aufgrund seiner Wärmedämmeigenschaften Anwendung im Bausektor oder als Lager- und Transportboxen in der Verpackungsindustrie. [47] Zwanzig Jahre später wurde ein Partikelschaum mit stoßdämpfenden Eigenschaften und viskoelastischem Verformungsverhalten auf Basis von Polyethylen (EPE) entwickelt. [48] 1980 folgte ein weichelastischer und überwiegend geschlossenzelliger Partikelschaum auf Basis von Polypropylen (EPP), ein heute noch zukunftsweisender Werkstoff, der im Hinblick auf Vielseitigkeit und Nachhaltigkeit Maßstäbe setzt. Der Einsatzschwer-

punkt von EPP konzentriert sich auf den Automobilsektor, da das Material durch sein hohes Rückstellvermögen und seine chemische Beständigkeit überzeugt. [49] Zusammenfassend lässt sich sagen, dass auch 75 Jahre nach der Geburtsstunde der Partikelschäume EPS, EPE und EPP weiterhin im großen Maßstab Verwendung finden. Für das Jahr 2023 wurde der globale Markt für EPS auf etwa 11 Milliarden [50], für EPP auf 4 Milliarden [51] und für EPE auf 1 Milliarde US Dollar [52] geschätzt. Allerdings ist die limitierte Anzahl der verfügbaren Partikelschäume ein Manko – besonders, wenn es um die Erfüllung gesteigerter Anforderungen für bestimmte Anwendungen geht. Mit dem Einzug neuer Partikelschäume haben sich in jüngster Zeit immer wieder neue und vor allem auch sehr spezielle Anwendungsbereiche herauskristallisiert.

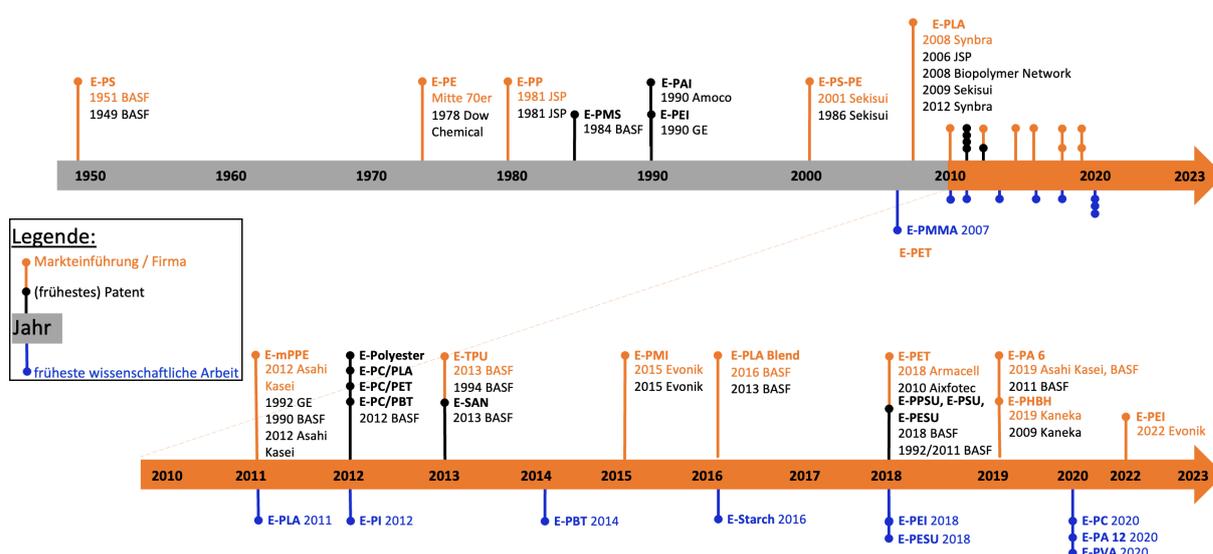


Abbildung 5. Historische Entwicklung der Partikelschäume. [8]

Abbildung 5 illustriert den historischen Entwicklungsfortschritt der Partikelschäume und macht deutlich, dass Partikelschäume lange Zeit eine verkannte Werkstoffklasse waren. In der jüngeren Vergangenheit haben sich im Bereich der Partikelschaumentwicklung verschiedene Trends abgezeichnet: Besonders auf *Nachhaltigkeit* zielen zum Beispiel die expandierbaren Partikelschäume BioFoam® (Synbra Technology BV) [53] und ecovio® (BASF SE) [54]. In beiden Produkten kommt Polylactid (PLA) als Matrixpolymer zum Einsatz, ein biobasiertes und unter bestimmten Bedingungen bioabbaubares Polymer. Andere Forschungsschwerpunkte setzen auf Partikelschäume mit *besonderen mechanischen Eigenschaften*. Beispielsweise werden seit 2013 Partikelschäume aus thermoplastischem Polyurethan (E-TPU, Infinergy®) von der BASF SE vertrieben. Die hochelastischen Partikel finden unter anderem in der Zwischensohle von Laufschuhen Einsatz (adidas Boost™). [55–58] Eine besondere Eigenschaft besteht darin, selbst nach vielen Belastungszyklen ein vollständiges Rückstellvermögen zu zeigen. [59,60]

Weitere Entwicklungsfortschritte sind im Zusammenhang mit der *Verarbeitungstechnologie* zu verzeichnen. Bis vor wenigen Jahren stellte die wasserdampfbasierte Verschweißung von Partikelschäumen auf Formteilautomaten den Stand der Technik dar (Kapitel 2.4.1). Da dieser Prozess sehr energie- und wasseraufwendig ist, haben sich die Entwicklungsarbeiten im Bereich von alternativen Verschweißmethoden, die komplett ohne den Einsatz von Wasserdampf auskommen, in den letzten Jahren intensiviert, um deutliche Energieeinsparungen zu ermöglichen. [61–63] Ein weiterer wachsender Trend ist der Einsatz *digitaler Methoden*, um das komplexe Zusammenspiel von vielen Verarbeitungsprozessparametern ganzheitlich zu erfassen und daraus Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen vom Grundmaterial bis zum Partikelschaumbauteil abzuleiten. [64–67]

In der historischen Entwicklung der Partikelschäume fällt auf, dass ganz besonders Polymere aus der Klasse der technischen und Hochleistungs-Thermoplaste in den Vordergrund rücken (Abbildung 5). Zurückzuführen ist dieser Trend auf die erhöhte *Temperaturbeständigkeit* gegenüber den etablierten Matrixpolymeren. Relevant sind solche Entwicklungen für Leichtbauanwendungen, in denen Partikelschäume bei erhöhten Umgebungstemperaturen zum Einsatz kommen sollen, aber auch dort, wo Wärmedämmfunktionen gefordert sind. Vor dem Hintergrund der Bedeutung dieses wachsenden Marktes setzt sich die vorliegende Dissertation thematisch mit dem Schäumungs- und Diffusions-Verschweißverhalten von Partikelschäumen aus einem dieser technischen Kunststoffe (Polybutylenterephthalat (PBT)) auseinander.

2.2.2 Temperaturbeständige Partikelschäume

Das Vermögen eines Materials seine Form unter bestimmten Belastungsbedingungen bis zu einer entsprechenden Temperatur aufrechtzuerhalten bzw. bei einer bestimmten Prüftemperatur einen vorgegebenen Verformungsbetrag nicht zu überschreiten, beschreibt seine Wärmeformbeständigkeit. Für kompakte Polymermaterialien existieren hinsichtlich der Wärmeformbeständigkeit einheitliche und standardisierte Bestimmungsmethoden (Heat Distortion Temperature (HDT) nach DIN EN ISO 75 oder Vicat Softening Temperature (VST) nach DIN EN ISO 306). Bei beiden Methoden werden die Materialien unter definierter Last in einem Heizbad mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit erwärmt. [68] Im Allgemeinen wird die Wärmeformbeständigkeit durch die thermischen Eigenschaften der Polymere determiniert. Für amorphe Polymere ist hier die Glasübergangstemperatur T_g und für teilkristalline Polymere die Schmelztemperatur T_m entscheidend. [69] Für polymere Schäume hingegen besteht keine standardisierte Norm,

vielmehr lassen sich in der wissenschaftlichen Literatur bzw. in Datenblättern, Patenten und Broschüren mehrere alternative Verfahren zur Quantifizierung der Wärmeformbeständigkeit finden. Üblich sind z.B. dynamisch-mechanisch-thermische Analysen (DMTA) in Kompression [11,70] oder Auslagerungsversuche im Ofen und die anschließende Beurteilung der Dimensionsänderung [11] bzw. der mechanische Performance [71]. Die unzureichende Anwendung standardisierter Methoden auf Schäume ist auf deren zelluläre Struktur zurückzuführen. Während der Messung (HDT oder VST) kann beispielsweise Thermalöl in die Probe eindringen, außerdem kann bei entsprechenden Aufheizgeschwindigkeiten eine ungleichmäßige Temperaturverteilung im Schaum resultieren. Im Vergleich zu Kompaktmaterialien beeinflussen neben der Materialmatrix zusätzlich auch die Morphologie und Dichte die Wärmeformbeständigkeit von Schäumen. In Summe erschwert dies die Vergleichbarkeit von Literaturwerten. [72] Im Hinblick auf ihre höhere Temperaturbeständigkeit sind technische und Hochleistungs-Thermoplaste den etablierten Matrixpolymeren aus Polystyrol bzw. Polypropylen deutlich überlegen [73,74]. Damit geht allerdings auch ein höherer Preis einher (Abbildung 6). [75]

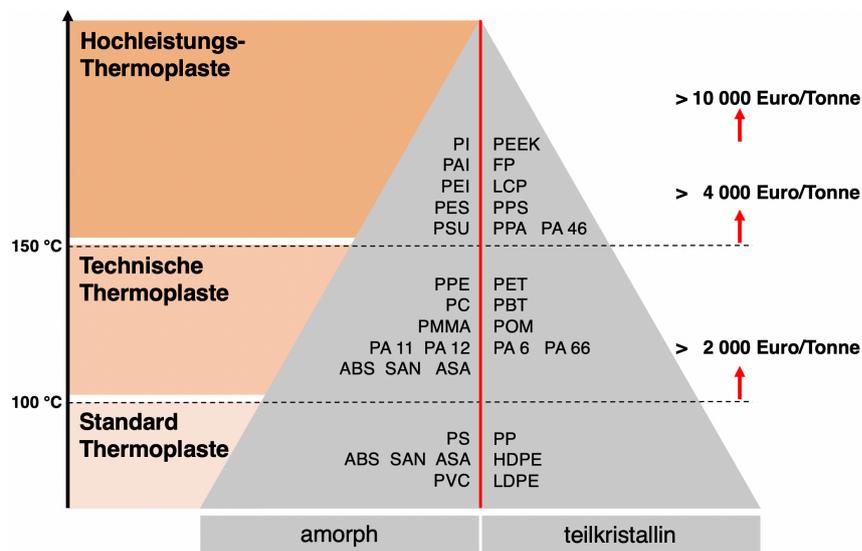


Abbildung 6. Polymer-Pyramide – Leistungsfähigkeit und Preis. [76]

Für Leichtbauanwendungen bei erhöhten Umgebungstemperaturen (z.B. im Motorraum) oder Prozesse (z.B. Kathodentauchlackierung, Sandwichkonsolidierung) sind die üblichen Massenkunststoffe in Form von geschäumten Produkten nicht geeignet. Dementsprechend wird der Entwicklung von Partikelschäumen aus technischen und Hochleistungs-Kunststoffen mit höheren Glasübergangs- und Schmelztemperaturen immer mehr Aufmerksamkeit gewidmet.

Die Firma Evonik AG bietet beispielsweise seit 2015 mit Rohacell Triple F[®] einen Partikelschaum auf Basis von Polymethacrylamid (PMI) an, der sich vor allem durch seine höhere Einsatztemperatur auszeichnet. [9] Die erhöhte Temperaturbeständigkeit von 190 °C und die Druckbeständigkeit von 35 bar (Schaumdichte von 200 g/L) ermöglichen die Verarbeitung im RTM-Prozess zur Herstellung von Sandwichbauteilen. Der Schaumkern kann in einem Dichtebereich von 30-200 g/L eingestellt werden. [77] Ein anderer Partikelschaum auf Basis eines Hochleistungsthermoplasts wurde 2011 von der BASF SE patentiert und 2018 unter dem Handelsnamen Ultrason[®] kommerzialisiert. Die erhöhte Temperaturbeständigkeit verdankt der Partikelschaum seiner hohen Glasübergangstemperatur ($T_g = 225$ °C).

Partikelschäume aus technischen Thermoplasten sind auf dem Markt weniger etabliert als Extrusionsschäume aus dem gleichen Material. Seit 2011 sind mehrere Patente über die Partikelschaumherstellung von Polyethylenterephthalat (E-PET) bekannt [78–80], kommerziell erhältlich sind sie allerdings erst seit 2018 von Armacell S.A (ArmaShape) [10]. Das verwendete PET stammt dabei aus PET-Flaschen-Rezyklat. Die geschäumten Partikel können in einem Dichtebereich von 70-300 g/L hergestellt werden und finden überwiegend in Sandwichbauteilen Einsatz. Für den strukturell ähnlichen Polyester PBT konnten 2018 erstmals Formteile aus Schaumperlen hergestellt werden (Kapitel 2.4.3). [1] In Abbildung 7 sind Drucktests von E-PBT und EPP-Bauteilen vergleichbarer Dichten (200 g/L) bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass E-PBT bei allen Prüftemperaturen eine höhere mechanische Leistungsfähigkeit aufweist als EPP. [81]

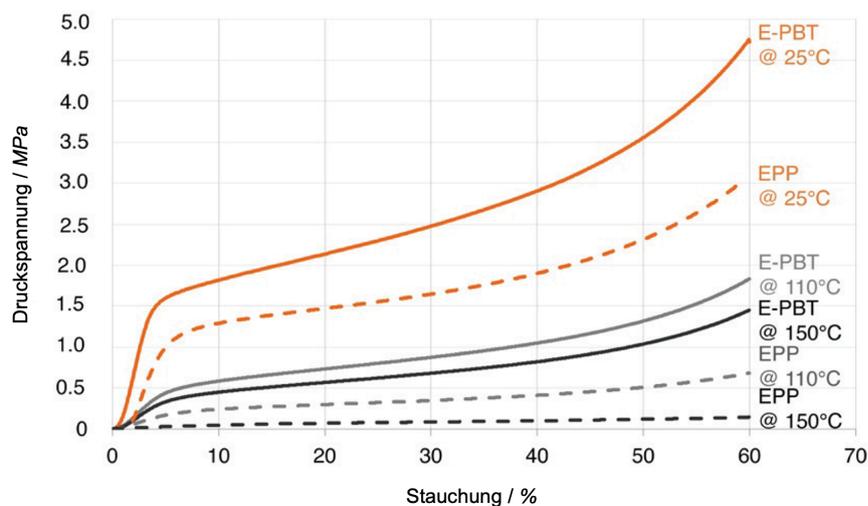


Abbildung 7. Drucktests von E-PBT und EPP-Bauteilen bei verschiedenen Temperaturen. [81]

Auch in seiner geschäumten Variante wird PBT als technischer Thermoplast den Ansprüchen einer verbesserten Temperaturbeständigkeit gegenüber den Massenkunststoffen gerecht und eröffnet dadurch neue Anwendungsfelder. Gerade für diese speziellen Schäume besteht jedoch nach wie vor hoher Forschungsbedarf, vor allem im Hinblick auf das Schäum- und Verschweißverhalten.

Auch Partikelschäume aus Polyamid (E-PA) sind in den letzten Jahren verstärkt in den Vordergrund getreten.[8,11] Ein erstes Patent [13] über die Herstellung von expandierbarem Polyamid ist bereits seit 2011 bekannt (BASF SE), der weltweit erste PA-Partikelschaum wurde allerdings erst 2019 kommerzialisiert (Asahi Kasei K.K.) [12]. Dieser Partikelschaum auf Basis von PA6.6 soll im Automobilbereich eingesetzt werden, besonders dort, wo mechanische Belastungen unter hohem Temperatureinfluss auftreten. Wenig später stellte auch die BASF SE einen Partikelschaum, basierend auf verschiedenen PA6 Typen (Ultramid®) vor [13,14], der in einem Dichtebereich von 150-600 g/L hergestellt werden kann und eine Temperaturbeständigkeit bis zu 230 °C aufweist.

Die Covestro AG veröffentlichte 2020 einen Partikelschaum auf Basis von Polycarbonat (E-PC). Die verschweißten Bauteile des amorphen Thermoplasts haben sehr gute mechanische Eigenschaften über einen breiten Temperaturbereich, weisen eine hohe Schlagzähigkeit auf und sind zudem flammwidrig. [70]

2.2.3 Herstellungstechnologie expandierbarer und expandierter Partikelschäume

Grundsätzlich werden in der Literatur mehrere Herstellungsmöglichkeiten von Partikelschäumen beschrieben. Allgemein lassen sich *expandierbare* und *expandierte* Partikelschäume unterscheiden. Die Klasse der *expandierbaren* Partikelschäume beschreibt treibmittelbeladene Polymergranulate, die beim Hersteller produziert werden und in einem separaten Schritt, einem sog. Vorschäumprozess [45], beim Weiterverarbeiter aufgeschäumt und anschließend zu einem Bauteil verschweißt werden (Kapitel 2.4.1). *Expandierte* Partikelschäume hingegen werden bereits aufgeschäumt zum Weiterverarbeiter transportiert. Der effizientere Transport der *expandierbaren* Partikelschäume und die kontrollierbare Dichteeinstellung beim Kunden sind die wesentlichen Vorteile gegenüber *expandierten* Partikelschäumen. [7,8,45,82]

Allerdings lassen sich nicht alle Polymere als *expandierbare* Partikelschaumvariante darstellen. Grundvoraussetzung für *expandierbare* Partikelschäume ist deren Lagerstabilität, d.h. die Fähigkeit des Materials, ein physikalisches Treibmittel bei Raumtemperatur für längere Zeit zu speichern und weiterhin *expandierbar* zu bleiben. Diese richtet sich nach den thermischen Eigenschaften des Polymers und dem verwendeten Treibmittel.

Die Klasse der *expandierbaren* Partikelschäume wird überwiegend durch amorphe Polymere, wie Polystyrol, repräsentiert. Diese sind in der Lage, physikalisches Treibmittel für längere Zeit, in den amorphen Bereichen zu speichern. [83] Im Falle von expandierbarem Polystyrol (EPS) wird die Diffusion des Gases herabgesetzt, da die Glasübergangstemperatur T_g des Polymer-Gas-Lösung oberhalb der Lagertemperatur liegt und somit eine eingeschränkte Kettenbeweglichkeit vorliegt. Die Wahl des Treibmittels richtet sich nach der Diffusionsgeschwindigkeit, die unter anderem von der Molekülgröße abhängt. Pentan ist beispielsweise ein bevorzugtes physikalisches Treibmittel für EPS. [44] Es zeigt eine gute Löslichkeit und langsamere Diffusion gegenüber Stickstoff und Kohlenstoffdioxid. [83] Zur Herstellung von teilkristallinen *expandierbaren* Partikelschäumen liegen ebenfalls Veröffentlichungen vor [13,79]. Der Herstellungsprozess gestaltet sich allerdings schwieriger als der von amorphen. Einerseits verschlechtert das kristalline Gerüst die Expandierfähigkeit, andererseits findet die Sorption und Diffusion ausschließlich in den amorphen Bereichen statt. Die Gaslöslichkeit C_G richtet sich demnach nach dem amorphen Volumenanteil φ_a in teilkristallinen Polymeren [83]:

$$C_G = \varphi_a \cdot C_a \quad (13)$$

Die Gasaufnahme bewirkt zusätzlich einen Plastifizierungseffekt, sodass die Glasübergangstemperatur T_g häufig unterhalb von Raumtemperatur liegt, was die Lagerung des *expandierbaren* Partikels erschwert. [8] Dementsprechend werden teilkristalline Polymere häufig unmittelbar nach der Treibmittelaufnahme geschäumt. [82]

Physikalische Grundlagen des Schäumens

Alle Schäumtechnologien in Abbildung 10 folgen den vier prinzipiellen physikalischen Schritten der Schaumbildung: *Bildung einer homogenen Polymer-Gas-Mischung*, *Zellnukleierung*, *Zellwachstum* und *Zellstabilisierung*. Diese wurden in der Literatur bereits umfangreich beschrieben und werden daher im Folgenden nur cursorisch erläutert. Für detailliertere Informationen wird auf die entsprechende Literatur verwiesen.

Gaslöslichkeit

Das Löslichkeitsverhalten eines physikalischen Treibmittels in einem Polymer kann als Schlüsselkriterium für das Schäumen angesehen werden. Die Löslichkeit beschreibt nämlich die maximal lösliche Gasmenge in einer Polymer-Gas-Mischung für einen bestimmten Parametersatz. Sie ist abhängig vom freien Volumen, welches den Gasmolekülen zur Verfügung steht und dem spezifischen Wechselwirkungspotential zwischen Gas und Polymer, beide unterliegen einer Druck- und Temperaturabhängigkeit. [84] Oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g lässt sich die Löslichkeit mithilfe des *Henry*-Gesetzes beschreiben. Die Löslichkeit C ist proportional zum Partialdruck p des gelösten Gases [85]:

$$C = k_D \cdot p \quad (14)$$

In Gleichung (14) beschreibt k_D die sog. *Henry*sche Konstante, die einer Temperaturabhängigkeit unterliegt, die mithilfe eines *Arrhenius*-Ansatzes beschrieben werden kann. [84]

$$k_D = k_{D,0} \cdot e^{-\frac{\Delta H_S}{RT}} \quad (15)$$

k_D ist ein präexponentieller Vorfaktor, R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur in Kelvin. ΔH_S ist die Lösungsenthalpie und beschreibt das Wechselwirkungspotential zwischen Polymer und Gas. Gemäß Gleichung (15) wird der Lösungsenthalpie ein wesentlicher Anteil beigemessen, in der Praxis zeigt sich nämlich, dass sich die Temperaturabhängigkeit nicht für alle Polymer-Gas-Mischungen gleich verhält. Beispielsweise weist Stickstoff N_2 mit steigender Temperatur eine Löslichkeitszunahme als Folge einer wenig ausgeprägten Wechselwirkungskraft mit den meisten Polymeren (z.B. Polystyrol) auf ($\Delta H_S > 0$). [86] Kohlenstoffdioxid CO_2 hingegen weist häufig stark ausgeprägte Wechselwirkungspotentiale mit Polymeren auf ($\Delta H_S < 0$), sodass die Löslichkeit von CO_2 in der Regel bei Temperaturzunahme sinkt. [87,88]

Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g lässt sich die Abweichung des Gaslöslichkeitsverhaltens vom *Henry*-Gesetz sehr gut mittels des sog. *Dual-Sorption-Modells* beschreiben. [45] In Untersuchungen von *Vieth et al.* [89] wurde postuliert, dass sich beim Abkühlen einer Polymerschmelze unter die Glasübergangstemperatur T_g Mikrohohlräume ausbilden. Aufgrund der stark verminderten Kettenbeweglichkeit (unterhalb T_g) verbleiben diese in der gesamten Polymermatrix eingefroren und stellen ein Überschussvolumen da. Die Sättigungskonzentration C des gelösten Gases im Polymer ergibt sich somit aus der Addition zweier Sorptionsterme [90]:

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C_H b p}{1 + b p} \quad (16)$$

C_D beschreibt die *Henry*-Absorption des Gases und C_H die *Langmuir*-Adsorptionsisotherme über die sich die Menge des in den Poren adsorbierten Gases ermitteln lässt. Die Affinitätskonstante b beschreibt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Ad- und Desorption in den Mikro Hohlräumen. Das Zusammenspiel beider Sorptionstherme ist in Abbildung 8 grafisch dargestellt.

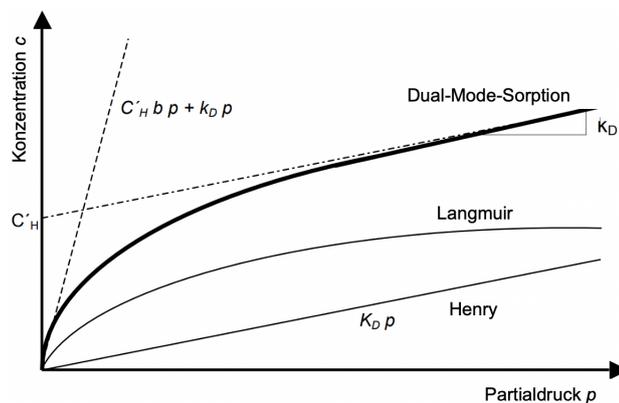


Abbildung 8. Schematische Darstellung des Dual-Sorptions-Modells.

Wie aus Gleichung 16 und Abbildung 8 ersichtlich werden, ergibt sich für das Dual-Sorptions-Modell eine Druckabhängigkeit. Für kleine Drücke folgt die Adsorptionskurve einem linearen Verhalten. Bei höheren Drücken sind die Mikro Hohlräume gesättigt, sodass die Gaskonzentration ebenfalls linear ansteigt.

Diffusion

Die Ausbildung einer homogenen Polymer-Gas-Lösung wird im Wesentlichen von Stofftransportvorgängen der im Polymer gelösten Fluidmoleküle bestimmt. Diese beruhen auf Diffusionsprozessen, die mathematisch mithilfe der *Fick'schen* Gesetze beschrieben werden können und zeitliche und örtliche Konzentrationsunterschiede betrachten [45]:

$$\frac{dm}{dt} = -D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx} \quad (17)$$

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot q \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (18)$$

Der Massestrom $\frac{dm}{dt}$ ist in Richtung des Konzentrationsgefälles proportional zum Diffusionskoeffizienten D , dem Konzentrationsgradienten $\frac{dc}{dx}$ und der diffundierten Fläche q . Während das 1. *Fick'sche* Gesetz von einem zeitlich konstanten Diffusionsfluss (stationärer Zustand) ausgeht, berücksichtigt das 2. *Fick'sche* Gesetz zeitliche und örtliche Konzentrationsunterschiede (instationärer Fall). Wird die maximal lösliche Gasmenge im Polymer-Gas-Gemisch für den gewählten Parametersatz sukzessive erreicht, nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit aufgrund des sinkenden örtlichen Konzentrationsgradienten ab. Neben Gaskonzentration im Polymer, Zeit, Druck und freiem Volumen beeinflusst auch die Temperatur die Diffusionsvorgänge. [83,88,91,92] Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D lässt sich ebenfalls durch einen *Arrhenius*-Ansatz beschreiben [86]:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (19)$$

In Gleichung (19) wird der Aktivierungsenergie E_D eine besondere Bedeutung beigemessen. Sie beschreibt die zu überwindende Energiebarriere, um eine Diffusion der Gasmoleküle anzuregen. Eine zunehmende Molekülgröße geht mit einer höheren Energiebarriere und einem verminderten Diffusionspotential einher. [45] Aus Gleichung (19) wird ersichtlich, dass der Diffusionskoeffizient und dahingehend die Diffusionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt.

Zellnukleierung

Unter dem Begriff Nukleierung wird die Bildung einer neuen Phase verstanden, im Falle des Schäumens die Bildung einer Gasphase innerhalb der umgebenden Polymermatrix. Diese Zustandsänderung kann mithilfe der Konzepte der Gleichgewichtsthermodynamik beschrieben werden. Die Reduzierung der freien Gibbs-Energie bildet hier die Triebkraft für den Keimbildungsprozess. Ausgangspunkt ist die Initiierung einer thermodynamischen Instabilität der einphasigen Polymer-Gas-Mischung. Im Falle der Schaumextrusion wird diese durch einen abrupten Druckabfall an der Düse eingeleitet, wodurch sich die Gaslöslichkeit aufgrund einer lokalen Übersättigung des gelösten Treibgases verringert. [93] Unterschieden werden zwei Keimbildungsmechanismen. Die homogene (Bildung der Gasphase innerhalb der homogenen treibmittelbeladenen Polymerschmelze) und die heterogene Nukleierung (Bildung der Gasphase an einer Grenzfläche zwischen der treibmittelbeladenen Polymerschmelze und einer festen Phase,

z.B. einem Nukleierungsmittel). [45] In beiden Fällen wird zur Bestimmung der notwendigen Nukleierungsenergie die Änderung der freien Enthalpie ΔG betrachtet.

Die freie Energie ΔG_{hom} der homogenen Nukleierung kann über Gleichung (20) bestimmt werden. Sie ist abhängig vom Volumen V_B , der Oberflächenspannung γ_{BP} und der Oberfläche A der sich bildenden Blase (B) und der Druckdifferenz Δp zwischen dem inneren und äußeren Druck der Blase [94].

$$\Delta G_{hom} = -V_B \cdot \Delta p + A_B \cdot \gamma_{BP} \quad (20)$$

Die freie Enthalpie setzt sich folglich aus zwei Energieanteilen zusammen: Zum einen aus der Grenzflächenenergie zur Bildung einer neuen Oberfläche zwischen Polymermatrix (P) und Gasphase (G), zum anderen aus der freien Volumenenergie, die während der Bildung der Blase gewonnen wird. Wird für die gebildete Blase eine sphärische Geometrie mit einem Radius r angenommen, ergibt sich aus Gleichung (20):

$$\Delta G_{hom} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta p + 4\pi r^2 \cdot \gamma_{BP} \quad (21)$$

In Abbildung 9 ist die freie Energie ΔG gegen den Blasenradius r aufgetragen. Es wird deutlich, dass die freie Energie in ihrem Kurvenverlauf ein Maximum bei $r = r^*$ aufweist. Der kritische Keimradius r^* stellt die Mindestgröße dar, die ein Keim mindestens haben muss, bevor er zu einer thermodynamisch stabilen Blase heranwächst. Unterhalb des kritischen Radius r^* sind die gebildeten Gasblasen instabil und der Term der Grenzflächenenergie dominiert. Wenn die Blasengröße den kritischen Keimradius r^* überschreitet, wird das Blasenwachstum begünstigt, da die freie Energie mit steigendem Blasenradius abnimmt. [95] Das Maximum der freien Energie wird durch Ableitung von Gleichung (21) nach dem Radius r erhalten. Für den kritischen Radius r^* wird folgender Ausdruck erhalten:

$$r^* = \frac{2\gamma_{BP}}{\Delta p} \quad (22)$$

Wird der Ausdruck für den kritischen Keimradius r^* in Gleichung (21) eingesetzt, ergibt sich die freie Energie der homogenen Keimbildung eines kritischen Keims:

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16\pi\gamma_{BP}^3}{3\Delta p^2} \quad (23)$$

Mit Hilfe der homogenen Keimbildungsenergie ΔG_{hom}^* ist es möglich, die Keimbildungsdichte N_{hom} pro Volumeneinheit zu ermitteln: [96]

$$N_{hom} = C_0 \cdot f_0 \cdot e^{-\frac{\Delta G_{hom}^*}{k \cdot T}} \quad (24)$$

Hier entspricht C_0 der Konzentration der Nukleierungskeime und f_0 einem Faktor, der die Frequenz, mit der sich Gasmoleküle an die Zellkeime anlagern, beschreibt. Gleichung (24) folgt einem Arrheniusansatz und beschreibt die Anzahl der gebildeten wachstumsfähigen Keime pro Volumeneinheit und Zeit.

Findet die Nukleierung an einer Grenzfläche zwischen Polymermatrix (P) und einer weiteren Phase (z.B. zugesetztes Additiv (A)) statt, wird von einer heterogenen Keimbildung gesprochen. Hinsichtlich der Grenzflächenspannung ergibt sich gemäß der *Youngschen* Gleichung folgende Bilanz [97]:

$$\gamma_{AB} = \gamma_{AP} + \gamma_{BP} \cdot \cos\theta \quad (25)$$

Im Falle der heterogenen Nukleierung wird die freie Energie ΔG_{het}^* durch einen Benetzungsfaktor S_θ herabgesetzt, der die Phasengrenze zwischen Nukleierungsmittel und Polymermatrix berücksichtigt: [98].

$$S_\theta = \frac{1}{4}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (26)$$

Der Benetzungsfaktor kann nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen, sodass die heterogene Nukleierungsenergie immer kleiner als die der homogenen ist. Die Änderung der freien Energie der homogenen und heterogenen Keimnukleierung ist in Abbildung 9 grafisch veranschaulicht.

Für die Nukleierungsrate einer heterogenen Keimbildung gilt folgender Zusammenhang:

$$N_{het} = C_1 \cdot f_1 \cdot e^{-\frac{\Delta G_{het}^*}{k \cdot T}} \quad (27)$$

Die Nukleierungsrate der heterogenen Keimbildung hängt vor allem von der Anzahl der Phasengrenzflächen und somit von den Keimbildnern ab. Geringe Nukleierungsmittelkonzentrationen führen zu Schaumstrukturen, deren Zellen uneinheitlich ausgebildet sind. Wird die

Nukleierungsmittelkonzentration zu hoch gewählt, besteht die Gefahr, dass die zugesetzten Partikel agglomerieren und die Nukleierungswirkung ausbleibt. Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Einflussfaktor stellt die Größe der Nukleierungsmittelpartikel dar. Kleinere Partikelgrößen induzieren aufgrund ihrer größeren Oberfläche höhere Nukleierungsdichten und damit kleinere Zellgrößen. Um sicherzustellen, dass die Zellnukleierung gleichmäßig über den Strömungsquerschnitt erfolgt, ist eine homogene Verteilung der Nukleierungsmittel in der Schmelze erforderlich. [99]

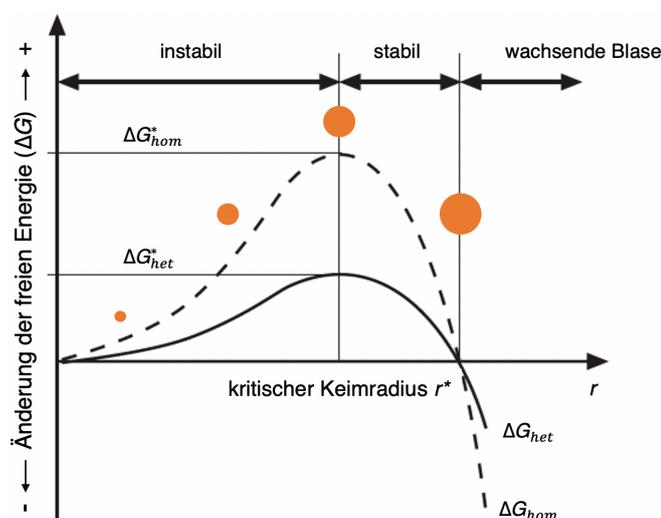


Abbildung 9. Freie Energie der homogenen und heterogenen Nukleierung in Abhängigkeit vom Blasenradius. [86]

Zellwachstum

Das Wachstum der Zellen wird durch Gasdiffusionsprozesse aus der Polymer-Gas-Lösung in die Zellen getrieben. Der Wachstumsprozess ist demnach abhängig vom Diffusionskoeffizienten und der Gaskonzentration, aber auch von den rheologischen Eigenschaften der Schmelze, die einerseits materialabhängig sind und andererseits prozesstechnisch beeinflusst werden. Jede sich bildende Zelle ist von Polymerschmelze mit gelöstem Gas umgeben. Mit steigendem Abstand zum Zellrand nimmt die Konzentration an gelöstem Gas in der Schmelze zu. Dadurch bildet sich ein Konzentrationsgradient aus, der als Triebkraft für die Gasdiffusionsprozesse aus der Schmelze in die wachsende Blase wirkt. [100] Während des Aufschäumvorgangs treten mehrere gebildete Gasblasen in Berührung. Bei gleicher Oberflächenspannung liegt in kleineren Zellen ein größerer Innendruck als in größeren vor. Dadurch werden Zellgasdiffusions-

prozesse von kleineren in größere Blasen verursacht, die das Wachsen von großen Blasen auf Kosten kleinerer bedingen. [86] Für eine möglichst homogene Zellmorphologie im gesamten Schaum ist es daher notwendig, dass Zellen möglichst gleichzeitig in ähnlichem Abstand initiiert werden. [101]

Die Expansion der Gasblase bewirkt eine äquibiaxiale Dehnung der Zellwände. Dementsprechend spiegelt die materialspezifische Dehnviskosität den Widerstand gegen die Dehnung wider und beeinflusst erheblich das Zellwachstum. Niedrige Dehnviskositäten begünstigen den Expansionsprozess, während hohe Dehnviskositäten den Zellwachstumsprozess hemmen. Während des Schäumens treten dabei übliche Dehnraten von $1-10 \text{ s}^{-1}$ auf. [45,102] Die höchsten Dehnraten ergeben sich dabei zu Beginn des Schäumvorgangs. Jegliche Dehnungen erfordern allerdings auch eine entsprechende Dehnbarkeit der expandierenden Schmelze, da sonst typische Zellkollaps- bzw. Zellkoaleszenzphänomene auftreten können.

Zellstabilisierung

Um eine möglichst homogene Schaummorphologie zu erhalten, muss die Schaumstruktur nach entsprechender Expansion stabilisiert werden. Allgemein wirkt sich eine Viskositätserhöhung der expandierenden Schmelze stabilisierend aus. Die Erhöhung der Schmelzeviskosität kann durch i) eine Abkühlung der Schmelze im Bereich nach der Düse oder durch ii) Diffusion des Gases aus der Zelle heraus erreicht werden. Letzteres Phänomen beruht auf der Verminderung des plastifizierenden Effekts. Je weniger Gasmoleküle sich zwischen den Polymerketten befinden, desto stärker wird die Mobilität der Kettensegmente herabgesetzt. [103] Zudem ist es vorteilhaft, wenn durch zunehmende Dehnung der Zellwände während des Wachstumsprozesses die Dehnviskosität erhöht wird. Die Dehnung verursacht eine Einschnürung der Polymerketten und bewirkt so eine Verringerung der Zelldicke. Der Effekt der Dehnverfestigung ist vor allem bei Langkettenverzweigungen stark ausgeprägt. [104,105] Die zunehmende Zellwanddickenverringering beschleunigt zusätzlich die Freisetzung des Treibmittels, die ebenfalls wieder einen lokalen Viskositätsanstieg aufgrund des sinkenden plastifizierenden Effekts zur Folge hat. [106] Zusammenfassend führen sowohl die Freisetzung des Treibmittels als auch der Wachstumsprozess (bevorzugt bei vorhandener Dehnverfestigung) zu einem Viskositätsanstieg und wirken damit zellstabilisierend.

Für die Herstellung *expandierbarer* und *expandierter* Partikelschäume stehen heute zahlreiche kontinuierliche und diskontinuierliche Verarbeitungsverfahren zur Auswahl (Abbildung 10).

Monomer + Treibmittel

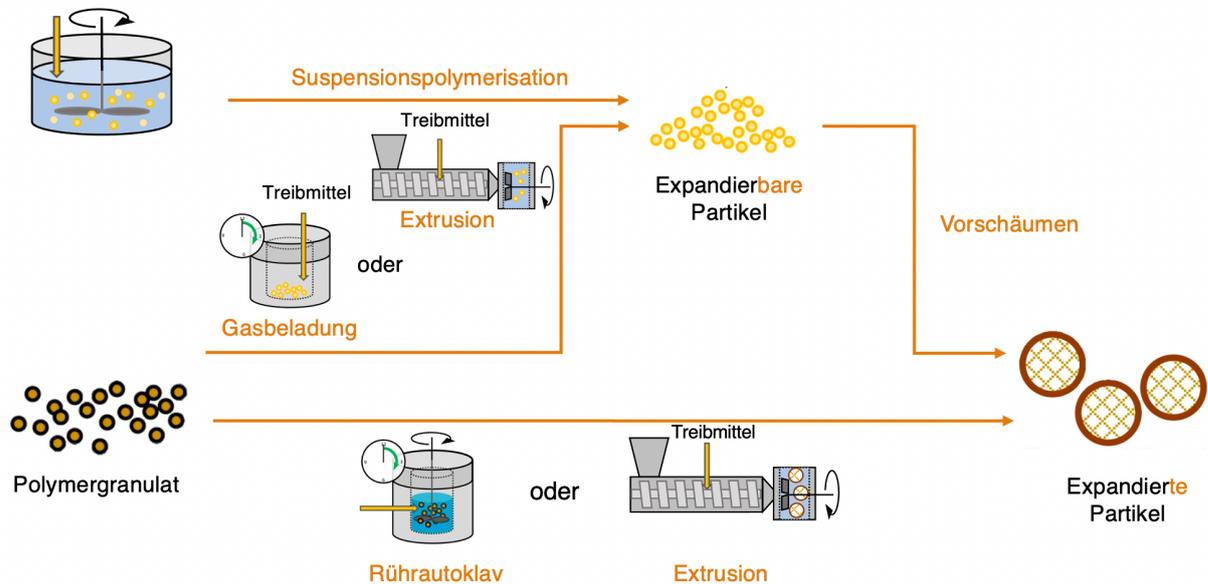


Abbildung 10. Verarbeitungstechnologien zur Herstellung von expandierbaren und expandierten Partikelschäumen.

Suspensionspolymerisation

Expandierbares Polystyrol (EPS) – heute unter dem Markennamen Styropor® bekannt – wird mittels Suspensionspolymerisation hergestellt. Bei diesem Verfahren werden Styrolmonomere in einer wässrigen Phase unter Zugabe eines Treibmittels in einem Reaktor polymerisiert. Die radikalische Reaktion wird mithilfe von Polymerisationsinitiatoren (gewöhnlich Dibenzoylperoxid) bei einer Temperatur von 90 °C eingeleitet. Aufgrund des sog. Geleffekts tritt ab einem Monomerumsatz von 30 % eine Selbstbeschleunigung der Polymerisationsgeschwindigkeit auf, die bis zu einem Monomerumsatz von 95 % anhält. Ab diesem Umsatz erfolgt ein Übergang in den glasartigen Zustand, sodass die entstandenen Partikel hart werden. Anschließend wird ein Treibmittelgemisch (*n*-Pentan/*i*-Pentan im Verhältnis 3:1) unter erhöhtem Druck (10 bar) hinzugegeben und die Temperatur auf 130 °C erhöht, um die Imprägnierungsphase einzuleiten. Die erhöhte Temperatur bedingt außerdem einen relativ schnellen Anstieg des Monomerumsatzes auf 99 %. Nach vollständiger Imprägnierungsphase wird der Reaktor gekühlt. Das in Form von Partikeln vorliegende Polymerisationsprodukt wird durch Zentrifugieren und Sieben vom Wasser getrennt. [44,107] In einem anschließenden Vorschäumprozess können die

expandierenden Partikel aufgeschäumt werden. Die PS-Partikel sind in der Regel mit Beschichtungsmitteln (z.B. Glycerintri- und monostearat, Magnesium- und Zinkstearat) versetzt, um eine verbesserte Verschweißbarkeit zu ermöglichen. [108]

Diskontinuierliche Batch-Schäumverfahren

Für die Herstellung von Partikelschäumen stehen verschiedene diskontinuierliche Autoklavverfahren zur Verfügung, bei denen Mikrogranulat (in dem alle notwendigen Additive bereits eincompoundiert sind) mit hohem Druck mit einem physikalischen Treibmittel gesättigt wird. Um den Schäumprozess einzuleiten, muss eine thermodynamische Instabilität induziert werden. Hinsichtlich der Prozessführung wird zwischen der i) *Temperatursprungmethode* und der ii) *Drucksprungmethode* unterschieden. [109,110]

Im Falle der *Temperatursprungmethode* erfolgt die Gas-Sättigungsphase bei moderaten bis hohen Drücken und geringen Temperaturen (in der Regel unterhalb der T_g des plastifizierten Polymers). Entsprechend der vorangegangenen Ausführungen nimmt die Gassorptionsphase bis zur vollständigen Sättigung bei geringen Temperaturen lange Zeit in Anspruch (häufig Stunden bis Tage). Anschließend erfolgt eine abrupte Druckentlastung im Autoklaven. Das Treibmittel liegt gesättigt in der glasartigen Polymermatrix vor. Bevor das Gas aus der Polymermatrix diffundiert, wird der Schäumprozess durch einen Temperatursprung (Erhöhung auf Schäumtemperatur) eingeleitet. Das Eintauchen der gasgesättigten Probe in heiße Medien wie Wasser, Glycerin oder Öl bewirkt eine i) erhöhte Kettenbeweglichkeit und Erweichung des Polymers und eine ii) Abnahme der Gaslöslichkeit (z.B. CO₂) im Polymer. Die induzierte thermodynamische Instabilität initiiert die Zellnukleierung und anschließendes Zellwachstum. Durch Abkühlung (z.B. Quenchen im Wasser) wird die Schaumstruktur stabilisiert. [7,45,109]

Im Falle der *Drucksprungmethode* wird das Polymer einer isothermen Gas-Sättigungsphase bei erhöhter Temperatur (für amorphe Polymere oberhalb T_g , für teilkristalline Polymere ca. T_m) ausgesetzt. Durch die erhöhte Sättigungstemperatur findet der Sorptionsvorgang im Vergleich zur Autoklavprozessführung nach der *Temperatursprungmethode* deutlich schneller statt. Durch Einleiten eines abrupten Drucksprungs liegt im gasbeladenen Polymer ein übersättigter Zustand vor, der den Schäumprozess einleitet. Die Drucksprungmethode ist in der Industrie vor allem zur Herstellung von expandierten Partikeln wie EPP und ETPU in einem sog. Rührautoklavprozess relevant. Die entsprechende Prozessführung wird in Kapitel 2.4.2 genauer dargestellt. [8,45,110]

Kontinuierliche Partikelschaumextrusion

Der Schaumextrusionsprozess mit anschließender Unterwassergranulierung (UWG) erlaubt die kontinuierliche Herstellung von sowohl *expandierbaren* als auch *expandierten* Schaumpartikeln. Der übliche Prozessaufbau besteht aus einer Tandem-Extrusionsanlage und einer UWG als Nachfolgeeinheit. Nach der Einzugszone wird das Polymer durch hohe Temperatur und Scherung verdichtet und aufgeschmolzen. Nach Aufschmelzen des Polymers wird ein physikalisches Treibmittel in den Zylinder des Extruders injiziert. Der aufgewendete Scher- und Temperatureintrag verkürzt die Diffusionswege des Treibmittels und bewirkt eine Verdichtung und Homogenisierung und die Ausbildung eines einphasigen Schmelze-Treibmittel-Gemischs. Im Vergleich zum reinen Polymer weist die homogene Polymer-Gas-Lösung eine niedrigere Glasübergangstemperatur und damit verbunden auch eine niedrigere Schmelzeviskosität auf. Dieser plastifizierende Effekt lässt sich prozesstechnisch nutzen, da die Verarbeitungstemperatur herabgesetzt werden kann. [111] Anschließend wird die Schmelze in einen zweiten Extruder überführt, der in der klassischen Schaumextrusion auch als Kühlextruder bezeichnet wird. Das Herabkühlen der Schmelze auf die entsprechende Schäumtemperatur bewirkt i) eine Viskositätszunahme der Polymerschmelze und somit die für einen stabilen Schaum notwendige Schmelzefestigkeit und ii) einen Druckaufbau. Der Austritt an der Düse führt durch den abrupten Druckabfall zu einer Expansion der Polymerschmelze. Durch eine angeschlossene Unterwasser-Granulierungseinheit (UWG) können Partikelschäume hergestellt werden. Diese besteht aus einer Lochplatte mit definierten Löchern, durch welche die Schmelze gepresst wird. Der entstehende Schaum wird simultan von einem rotierenden Messerkopf in Partikel granuliert und durch einen temperierten Wasserkreislauf abtransportiert. Liegt der Wasserdruck in der UWG über dem Dampfdruck des Treibmittels, wird das Treibmittel beim Abkühlen im erstarrenden Polymer eingeschlossen (*expandierbare* Partikel). Bei niedrigem Druck entweicht das gelöste Gas und bildet Blasen (*expandierte* Partikel). [7,45]

2.3 PBT als Kandidat für neue Partikelschäume

Polybutylenterephthalat (PBT) wurde in den späten 1960er Jahren von Celanese auf den Markt gebracht. [112] Seither steigt die Nachfrage stetig. Aktuellsten Analysen zufolge wird der globale PBT-Markt im Jahr 2023 auf 2,8 Mrd. US\$ geschätzt und wird voraussichtlich bis 2033 auf 4,6 Mrd. US\$ anwachsen. [113] Zurückzuführen ist dieser Wachstumstrend auf die hohe Präsenz von PBT-Bauteilen im Automobilssektor und in Konsumgütern der Elektrotechnik wie Computer, Handys oder Haushaltsgeräten. [114] In der jüngeren Vergangenheit führte die steigende Nachfrage, verbunden mit den Auswirkungen der Corona Pandemie, zu einer länger anhaltenden PBT-Knappheit auf dem Weltmarkt, sodass sich einige Firmen gezwungen sahen, Force Majeure auf ihre PBT-Materialien zu erklären. [115] Wie für das strukturell ähnliche Polyethylenterephthalat (PET) bestehen für PBT mehrere Recyclingmöglichkeiten. Es kann nicht nur thermisch oder werkstofflich recycelt werden, sondern auch durch chemisches Recycling in wässrig alkalischer Lösung zurück in die Monomere überführt werden. [116] Somit existieren bereits Lösungen, die einen wertvollen Beitrag auf dem Weg zu einer Kunststoff-Kreislaufwirtschaft liefern können. Wie bereits angesprochen, wird PBT auch in seiner geschäumten Variante den Ansprüchen einer verbesserten Temperaturbeständigkeit gegenüber den etablierten Matrixpolymeren gerecht und eröffnen damit neue Anwendungsfelder. Die Kapitel 2.3 und 2.4 fassen den aktuellen Stand der Technik zu PBT-Partikelschäumen zusammen.

2.3.1 Synthese, Eigenschaften und Anwendungen von PBT

Der großtechnisch etablierteste Herstellungsprozess von PBT führt über die Vorkondensation von gereinigter Terephthalsäure (TPA) mit Methanol zum entsprechenden Dimethylester (DMT). Dimethylterephthalat (DMT) polykondensiert anschließend in einer Umesterungsreaktion mit 1,4-Butandiol (BDO) unter Freisetzung von Methanol. Die Wiederholungseinheit des teilkristallinen Kondensationsprodukts ist in Abbildung 11 dargestellt. [117–119]

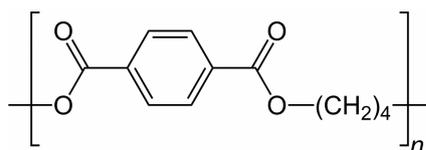


Abbildung 11. Wiederholungseinheit in Polybutylenterephthalat (PBT).

Sowohl im chemischen Aufbau als auch in den Eigenschaften ist PBT dem technischen Kunststoff PET sehr ähnlich. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zum PET werden in der Literatur häufig Vergleiche zwischen den beiden Polyestern herangezogen. Mit Hilfe der in Abbildung 11 dargestellten Wiederholungseinheit von PBT lassen sich einige Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ableiten. Der regelmäßige Kettenaufbau, bestehend aus einem starren Benzolring der Terephthalsäure und der flexiblen Butyleinheit des 1,4-Butandiol, ermöglicht eine Kristallisation des Polymers. Aufgrund des längeren Alkylrestes in der Wiederholungseinheit weist PBT eine höhere Kettenmobilität und Kristallisationsgeschwindigkeit als PET auf. [120] Diese Eigenschaft macht das opak erscheinende Material vor allem für den Spritzgussprozess aufgrund des günstigeren Abkühl- und Prozessverhaltens zum geeigneteren Material im Vergleich zu PET. Die mesomere Wechselwirkung des Carbonylkohlenstoffs mit dem aromatischen Ring stabilisiert die Esterbindung und erhöht dadurch die Chemikalienbeständigkeit (schwache Säuren, alkalische Lösungen, Öle, Fette, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Tetrachlorkohlenstoffe) des PBT, welches sich daher hervorragend für Anwendungen in der Lebensmitteltechnik eignet. [117] Dennoch ist die Esterbindung empfindlich gegenüber starken Säuren, Phenol und hydrolytischem Abbau. Daher weist PBT einen schwach ausgeprägten hygroskopischen Effekt an der Atmosphäre auf, der allerdings aufgrund des längeren Alkylrestes in PBT geringer ausfällt als in PET. [121] PBT weist unter den technischen Thermoplasten einen hohen, aber auch engen Schmelzbereich (220 – 250 °C) mit einer Kristallinität von 30 bis 40% auf. Damit geht eine hohe Wärmeformbeständigkeit und Dimensionsstabilität bis knapp unterhalb des Schmelzbereichs einher [122] – beides wesentliche Eigenschaften, um den hohen Anforderungen an Bauteile im Automobilbereich zu genügen. Darüber hinaus überzeugt PBT durch seine Eigenschaftskombination aus guter Festigkeit und Steifigkeit, einer moderaten Schlagzähigkeit (geringer als bei PA) und einem sehr guten Gleit-Reib-Verhalten. [123] Bei Raumtemperatur besitzt PBT einen Elastizitätsmodul von 2000 MPa und bei Temperaturen zwischen T_g (etwa 60 °C) und T_m im Bereich von 100 MPa. [124] Weiterhin überzeugt PBT durch gute elektrische Isoliereigenschaften, die nur wenig von Feuchte, Temperatur und Frequenz beeinflusst werden.

2.3.2 Herausforderungen beim Schäumen von teilkristallinen Polyestern

In Kapitel 2.2.3 wurden bereits einige Einflussparameter erwähnt, die die Schaumbildung entscheidend beeinflussen. Für das Schäumen von Polymeren sind vor allem die rheologischen Eigenschaften der Schmelze von großer Bedeutung. Während der Schaumextrusion beeinflussen Temperatur, Druck und Treibmittel das Fließverhalten der Schmelze. Während im Extruder Scherdeformationen dominieren, unterliegt die expandierende Schmelze im Bereich nach der Düse im Verlauf des Aufschäumvorgangs Dehnströmungen. Auch das Kristallisationsverhalten hängt stark von den rheologischen Eigenschaften ab, da sich die Ketten von einem amorphen Zustand in der Schmelze zu einem geordneten Zustand während des Aufschäumvorgangs bei gleichzeitiger Abkühlung orientieren. [103,125] Insbesondere teilkristalline Polymere zeigen im Hinblick auf die resultierende Schaumstruktur eine starke Abhängigkeit von der Schmelztemperatur. Aromatisch-aliphatische Polyester wie PET und PBT, aber auch aliphatische Polyester wie Poly(butylensuccinat) sind hochkristalline Materialien, deren Schmelzbereich von der chemischen Struktur bestimmt werden (PET: $\sim 250\text{ °C}$, PBT: $\sim 230\text{ °C}$, PBS: $\sim 115\text{ °C}$). Dies bedingt im Vergleich zu amorphen Polymeren ein deutlich schmaleres Verarbeitungsfenster (Abbildung 12). [126]

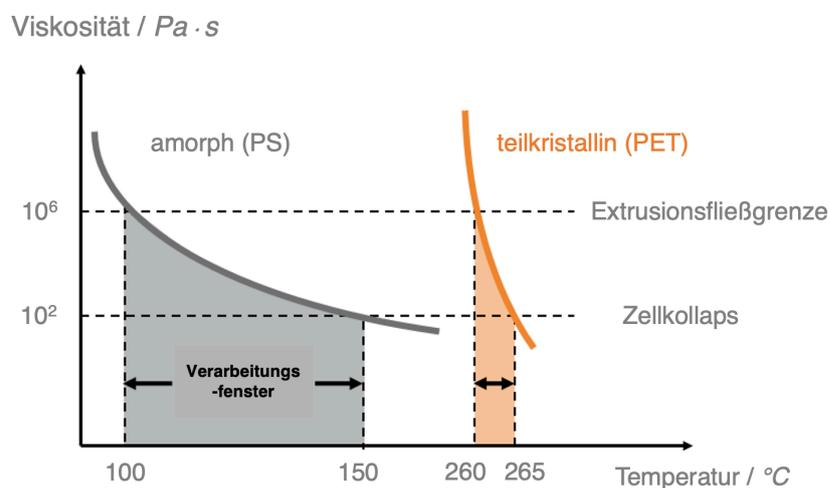


Abbildung 12. Schaumverarbeitungs-fenster von amorphen und teilkristallinen Polymeren. [126]

Im Gegensatz zu amorphen Polymeren wie PS mit einem sehr breiten Erweichungsbereich tritt bei teilkristallinen Thermoplasten wie PET unterhalb des Schmelzpunkts ein sofortiger Viskositätssprung durch einsetzende Kristallisation ein, der den Schäumvorgang stark einschränkt. Durch die einsetzende Kristallisation nimmt außerdem die Gaslöslichkeit rapide ab und reduziert das Expansionsvermögen. [127] Der Kristallisationsvorgang kann zudem deutliche

Auswirkungen auf die Prozessführung des Schäumens nehmen. Beispielsweise kann eine fortschreitende Kristallisation die Erstarrung des Polymers bewirken, sodass der Zylinderdruck im Extruder überschritten wird und eine Abschaltung der Maschine zur Folge hat. Bei höheren Temperaturen ist die Viskosität jedoch oft zu niedrig, um den Schaum zu stabilisieren und ein Zellkoaleszenzphänomen zu vermeiden. Die Herausforderung bei der Schaumverarbeitung von teilkristallinen Thermoplasten besteht daher darin, eine entsprechende Schmelztemperatur einzustellen, die einerseits eine hohe Expansion und andererseits eine ausreichende Zellstabilisierung ermöglicht. Methoden zur Beeinflussung des Kristallinitätsgrades zur Erweiterung des Verarbeitungsfensters von teilkristallinen Polymeren sind für Kompaktmaterialien literaturbekannt. Dihydroxyverbindungen können als Comonomere eingesetzt werden (z.B. Cyclohexandimethanol, Nitroterephthalsäure [128], 5-*tert*-Butylisophthalsäure [129], Isophthalsäure oder Diethylenglycol [130,131]). Der steigende Comonomergehalt reduziert dabei sowohl die Kristallinität als auch die Kristallisationsgeschwindigkeit. Bei einem Comonomergehalt von 20 mol% wird das Kristallisationsvermögen gänzlich unterdrückt. Dies ist bspw. ein bekanntes Verfahren bei der Entwicklung von transparentem Flaschenmaterial.

Eine weitere bekannte Herausforderung während der Schaumverarbeitung von Polyestern ist deren niedrige Schmelzefestigkeit, die häufig unerwünschte Phänomene wie Zellkoaleszenz und -kollaps verursacht. [132,133] In einigen Veröffentlichungen wird die reaktive Extrusion als Mittel der Wahl zur Umsetzung von Polyestern mit einem *chain extender* (CE) betrachtet, um die Molmasse und die Kettenstruktur zu verändern. [134,135] Dabei reagieren bi- oder multifunktionale Verbindungen im Bereich der Schmelztemperatur abhängig von ihren reaktiven Endgruppen in einer Additions- bzw. Kondensationsreaktion mit den entsprechenden Polyestern. Lineare, nicht lineare und polymere CE werden unterschieden. Lineare CE sind bifunktionale Verbindungen, die genau zwei Polymerketten miteinander verbinden und dementsprechend linear verlängerte Polymere ergeben. Um das Molekulargewicht signifikant zu steigern, müssen folglich größere Mengen von linearen CE zugegeben werden. Multifunktionale CE hingegen können pro Molekül mehrere Ketten binden und liefern als Reaktionsprodukt nicht-lineare Polymere. Diverse chemische Modifizierungen von Polyestern sind literaturbekannt, darunter reaktive Umsetzungen mit Peroxiden [136,137], Dianhydriden, Bisoxazolinen [138] und Carbonylbis(1-caprolactam) [130]. Für PET bzw. PBT induzieren CE wie Trimellitsäureanhydrid, Pyromellitsäuredianhydrid (PDMA) und Triglycidylisocyanurat (TGIC) Verzweigungen bis hin zu Vernetzungen und ermöglichen durch die erhöhte Schmelzefestigkeit eine Verschäu-

mung bzw. Blasformen. [122,133] Allerdings kann die Überdosierung eines multifunktionalen Additivs auch eine Übervernetzung bzw. Gelierung des Polymers und die Bildung unlöslicher Rückstände bewirken, die das Verarbeitungsfenster erheblich einschränken. Partielle Vernetzungen erschweren die exakte Strukturaufklärung mit klassischen Methoden (z.B. NMR). [139–141] Der in der Literatur am häufigsten betrachtete CE auf Basis eines multifunktionalen, epoxidgruppenhaltigen Styrol-Acryl-Copolymers ist bekannt unter dem Markennamen Joncryl® von der BASF SE (Abbildung 13). [142,143]

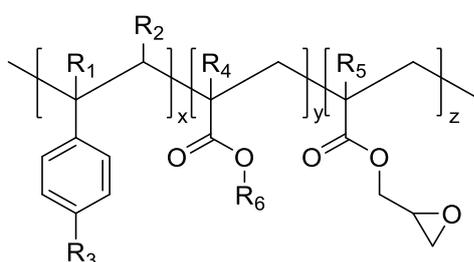


Abbildung 13. Chemische Struktur des Styrol-Acryl-basierten multifunktionalen Kettenverlängerers. [142,143]

Die Einheiten R_1 - R_5 sind organische Reste (H, CH_3 oder längere Alkylgruppen), R_6 besteht aus einer Alkylgruppe und x , y und z können zwischen 1 und 20 variieren. Die Zahl z bestimmt die Anzahl an Epoxidgruppen im Styrol-Acryl-Copolymer und damit die Funktionalität des CE. Die Epoxidgruppen können in einer Polyadditionsreaktion mit Hydroxyl- und bevorzugt auch mit Carboxylgruppen verschiedener Polymere reagieren. [144,145] Literaturbekannte Verbesserungen der Schäumbarkeit von PBT durch die Verwendung von CE, speziell von Joncryl® CE, sind in Kapitel 2.3.3 näher aufgeführt.

2.3.3 Extrusions- und Partikelschäume aus PBT

In der wissenschaftlichen Literatur finden sich nur wenige Arbeiten zu Extrusions- bzw. Partikelschäumen aus PBT (Tabelle 1). *Jeong et al.* stellten erstmals extrudierte PBT-Schaumstränge mithilfe eines chemischen Treibmittels (CBA) her [146]. Sie verwendeten verschiedene kommerziell erhältliche PBT-Materialien mit unterschiedlichen Molekulargewichten und Schmelzflussindizes (MFI). Variiert wurden die Treibmittelkonzentration, Düsentemperatur und die Schneckendrehzahl. Dabei konnten Schäume in einem Dichtebereich zwischen 600 und 1200 kg/m^3 mit Zelldurchmessern zwischen 10 und 1500 μm realisiert werden. In einer weiteren Veröffentlichung von *Jeong et al.* wurde PBT mit Triglycidylisocyanurat (TGIC) als CE

chemisch modifiziert [133]. Die resultierende verzweigte Struktur und das gesteigerte Molekulargewicht erhöhten die Schmelzfestigkeit. In einem anschließenden Schaumextrusionsprozess konnte in Gegenwart von Isobutan (physikalischen Treibmittels (PBA)) eine minimale Schaumdichte von 330 kg/m^3 mit einem mittleren Zelldurchmesser von $300 \mu\text{m}$ erreicht werden. Aktuellere Arbeiten auf dem Gebiet der PBT-Schäume stammen von *Aksit et al.* [147]. Sie zeigten, dass die chemische Modifikation mit einem Joncryl[®] CE (ADR 4468) Verzweigungen in PBT induzierte und dahingehend eine erhöhte Schmelzfestigkeit erbrachte. Außerdem verwendeten sie supramolekulare Additive (1,3,5-Benzol-Trisamide, BTA) als Nukleierungsmittel, um die Zelldichte signifikant zu steigern. In einem reaktiven Schaumextrusionsprozess konnten sie Schaumstränge mit Dichten von 80 kg/m^3 realisieren.

Relevanter für die vorliegende Dissertation sind vor allem wissenschaftliche Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Partikelschaumherstellung von PBT. 2014 wurden erstmals Schaumperlen auf PBT-Basis (E-PBT) in einem kontinuierlichen Verfahren hergestellt. Zunächst konnte *Köppel* im Rahmen seiner Dissertation ein Verarbeitungsfenster für die Schaumherstellung von PBT herausarbeiten. [148] Wie bereits in Kapitel 2.3.2 (Abbildung 12) erläutert, ergibt sich für PBT als teilkristallines Polymer ein im Vergleich zu amorphen Polymeren deutlich schmaleres Verarbeitungsfenster (Abbildung 14).

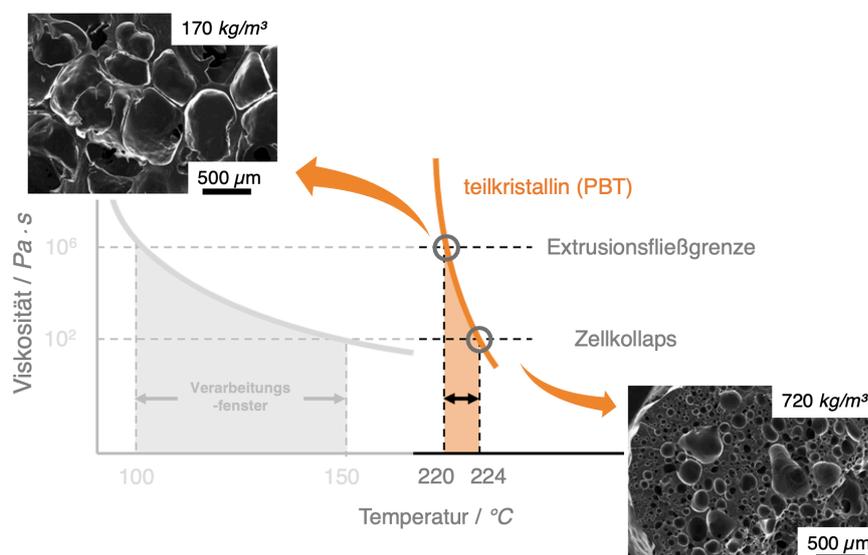


Abbildung 14. Schaumverarbeitungsfenster von E-PBT Partikelschäumen. [148]

Dies zeigte sich deutlich für die Ergebnisse der Schaumstruktur in Abhängigkeit von der Masstemperatur an der Düse. Oberhalb von 224 °C wies die PBT-Schmelze eine sehr geringe Viskosität auf, sodass nur ein geringer Druckaufbau im Bereich vor der Düse generiert werden

konnte. Der geringe Druckabfall resultierte in einer geringen Expansionskraft mit einer eher moderaten Dichtereduktion von 720 kg/m^3 . Die schrittweise Abkühlung der Massetemperatur auf $220 \text{ }^\circ\text{C}$ resultierte in einem signifikanten Druckanstieg an der Düse und folglich auch in einer erhöhten Dichtereduktion (170 kg/m^3). Nach weiterer Reduktion der Massetemperatur fror die Schmelze durch einsetzende Kristallisation in der Düse ein. Köppl *et al.* befassten sich außerdem mit dem Einfluss verschiedener Material- und Verarbeitungsparameter zur Herstellung von E-PBT mittels Schaumextrusion und Unterwassergranulierung (UWG) (Abbildung 15). [132]

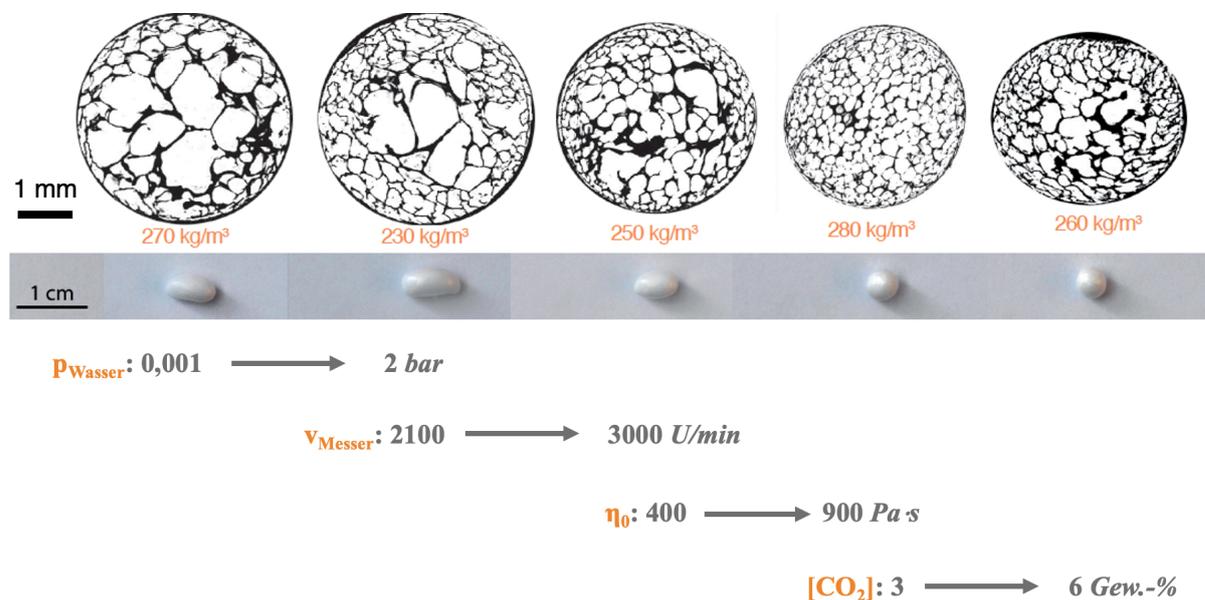


Abbildung 15. Parameterstudie für die kontinuierliche Partikelschaumherstellung von PBT.
[132]

Zunächst wurde der Einfluss des Wasserdrucks in der UWG herausgearbeitet. Mit steigendem Wasserdruck in der UWG geht eine verbesserte Kühlrate einher, die sich positiv auf die Zellstabilisierung auswirkt. Folglich konnte mit höherem UWG Wasserdruck eine geringere Dichte (230 kg/m^3) und homogenere Zellmorphologie erreicht werden. Ebenfalls konnte der Einfluss der Messergeschwindigkeit während der Unterwassergranulierung herausgearbeitet werden. Die Steigerung der Umdrehungszahl von 2100 auf 3000 U/min liefert rundere Partikel. Außerdem konnte der Einfluss der Viskosität auf die Schaummorphologie deutlich gemacht werden. Mit einer höheren Viskosität wurde die Zellmorphologie deutlich feiner und eine rundere Schaumperlenform konnte generiert werden. Auch die Treibmittelkonzentration wurde variiert. Eine Steigerung der CO_2 -Konzentration von 3 auf 6 Gew. % erhöhte die Plastifizierung in der

Schmelze und verringerte dadurch die für einen stabilen Schaum notwendige Schmelzefestigkeit, sodass sich eine inhomogenere Zellstruktur ergab. Deutlich konnten *Köppl et al.* verschiedene Material- und Verarbeitungsparametereinflüsse aufdecken. Allerdings gelang es nicht, die hergestellten PBT-Partikel mittels Wasserdampf in einem Formteilautomaten zu einem Bauteil zu verschweißen.

In *Köppls* Arbeiten konnte deutlich gezeigt werden, dass durch die Verwendung von PBT-Materialien mit hohen Schmelzeviskositäten homogenere Zellmorphologien im Schaum generiert werden können. Diesem Ansatz folgten auch *Standau et al.* in anschließenden Arbeiten. [1,81,149] Die für Polyester typisch niedrige Schmelzefestigkeit, die für die unzureichende Verschäumbarkeit verantwortlich ist, wurde durch die Zugabe eines epoxidhaltigen CE (Joncryl® ADR 4468) in verschiedenen Konzentrationen verbessert. Die chemische Modifizierung mit dem Joncryl® CE veränderte das rheologische Verhalten (Schmelzerheologie, Dehnrheologie und Schmelzefestigkeit) und folglich auch das Expansionsverhalten. Die rheologische Charakterisierung ließ darauf schließen, dass die chemische Modifizierung mit einem CE sowohl eine Kettenarchitekturänderung als auch eine Molekulargewichtszunahme bewirkte. Die Veränderung der rheologischen Eigenschaften wird in der Literatur häufig auf Kettenverlängerungen, Verzweigungen und auch Vernetzungen zurückgeführt. [105] Allerdings konnten die strukturellen Veränderungen der modifizierten PBT-Materialien in *Standaus* Arbeiten nicht nachgewiesen werden. Es ist literaturbekannt, dass die Reaktion mit Joncryl® CE häufig unlösliche Rückstände ergibt, die auf Vernetzungen im Polyester hinweisen und eine chemische Strukturanalyse erschweren. [139–141]

Unmodifiziertes PBT zeigte fast keine messbare Schmelzefestigkeit, die in anschließenden Partikelschaumextrusionsversuchen zu geringen Expansionsraten (224 kg/m^3) und vermehrten Zellkoaleszenzphänomenen führte (Abbildung 16). Die Zugabe von CE begünstigte eine homogenere Zellstruktur und resultierte in geringeren Schaumdichten als Folge einer gesteigerten Schmelzefestigkeit. Abweichende Resultate zeigte die Modifizierung von PBT mit 4 Gew. % CE. Während der Reaktivextrusion wurde die Schmelzeviskosität derart hoch, dass durch den resultierenden Schereintrag vermehrt Kettenabbaureaktionen stattfanden, die schließlich das Viskositätsniveau minderten und Schäume mit hohen Dichten und heterogenen Morphologien bedingten. Ein Optimum im Hinblick auf eine geringe Dichte, verbunden mit einer homogenen Zellmorphologie, konnte mit einer CE-Konzentration von 1 Gew. % erreicht werden. Die Dichte des Schaums betrug hier 179 kg/m^3 mit einer mittleren Zellgröße von $155 \text{ }\mu\text{m}$. In

anschließenden Verschweißversuchen (Kapitel 2.4.3) konnten alle CE-modifizierten Partikelschaumrezepturen im Gegensatz zum unmodifizierten Material zu einem Formteil verarbeitet werden.

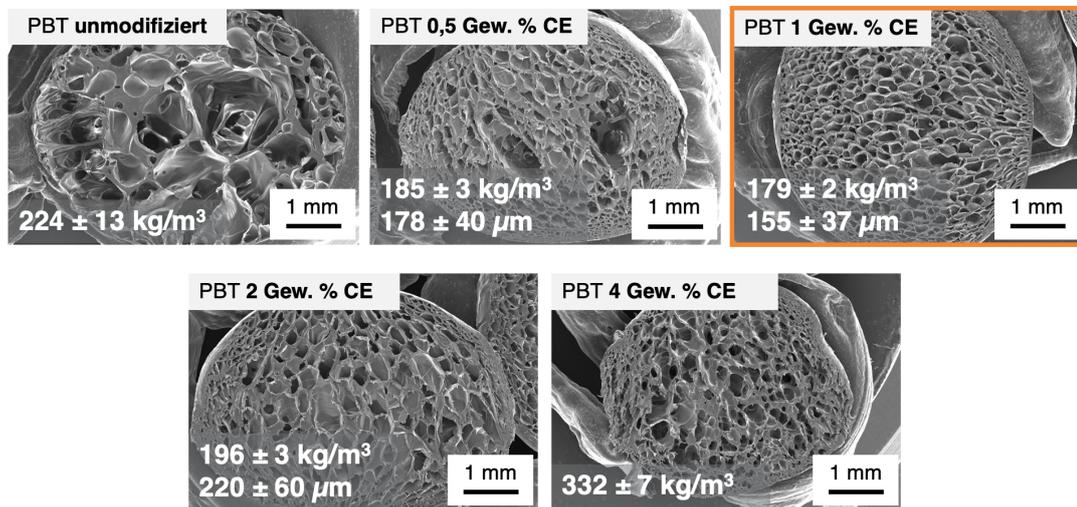


Abbildung 16. REM-Aufnahmen der einzelnen E-PBT Schaumperlen für verschiedene CE-Konzentrationen. [1]

Tabelle 1. Wissenschaftliche Literatur über Extrusions- und Partikelschäume aus PBT.

Autor	Materialien	Versuch	Parameter	Ergebnisse
Jeong et al. [146]	PBT (LG Chemical Ltd) MFI: 12 g/10 min MFI: 40 g/10 min	Schaumextrusion von PBT	CBA: 0,5-4 Gew. % $T_{Düse}$: 230-250 °C Schneckendrehzahl: 30-50 U/min	ρ : 600-1200 kg/m ³ d_{Zelle} : 10-1500 µm
Jeong et al. [133]	PBT (LG Chemical Ltd) MFI: 21 g/10 min PBA: Isobutan TGIC	Schaumextrusion von PBT	PBA: 6-7 Gew. % TGIC: 0-0,3 Gew. % Schneckendrehzahl: 20 U/min	ρ : 330-510 kg/m ³ d_{Zelle} : 300 µm
Aksit et al. [147]	PBT (Ultradur® B6550, BASF SE) MFI: 9,5 g/10 min PBA: CO ₂ Joncryl® ADR 4468 BTA	Schaumextrusion von PBT	PBA: 2 Gew. % Joncryl®: 0,6 Gew. % BTA: 0,02-0,25 Gew. %	ρ : 80-240 kg/m ³ d_{Zelle} : 689-1288 µm
Köppel et al. [132]	PBT (Ultradur® B4500, B6550, BASF SE) MFI: 21 & 9,5 g/10 min	Partikelschaumextrusion PBT	PBA: 3-6 Gew. % p_{Wasser} : 0,001-2 bar v_{Messer} : 2100-3000 U/min	ρ : 230-280 kg/m ³
Standau et al. [1]	PBT (Pocan® B1300), MFI: 45 g/10 min Joncryl® ADR 4468	Partikelschaumextrusion PBT	PBA: 2 Gew. % Joncryl®: 0,5-4 Gew. %	ρ : 179-332 kg/m ³ d_{Zelle} : 155-220 µm

2.4 Formteilkonsolidierung von Partikelschäumen

Die Weiterverarbeitung von Schaumpartikeln erfolgt in der Regel nach dem Dampfverschweißprozess, wodurch sehr komplexe, dreidimensionale Bauteile realisiert werden können. Die einzelnen Prozessschritte werden in Kapitel 2.4.1 näher erläutert. Während des Prozesses bewirkt die in Form von Heißdampf eingebrachte Energie eine Zunahme der Kettenmobilität und ermöglicht die Interdiffusion und Verschlaufung von Polymerketten über die Grenzflächen benachbarter Schaumpartikel. Für die etablierten Partikelschäume ergeben sich hinsichtlich der Verschweißung verschiedene Prinzipien, die vom thermischen Verhalten der Polymermatrix abhängen. Die in der Grenzfläche benachbarter Partikel stattfindenden physikalischen Prozesse sowie literaturbekannte Verschweißmechanismen für etablierte Partikelschäume werden in Kapitel 2.4.2 dargestellt. Der Mechanismus des Diffusions-Verschweißens von expandierten Polybutylenterephthalat-Partikelschäumen weicht allerdings deutlich von dem der etablierten Partikelschäume ab und ist bisher nicht verstanden.

2.4.1 Diffusions-Verschweißen mittels Wasserdampf

Der Dampfverschweißprozess erfolgt, wie in Abbildung 17 dargestellt, in fünf Schritten.

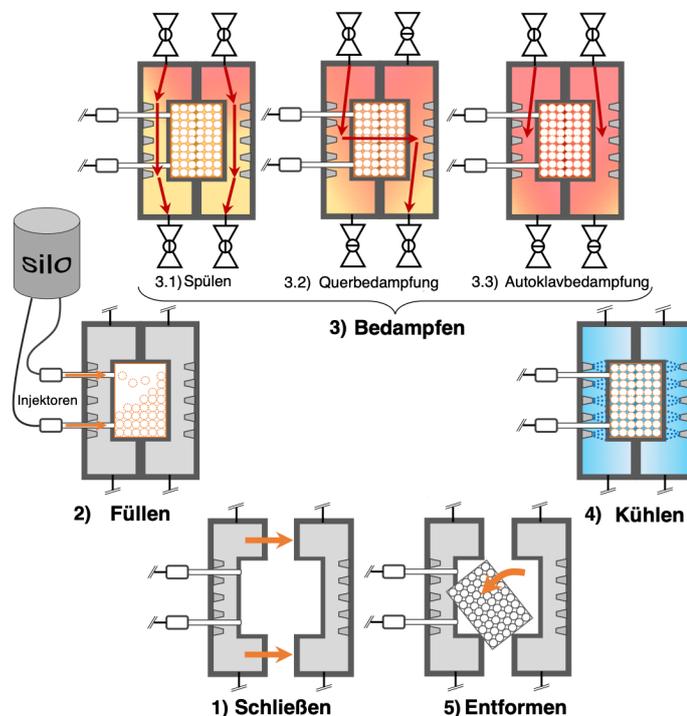


Abbildung 17. Schematischer Verfahrenszyklus zur dampfbasierten Herstellung von Partikelschaumbauteilen. [110]

1) Schließen

Zunächst wird die Kavität geschlossen. Über die Wahl des Werkzeugs wird die Endkontur des Formteils bestimmt. Die Kavität ist mit Dampfdufen ausgestattet, über die in den folgenden Bearbeitungsschritten Dampf aus der Dampfkammer in die Kavität geleitet werden kann. [110]

2) Füllen

Nach dem Schließen der Kavität werden die Schaumpartikel mittels Druckluft über Injektoren in die Kavität gefüllt. Abhängig vom Partikelschaummaterial haben sich unterschiedliche Füllmethoden etabliert. Im Allgemeinen wirkt sich eine größtmögliche Kontaktfläche zwischen den Partikeln innerhalb der Kavität positiv auf den Diffusions-Verschweißprozess aus. Die Kontaktfläche kann vor allem dann gesteigert werden, wenn die Partikel innerhalb der Kavität expandieren. [7] Prozessbedingt enthält suspensionspolymerisiertes EPS einen Restgehalt an Treibmittel, welches während des Formteilprozesses zur weiteren Expansion der Partikel beitragen kann und dadurch deren Oberflächenkontakte zueinander erhöht. Allerdings weisen die wenigsten Partikelschaummaterialien ein Expansionsverhalten innerhalb der Kavität auf (z.B. EPP). [45,150] In der Regel wird ein sog. *Crack-Spalt*-Formwerkzeug verwendet, bestehend aus zwei Formhälften, die vor dem Füllvorgang einen vorbestimmten Abstand zueinander haben. In dieser Stellung wird die Kavität mit Partikeln gefüllt. Anschließend werden die beiden Formhälften zusammengedrückt, sodass die Partikel innerhalb der Kavität komprimiert werden. Dadurch haben die Partikel einen erhöhten Oberflächenkontakt zueinander. [151] Alternativ können die Partikel während des Füllvorgangs mittels Druckluft innerhalb der Kavität komprimiert werden. Sobald der Füllvorgang abgeschlossen ist, wird der *Staudruck* abgelassen, sodass die Partikel in ihre Ursprungsform relaxieren und dadurch große Oberflächenkontakte zueinander ausbilden. [7,152] Eine weitere etablierte Methode, bekannt für EPP, besteht darin, die Partikel vor dem Füllvorgang innerhalb eines Druckbehälters für längere Zeit mit heißer Luft unter Druck zu beladen. Zunächst werden die Partikel durch die *Druckbeladung* komprimiert. Der Überdruck verursacht die Diffusion von Luft in die Partikel, sodass die Partikel ihr ursprüngliches Volumen erreichen und sich ein Druckgleichgewicht zwischen Partikelinnen- und Außendruck innerhalb des Druckbehälters einstellt. Die druckbeladenen Partikel können anschließend in die Kavität gefüllt werden und expandieren dort während des Verschweißvorgangs, wodurch geringere Bauteildichten generiert werden können. [7,45,74]

3) *Bedampfen*

Anschließend 3.1) wird die Kavität durch Öffnen aller Ventile über kleine Dampfdüsen durch das Einleiten von Heißdampf parallel zur Werkzeugwand gespült. In einem nächsten Schritt 3.2) findet die sog. Querbedampfung statt, die direkt durch die Probe geleitet wird. Zur Verbesserung der Oberflächenqualität wird anschließend 3.3) der sog. Autoklavdampf eingeleitet während die Ausgangsventile geschlossen werden. [7,45,110]

4) und 5) *Kühlen und Entformen*

Mittels aktiver Kühlung, üblicherweise Sprühkühlung mit Wasser, wird das Formteil abgekühlt. Nachdem die Kühlphase abgeschlossen ist, fährt das Werkzeug auf und das Formteil wird mit Hilfe eines Auswerfsystems aus der Kavität entformt.[7,45,110]

2.4.2 Etablierte Diffusions-Verschweißtheorien

Die Ausbildung einer festen Bindung von Partikeln im Formteil kommt durch die Interdiffusion und Verschlaufung von Polymerketten über die Grenzflächen benachbarter Schaumperlen zustande. Der Diffusionsprozess in der Grenzfläche setzt unter anderem voraus, dass benachbarte Partikel große Oberflächenkontaktflächen zueinander ausbilden. [7,153,154] Unebenheiten bzw. Rauheiten der Partikeloberflächen und Hohlräume zwischen den Partikeln in der Kavität müssen zunächst behoben werden. [45,155] Dem in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Füllprozess kommt dementsprechend eine entscheidende Rolle zu. Sobald die Partikeloberflächen während des Dampfverschweißprozesses erweichen (mikroskopische Benetzung), treten zwischen den Partikeln zunächst schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen auf. [7,153] Der anschließende Diffusionsprozess wird in der Literatur häufig mit Hilfe des sog. Reptationsmodells von de Gennes [156,157], Doi und Edwards [158] beschrieben. Dieses Modell beschreibt die Brownsche Molekularbewegung von linearen, einzelnen Polymerketten in einem amorphen Material als Bewegung einer Monomerkette innerhalb röhrenartiger Bereiche. Die sog. Reptationsröhre entsteht dabei durch Bewegungseinschränkungen der jeweiligen Monomerkette, die durch Verschlaufungen mit benachbarten Polymerketten verursacht werden (Abbildung 18). Bei $t = 0$ befindet sich die Polymerkette vollständig in ihrer Reptationsröhre. Die Brownsche Molekularbewegung erlaubt der Kette, sich lateral entlang der Reptationsröhre zu bewegen. Die Kettenenden, die nach einer gewissen Zeit $t < t_{rep}$ die Reptationsröhre verlassen haben,

werden als „minor chain“ bezeichnet und besitzen die Länge $l(t)$. Mit zunehmender Zeit t wächst die Länge der „minor chain“, deren Bewegungsrichtung nun nicht mehr über die anfängliche Reptationsröhre bestimmt wird. Allerdings befindet sie sich in einem dichten System, bestehend aus verschlauften Polymerketten, in einer neuen Reptationsröhre. Die Zeit, die die Kette benötigt, um ihre ursprüngliche Reptationsröhre vollständig zu verlassen, wird als Reptationszeit t_{Rep} bezeichnet.

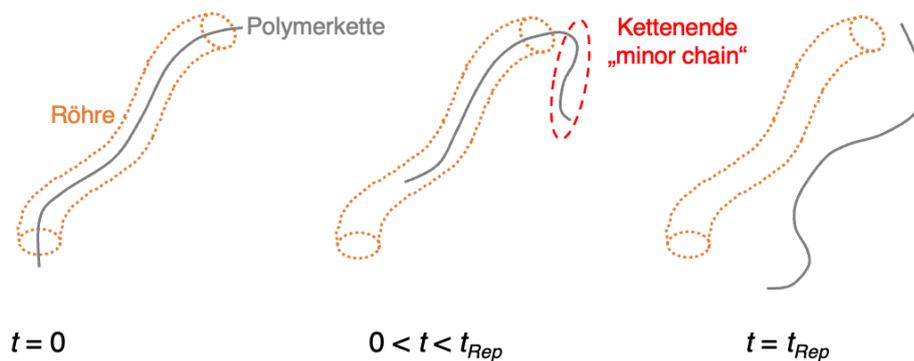


Abbildung 18. Brownsche Molekularbewegung einer Polymerkette aus ihrer Reptationsröhre.

Die Übertragung des Reptationsmodells auf die Vorgänge an Polymergrenzflächen und die daraus resultierende Adhäsion wurde in einer Reihe von Veröffentlichungen von Wool [17,153,159,160] dokumentiert: Die Verschlaufungen von Polymerketten in der Grenzfläche zweier Fügepartner beeinflussen die Kettenbewegung in gleicher Weise wie Verschlaufungen innerhalb eines Fügepartners. Für lineare Polymere konnten in Abhängigkeit vom Molekulargewicht M_w Zusammenhänge zwischen deren Reptationszeit ($t_{Rep} \sim M_w^3$) und zwischen deren Diffusionskoeffizienten ($D \sim M_w^3$) ermittelt werden. [161] Zusätzlich erweiterte Wool seine Überlegungen für kristallisierbare amorphe Grenzflächen. Dabei untersuchte er Polymere, die oberhalb deren Schmelzpunkte T_m in Kontakt gebracht wurden. Die Interdiffusion und Verschlaufung von Polymerketten fand dementsprechend in der Schmelze statt. Eine anschließende isotherme bzw. nicht-isotherme Kristallisation aus der Schmelze heraus verursachte eine Kokristallisation der Fügepartner in deren gemeinsamer Grenzfläche. Die Grenzflächenfestigkeit hing dabei stark von der Kristallisationstemperatur T_c , der Kristallisationszeit und den Abkühlbedingungen ab. In Wools Untersuchungen begünstigten längere Kristallisationszeiten das Wachstum von größeren Sphärolithen, die die Grenzflächenfestigkeit erhöhten. [17] Weitere Theorien, die die Wirkmechanismen im Inneren von Schweißnähten beschreiben, liefern die Mischkristallhypothese [162] und die Nexus-Hypothese [163]. Die Mischkristallhypothese

wurde für vernetzte Polyethylen Fügepartner veröffentlicht. Sie postuliert, dass kristalline Bereiche des vernetzten Polyethylens oberhalb von deren Schmelztemperatur so beweglich sind, dass sie intensive Platzwechselforgänge über die Grenzflächen vornehmen und während der Abkühlung in der gemeinsamen Grenzfläche rekristallisieren können. Die Nexushypothese baut auf der Mischkristallhypothese auf und berücksichtigt die Frage, ob die gemeinsamen Kristallstrukturen in der Grenzfläche auch genauso große Verknüpfungen (Verbindungsmoleküle, die kristalline Bereiche kovalent binden) haben, wie die Kristallstrukturen in den jeweiligen Fügepartnern.

Übertragung der Verschweißtheorien auf etablierte Partikelschäume

Für die etablierten Partikelschäume gibt es hinsichtlich der Verschweißung verschiedene Prinzipien, die abhängig vom thermischen Verhalten der Polymermatrix sind.

Beispiel EPS (amorph)

EPS besitzt einen breiten Erweichungsbereich. Die im Verschweißprozess in Form von Heißdampf eingebrachte Energie führt dazu, dass die einzelnen Schaumpartikel über T_g erwärmt werden. Folglich steigt die Kettenmobilität an und es kommt zur Interdiffusion und Verschlaufung der Polymerketten über die Grenzflächen benachbarter Schaumperlen. Dies resultiert, abhängig vom Diffusionsgrad und der Verschlaufungsdichte, in einer festen Bindung der Partikel im Formteil. Gleichzeitig ist die Dimensionsstabilität der Partikel in diesem Temperaturbereich gewahrt, damit keine Qualitätsminderung der Schaumstruktur im Bauteil auftritt. [7,8,45] Die Höhe der Glasübergangstemperatur T_g richtet sich nach dem Pentanrestgehalt in suspensionspolymerisiertem Polystyrol, da Pentan plastifizierend wirkt. Expandierbares Polystyrol wird vor dem eigentlichen Verschweißprozess zunächst in einem sog. Vorschäumprozess aufgeschäumt. Der verbleibende Pentanrestgehalt bestimmt einerseits die Glasübergangstemperatur T_g des EPS und damit die einzustellende Dampftemperatur im Formteilprozess [164] (Abbildung 19a), andererseits trägt der Pentanrestgehalt zur weiteren Expansion der Partikel in der Kavität bei und kann dadurch deren Oberflächenkontakte zueinander erhöhen. *Rossacci et al.* [165,166] untersuchten die Verschweißgüte in EPS-Bauteilen in Abhängigkeit von der Verschweißtemperatur und -zeit. Die Güte der Verschweißung wurde durch Betrachtung der unter Zugbelastung entstandenen Bruchflächen mittels Rasterlektronenmikroskop beurteilt. Hier wurde unterschieden, ob das Bauteilversagen zwischen den Partikeloberflächen (*inter-bead-Bruch*) oder innerhalb eines Partikels (*intra-bead-Bruch*) auftrat. Im Allgemeinen wurde mit

steigender Verschweißtemperatur und -zeit ein besseres Verschweißergebnis erreicht, sodass vermehrt *intra-bead-Brüche* auftraten. Andererseits wurde die Schaumstruktur bei zu hoher Dampftemperatur und zu langer Sättigungszeit massiv beeinträchtigt (vermehrt Zellkoaleszenz- und Zellkollapsphänomene), was sich in einer erhöhten Dichte im Bauteil widerspiegelte. [166,167]

Beispiel EPP und E-TPU (teilkristallin)

Für die physikalischen Vorgänge während der Verschweißung von teilkristallinen Partikelschäumen aus EPP existiert ein anderer wissenschaftlich akzeptierter Mechanismus. EPP kann unter anderem im Rührautoklavprozess (Kapitel 2.2.3) hergestellt werden. Prozessbedingt liegen in EPP-Schaumperlen zwei Schmelzpeaks vor (Abbildung 19). Ursächlich hierfür ist eine isotherme Gas-Sättigungsphase im Autoklaven bei erhöhter Temperatur (ca. T_m), welche zur Bildung höherschmelzender Kristallite mit perfekterer Kristallstruktur führt ($T_{m,hoch}$). Während der Abkühlung bilden sich zudem niedrighschmelzendere Kristallite ($T_{m,niedrig}$), sobald der Schäumvorgang eingeleitet wird. Wie in Abbildung 19b dargestellt, wird die Dampftemperatur während des Verschweißvorgangs so gewählt, dass diese zwischen den beiden Schmelzpeaks liegt. So wird die Schaumstruktur durch die nicht aufgeschmolzenen, höherschmelzenden Kristallite stabilisiert, während die nunmehr beweglichen Polymerketten des aufgeschmolzenen niedrighschmelzenden Anteils für die Interdiffusion und Verschlaufung über die Partikelgrenzen hinweg zur Verfügung stehen, da die Temperatur weit über T_g liegt. [7,8,168–171] Während der Abkühlung der Kavität im Formteilautomaten können die verschlauften Ketten in der Grenzfläche rekristallisieren. *Gensel et al.* [172] konnten die Größe der Kristalldomänen in der Grenzfläche von verschweißten EPP-Bauteilen mittels Rasterkraftmikroskopie bestimmen. Dementsprechend liegen in EPP stärkere Partikelbindungskräfte als in EPS vor, da diese nicht nur auf einem physikalischen Verschlaufungsnetzwerk beruhen, sondern auch durch Kristallisationsphänomene in der Grenzfläche zwischen den Partikeln verursacht werden. [169] Ähnliche Annahmen wurden auch für den Verschweißmechanismus von E-TPU getroffen. [60,173] E-TPU weist einen breiten Schmelzbereich auf. Wenn Kristalle während des Dampfverschweißprozesses im unteren Schmelztemperaturbereich aufgeschmolzen werden, können sie zur Interdiffusion und Verschlaufung über die Grenzflächen benachbarter Partikel beitragen und in dieser anschließend durch Abkühlung rekristallisieren (Abbildung 19c).

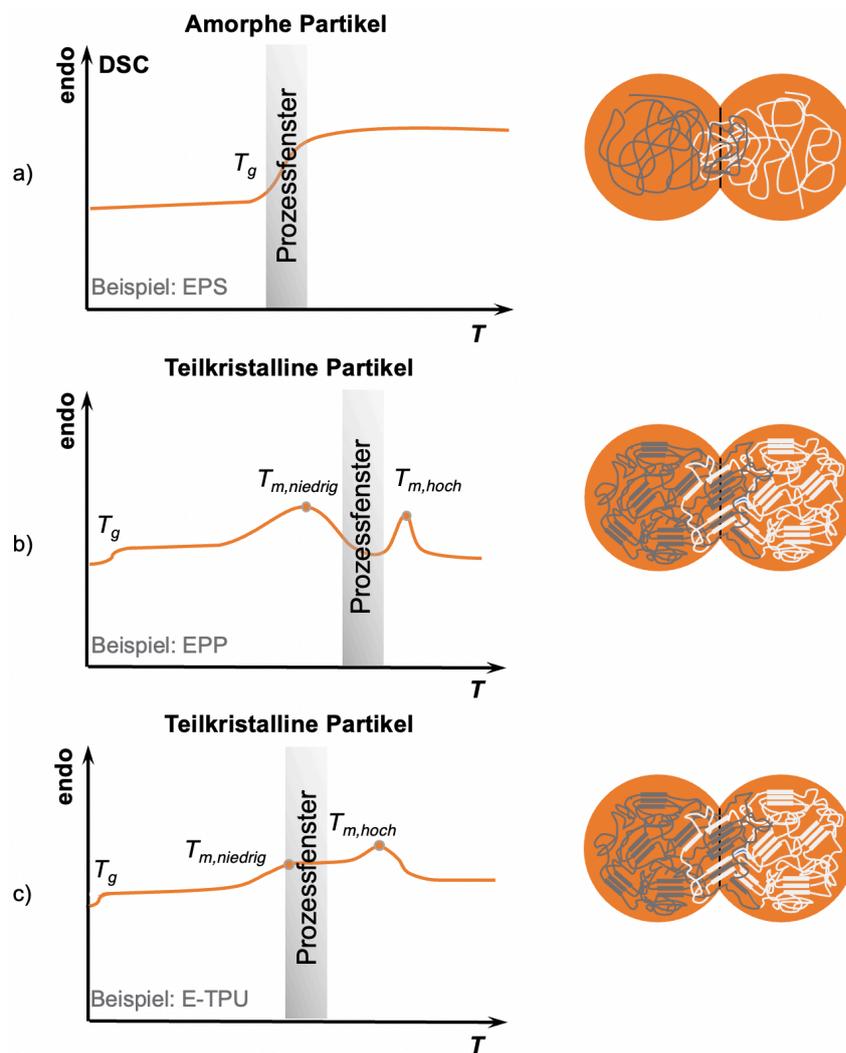


Abbildung 19. Temperaturbereich zum Verschweißen von Partikelschäumen für a) amorphe Polymere (EPS), b) teilkristalline Polymere (EPP), c) teilkristalline Polymere (E-TPU).

2.4.3 Formteilkonsolidierung von E-PBT

In Zusammenarbeit mit der Neue Materialien Bayreuth GmbH konnten Standau et al. [1] 2018 aus den in Abbildung 16 (Kapitel 2.3.3) dargestellten PBT-Partikeln erstmals Partikelschaumbauteile herstellen. Für PBT ergaben sich hinsichtlich des Dampfverschweißprozesses besondere Herausforderungen. Die hohe Schmelztemperatur des technischen Thermoplasts bedeutet, dass höhere Dampftemperaturen und folglich auch deutlich höhere Dampfdrücke als üblich (EPS, EPP) eingesetzt werden müssen. Konkret sind für die Verschweißung von E-PBT Dampfdrücke von bis zu 16 bar nötig. Wie Abbildung 20 zu entnehmen ist, konnten die unmodifizierten PBT-Schaumperlen nicht zu einem Formteil verschweißt werden. Dieses Ergebnis bestätigte die Beobachtungen von Köppl [132], dass lineares, unmodifiziertes E-PBT sich nicht verschweißen lässt. Allerdings konnten alle CE-modifizierten PBT-Schaumpartikel im Dampfverschweißprozess zu einem Formteil konsolidiert werden. Ein Optimum im Hinblick auf eine geringe Dichte verbunden mit einem hohen *intra-bead-Anteil* (hohe Verschweißgüte) im Bruchbild konnte mit einer CE-Konzentration von 1 Gew. % erreicht werden. Die Dichte des Bauteils betrug hier 168 kg/m^3 . Die Bauteildichten der mit 0,5 und 4 Gew. % CE modifizierten Platten fielen deutlich höher aus, zurückzuführen auf die höhere Dichte der entsprechenden Einzelpartikel.

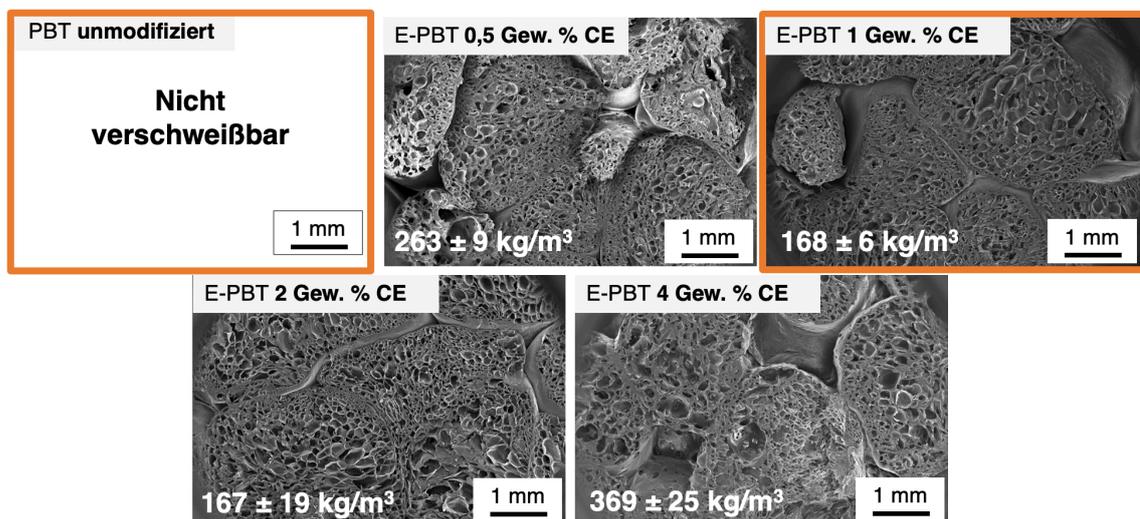


Abbildung 20. REM-Aufnahmen der unter Zugbelastung entstandenen Bruchflächen von E-PBT Bauteilen. [1]

Außerdem von Interesse ist die Tatsache, dass der Dampfverschweißprozess mit Drücken zwischen 12 und 16 bar durchgeführt wurde. Die Dampfdrücke entsprechen Temperaturen zwischen 191 und 205 °C. PBT ist teilkristallin mit nur einem Schmelzpeak bei etwa 225 °C. Somit verschweißt CE-modifiziertes E-PBT deutlich unterhalb der Schmelztemperatur, aber oberhalb von T_g , sodass keine Kristallite aufgeschmolzen werden, die zur Interdiffusion über die Partikelgrenzen hinweg beitragen können. Dementsprechend weicht der Prozess des Verschweißens von E-PBT-Partikelschäumen deutlich von dem der etablierten teilkristallinen Partikelschäume ab (EPP: Erzeugen eines Doppelschmelzpeaks und Aufschmelzen der niedrig schmelzenden Kristalle; E-TPU: Aufschmelzen von Kristallen im unteren Schmelztemperaturbereich eines breiten Schmelzpeaks (Kapitel 2.4.2)) und ist bisher nicht vollständig verstanden (Abbildung 21).

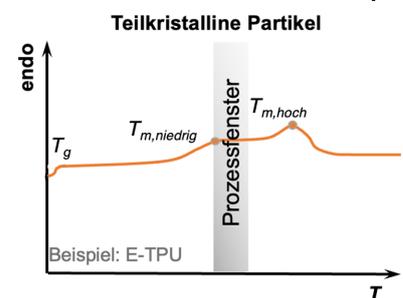
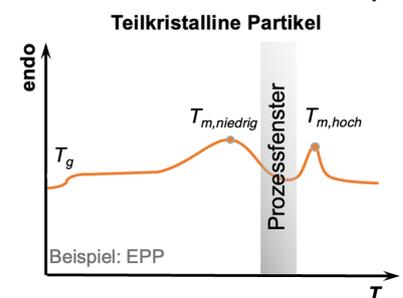
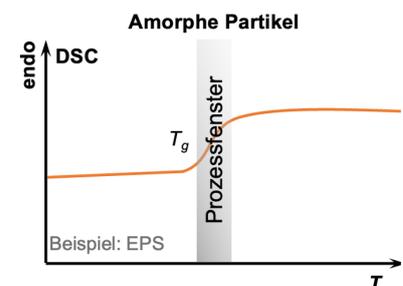
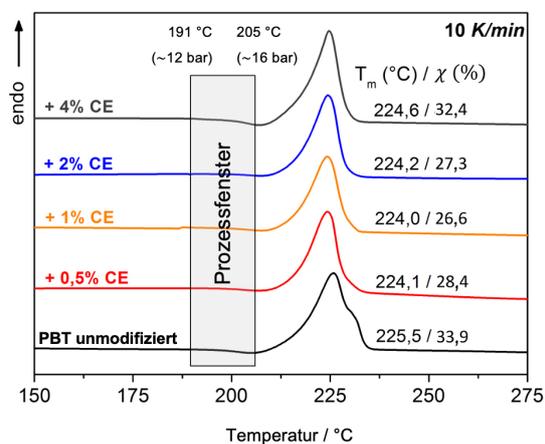


Abbildung 21. Abweichung des Verschweißmechanismus von E-PBT-Partikelschäumen von dem der etablierten Partikelschäume.

2.5 Zusammenfassung

Neben den etablierten Partikelschäumen aus EPS und EPP wird an der Entwicklung temperaturbeständigerer Partikelschäume aus dem technischen Thermoplasten PBT in einem kontinuierlichen Verfahren gearbeitet. Köppl [132] befasste sich mit dem Einfluss verschiedener Material- und Verarbeitungsparameter zur Herstellung von E-PBT mittels Schaumextrusion und Unterwassergranulierung. Deutlich konnte hier der Einfluss der Viskosität auf die Schaummorphologie herausgearbeitet werden. So konnte mit einer höheren Viskosität eine deutlich feinere Zellmorphologie und eine rundere Form der Schaumperlen erzielt werden. Allerdings gelang es zunächst nicht, diese zu verschweißen.

Für die Herstellung von PBT-Partikelschäumen lassen sich folgende Herausforderungen identifizieren:

- (i) Die für Polyester typische *niedrige Schmelzfestigkeit*, wegen der Polymere wie PLA, PET und PBT als nur schwer schäumbar gelten und, wie in der Literatur beschrieben, oft mit einem CE hinsichtlich ihres rheologischen Verhaltens zur Veränderung der Kettenarchitektur optimiert werden.
- (ii) Andererseits ist das Verarbeitungsfenster beim Schäumen im Vergleich zu amorphen Polymeren durch das *Kristallisationsverhalten* erheblich geschmälert.

In einer anschließenden Forschungsarbeit von *Standau* wurde PBT mit einem epoxidhaltigen CE modifiziert. Daraus resultierte, abhängig von dessen Konzentration für PBT:

- (i) eine Verbesserung der *rheologischen Eigenschaften* für den Schaumprozess,
- (ii) das Einbringen von *Verzweigungen*. Es ist davon auszugehen, dass die CE-modifizierten Materialien vernetzte Bestandteile enthalten, was die exakte Strukturaufklärung bislang erschwert (siehe Kapitel 2.3.2).
- (iii) die erfolgreiche *Expansion* (Schaumdichtereduktion auf bis zu 180 kg/m³) und
- (iv) die *Verschweißbarkeit* der Schaumperlen zu einem Formteil.

3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Derzeit ist das Diffusions-Verschweißen von PBT-Schaumpartikeln nur mit einem epoxidgruppenhaltigen CE möglich. Dieser löst bisher nicht aufgeklärte, strukturelle Veränderungen aus, welche das dehnreologische Verhalten und folglich auch das Expansionsverhalten maßgeblich beeinflussen. Eine Erklärung, warum Partikelschäume nur mit CE verschweißen, ist noch nicht erbracht und aufgrund der Komplexität der ablaufenden Reaktionen nicht trivial. Es konnte bereits gezeigt werden, dass im Falle des E-PBT keiner der etablierten Diffusions-Verschweißmechanismen, wie im Falle von EPS, EPP oder E-TPU, zum Tragen kommt. PBT ist teilkristallin mit nur einem Schmelzpeak. CE modifiziertes E-PBT verschweißt deutlich unterhalb der Schmelztemperatur von PBT, aber oberhalb T_g (Kapitel 2.4.3). Somit ist der Prozess des Diffusions-Verschweißens für E-PBT-Partikelschäume bisher nicht verstanden.

Das **Hauptziel** dieser wissenschaftlichen Arbeit besteht dementsprechend in der Aufklärung des Verschweißmechanismus von Polybutylenterephthalat-Partikelschäumen. Der Weg von der Herstellung der Schaumpartikel bis hin zu deren Konsolidierung zum Formteil umfasst eine Vielzahl von Einflussparametern. Diese müssen vollständig erfasst und deren Auswirkung auf das Verschweißergebnis von E-PBT verstanden werden, um daraus Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abzuleiten.

In diesem Zusammenhang wurden bereits Hypothesen [1] vorgelegt, um mögliche Erklärungsansätze für den abweichenden Verschweißmechanismus von E-PBT zu liefern. Bislang konnten allerdings keine Hinweise für die Gültigkeit dieser Annahmen gefunden werden. Somit steht das wissenschaftliche Verständnis noch ganz am Anfang.

Hypothese I beruht auf der Vermutung, dass die expandierende PBT-Schmelze (220 °C Düsentemperatur) während des Unterwassergranulierungsprozesses in Kontakt mit dem viel kälteren Wasser (80 °C UWG-Temperatur) tritt, sodass die Partikeloberfläche abgeschreckt wird. Dies würde im CE-modifizierten PBT in einer amorphen Außenschicht resultieren, die oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g zur Ketteninterdiffusion über die Partikelgrenzen hinweg zur Verfügung stände.

Die Überprüfung von Hypothese 1 geht mit folgenden Teilzielen einher:

Das **erste Teilziel** besteht darin, ein Verständnis zu erarbeiten, inwiefern die Verschweißbarkeit von E-PBT vom Kristallisationsverhalten abhängt und letzteres durch die chemische Modifizierung mit einem epoxidgruppenhaltigen CE verändert wird. Der Prozess des Verschweißens

findet in einem dünnen Bereich an den Oberflächen zweier sich berührender Schaumperlen über die Partikelgrenzen hinweg statt. Daher bildet die Untersuchung der kristallinen Eigenschaften der Oberflächen der PBT-Einzelartikel (unmodifiziert und CE-modifiziert) und der Grenzfläche zwischen zwei Partikeln in einem verschweißten Formteil die Grundlage für das Verständnis der Vorgänge beim Verschweißen. Es gilt unter anderem zu überprüfen, inwiefern sich die Kristallinität an der Partikeloberfläche von der im Kern unterscheidet. Entsprechend des in Abbildung 17 dargestellten Verfahrenszyklus zur dampfbasierten Herstellung von Partikelschaumformteilen sind die Partikel während des Verschweißprozesses einem definierten thermischen Profil ausgesetzt (Aufheizen, isothermes Tempern und Abkühlen innerhalb der Kavität). Dementsprechend muss außerdem überprüft werden, inwiefern die thermische Behandlung in der Kavität des Formteilautomaten Einfluss auf das Kristallisationsverhalten und dahingehend auf das Verschweißverhalten von PBT nimmt. Dabei müssen vor allem Unterschiede zwischen unbehandelten und CE-modifizierten PBT-Partikeln erfasst werden.

Als **zweites Teilziel** soll herausgearbeitet werden, inwiefern über die Variation der UWG-Wassertemperatur das Verschweißverhalten der PBT-Partikel gesteuert werden kann. Hinsichtlich Hypothese 1 ist hier interessant, ob sich der Einfluss der Abkühlrate in einer messbaren Veränderung der Partikeleigenschaften (z.B. den thermischen Eigenschaften) widerspiegelt. Die für eine Verschweißung relevanten Einzeleigenschafteneigenschaften müssen zunächst vollständig erfasst und deren Auswirkung auf das Verschweißergebnis von E-PBT verstanden werden, um daraus Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abzuleiten.

Zwar konnte die Wirksamkeit zur Realisierung einer Verschweißbindung in E-PBT durch den Einsatz eines epoxidgruppenhaltigen CE gezeigt werden, jedoch konnte die resultierende Kettenarchitektur und deren Wirkmechanismus auf das Schaum- und Verschweißergebnis nicht aufgeklärt werden. **Hypothese 2** beruht auf der Annahme, dass die Verschweißbarkeit der Schaumperlen über die PBT-Kettenarchitektur gesteuert werden kann.

In einem **dritten Teilziel** soll der Einfluss des Molekulargewichts M_w auf das Schäum- und Verschweißverhalten von linearen PBT-Materialien untersucht werden. Die chemische Modifikation mit einem CE erhöht einerseits das Molekulargewicht M_w und verändert andererseits die Kettenarchitektur. Über die Variation der Kettenlänge von ausschließlich linearen PBT-Strukturen soll in diesem Untersuchungsansatz gezielt der Einfluss des Molekulargewichts M_w herausgearbeitet werden.

In einem **vierten Teilziel** soll der Einfluss des Verzweigungsgrades auf das Schäum- und Verschweißverhalten von PBT herausgearbeitet werden. Die bisher eingesetzten Systeme, bestehend aus PBT-Matrix und CE, werden in dieser Untersuchung so vereinfacht, dass systematisch verzweigte Architekturen der PBT-Polyesterhauptkette entstehen, um so ein Verständnis der ablaufenden Reaktionen und physikalischen Vorgänge zu ermöglichen. Die unbekannte Struktur der CE-modifizierten PBT-Partikel dient dabei als Benchmark, die mit den definierten Kettenarchitekturen verglichen werden soll.

Die Realisierung des dritten und vierten Teilziels umfasst jeweils:

- die umfangreiche thermische (Schmelzeverhalten und Kristallinität) und rheologische (Schmelze-, Dehnrheologie, Schmelzefestigkeit) Charakterisierung der in ihrer Kettenstruktur systematisch variierten Polyester.
- die Überprüfung der Verschäumbarkeit in einem kontinuierlichen Prozess.
- die Untersuchung der Schaumpartikel (Dichte und Morphologie, thermisches Verhalten, Offenzelligkeit, Schrumpfverhalten).
- die Realisierung einer Grenzflächenhaftung der hergestellten Schaumpartikel in einem Dampfverschweißprozess und die Beurteilung der Verschweißgüte.

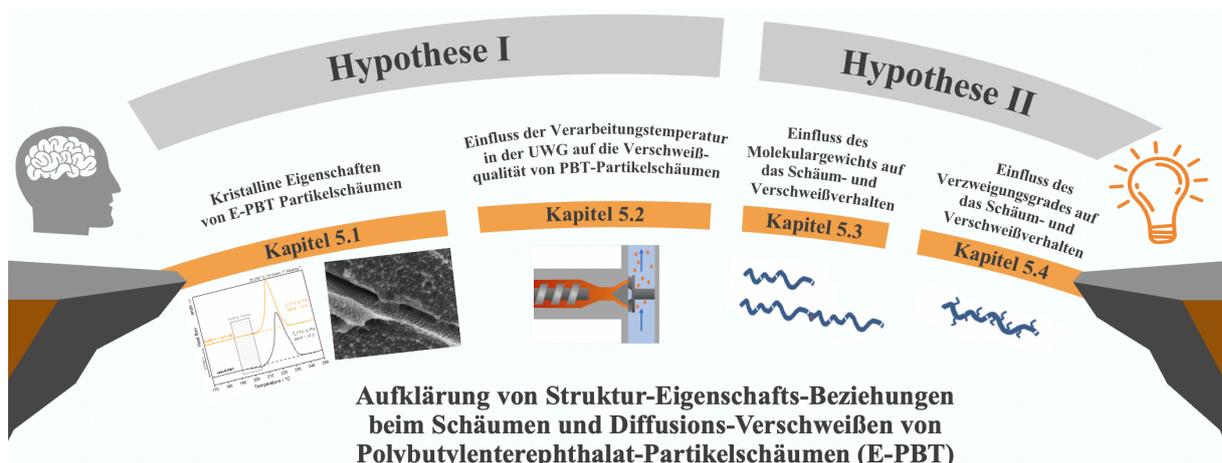


Abbildung 22. Struktur und Ziel der Arbeit sowie Übersicht über die einzelnen Ergebniskapitel.

4 Materialien und Methoden

4.1 Systematisch variierte molekulare PBT-Strukturen

Im Rahmen dieser Dissertation sollen über die Auswahl von PBT-Materialien mit systematisch variiertem Kettenarchitektur Struktur-Eigenschafts-Beziehungen beim Schäumen und Diffusions-Verschweißen herausgearbeitet werden.

Lineares und linear kettenverlängertes PBT



Tabelle 2. Verwendete lineare PBT Materialien mit Angabe ihrer Molekulargewichte M_w und M_n , ihrer Polydispersitätsindexe (PDI) und Schmelze-Volumenfließrate (MVR).

Material	Hersteller	M_w / g/mol*	M_n / g/mol*	PDI	MVR (250 °C; 2,16 kg) / cm ³ /10 min*
Pocan B1100	LANXESS AG (Köln, Deutschland)	48.500	29.000	1,7	80
Pocan B1300	LANXESS AG (Köln, Deutschland)	62.300	31.200	2,0	45
Pocan B1400	LANXESS AG (Köln, Deutschland)	67.900	29.500	2,3	32
Pocan B1600	LANXESS AG (Köln, Deutschland)	89.900	37.700	2,4	14
Pocan B1700	LANXESS AG (Köln, Deutschland)	97.600	40.000	2,4	8

* Die Daten wurden vom Hersteller zur Verfügung gestellt.

Verzweigtes PBT



Systematisch verzweigte PBT-Strukturen wurden am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden (Arbeitsgruppe Funktionspolymere PD Dr. Doris Pospiech IPF Dresden) synthetisiert und für die vorliegende Dissertation zur Verfügung gestellt. Die Auswahl dieser verzweigten Strukturen basiert auf folgender Strategie: Zunächst wurde ein zum kommerziell erhältlichen, linearen PBT Pocan 1100 in thermischen und rheologischen Eigenschaften vergleichbarer, linearer Copolyester (nachfolgend als Kontrollpolyester bezeichnet) hergestellt. Zu diesem Zweck wurden Monomere mit aliphatischen Methylengruppen im Polymerrückgrat, aber ohne Verzweigungen, in die PBT-Kette eingebaut: 1,18-Octadecan-diol (ODD, C18; Abbildung

23a). Die chemische Komposition des Kontrollpolyesters, der in thermischen und rheologischen Eigenschaften dem Pocan 1100 gleicht, ist 50 mol % Terephthalsäure (T) : 4 mol % ODD : 46 mol% Butandiol (B).

Ausgehend von diesem Kontrollpolyester P(T-ODD-B)-4 wurden PBT-Copolyester mit definierten verzweigten Einheiten in verschiedenen molaren Verhältnissen entworfen (Syntheschema und chemische Struktur der verzweigten PBT-Strukturen sind in Abbildung 23b dargestellt). Hier wurden biobasierte Dilinoleinderivate als Monomere (unten stehend abgekürzt als LD), die Verzweigungen enthalten, anstelle des 1,18-Octadecandiol (ODD) in die PBT-Kette eingebaut. Der lineare Kontrollpolyester bietet so die Möglichkeit, zwischen dem Einfluss der chemischen Struktur des Rückgrats ohne Verzweigungen und dem Einfluss der Alkylseitenketten (Verzweigungen im Rückgrat) der verzweigten Modellsysteme zu unterscheiden. Dabei wurde ein verzweigtes Modellsystem mit 4 mol % LD ((P(T-LD-B)-4), als Pendant zum 4 mol % ODD modifizierten linearen PBT-Copolyester im größeren Maßstab synthetisiert und zusätzlich ein mit 8 mol % LD ((P(T-LD-B)-8) stärker verzweigtes Modellsystem.

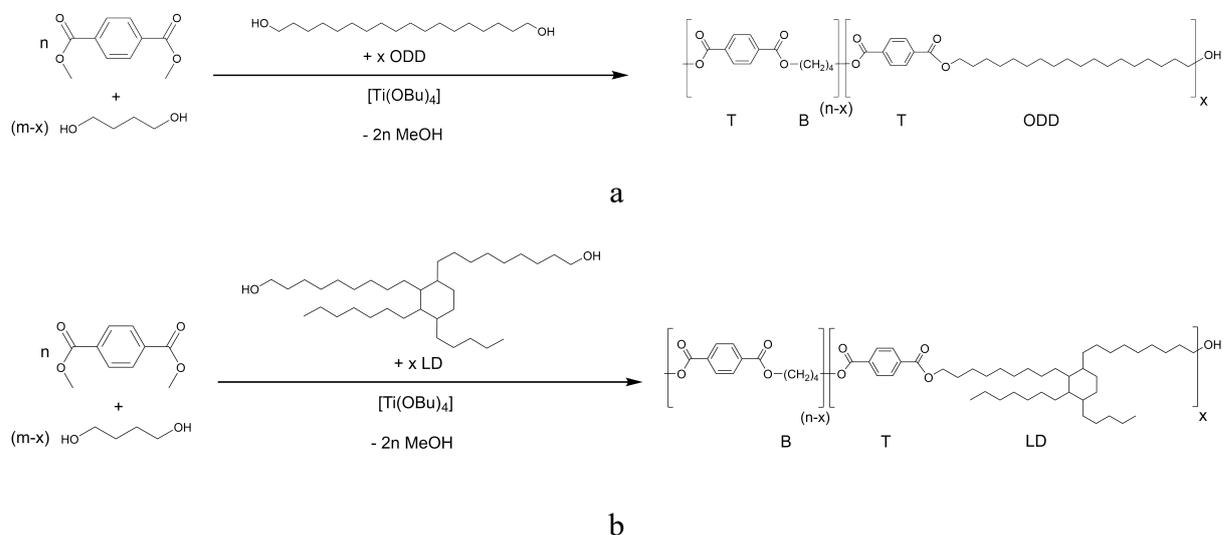


Abbildung 23. Syntheschema des a) Kontrollpolyesters P(T-ODD-B)-4 und der b) verzweigten Modellsysteme P(T-LD-B)-4 und P(T-LD-B)-8.

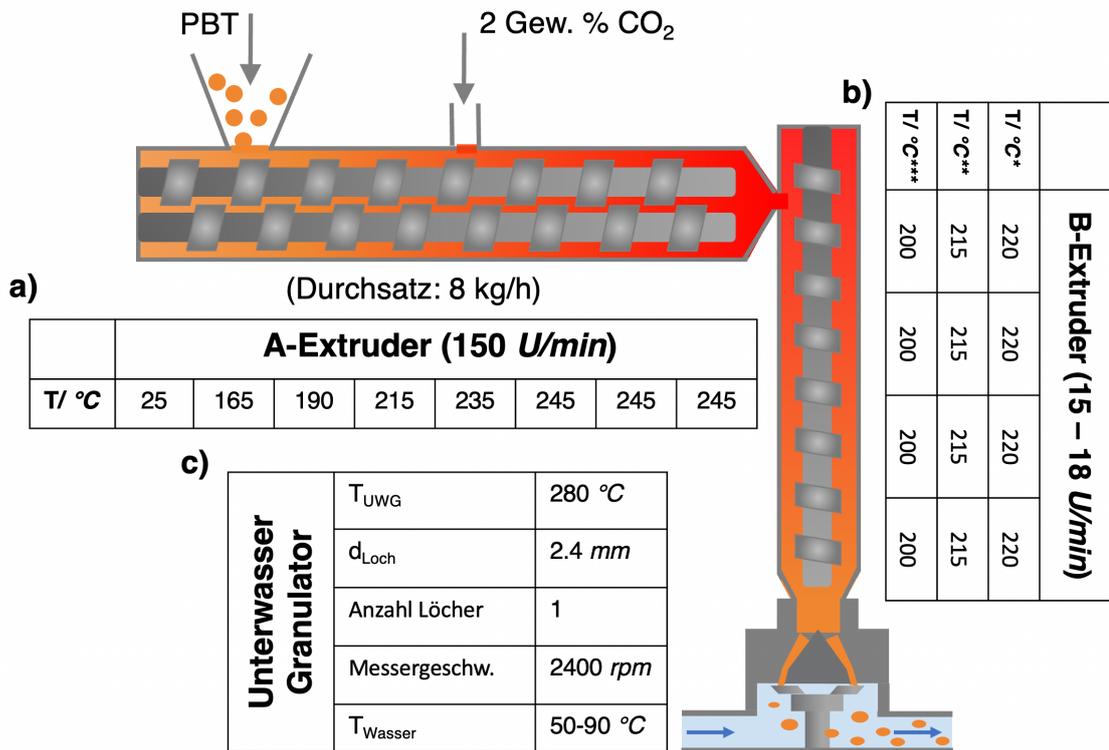
Alle PBT-Materialien wurden vor der Verarbeitung im Partikelschaumextrusionsprozess für 4 Stunden bei 80 °C getrocknet.

Wie aus den Forschungsarbeiten von *Standau* hervorging, ist das Verschäumen und anschließende Verschweißen von PBT-Partikelschäumen nur mit einem epoxidgruppenhaltigen *chain extender* (CE) möglich. Um detaillierte Einblicke in den Verschweißmechanismus von E-PBT zu erhalten, wurde die bislang beste Rezeptur aus *Standaus* Forschungsarbeiten für die Untersuchungen in der vorliegenden Dissertation hergestellt. Die chemische Modifizierung von PBT erfolgte mit einem Joncryl 4468 *chain extender* der Firma BASF SE (Ludwigshafen, Deutschland). Der Joncryl 4468 *chain extender* ist ein multifunktionales, epoxidgruppenhaltiges Styrol-Acryl-Copolymer, besitzt ein Molekulargewicht von 7250 g/mol, eine Glasübergangstemperatur T_g von 59 °C und lässt sich bis zu einer Zersetzungstemperatur von 320 °C verarbeiten. Der allgemeine chemische Aufbau wurde bereits in Kapitel 2.3.2 vorgestellt.

4.2 Herstellungsmethoden

4.2.1 Kontinuierliche Partikelschaumextrusion

Der Schaumextrusionsprozess mit anschließender Unterwassergranulierung (UWG) erlaubt die kontinuierliche Herstellung von expandierten PBT-Partikelschäumen. Abbildung 24 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten Tandem-Extrusionsanlage von Dr. Collin (Ebersberg, Deutschland) bestehend aus einem Doppelschneckenextruder ($L/D = 42$, $D = 25$ mm) (A-Extruder) und einem sich anschließenden Einschneckenextruder ($L/D = 30$, $D = 45$ mm) (B-Extruder), der an eine UWG-Einheit (Gala Kunststoff- und Kautschukmaschinen GmbH, Xanten, Deutschland) angeschlossen ist. Nach der Einzugszone wurden die PBT-Materialien bei 245 °C aufgeschmolzen. Für die Kapitel 5.2 diskutierten PBT-Partikelschäume wurde zusätzlich 1 Gew. % CE gravimetrisch zudosiert. Nach Aufschmelzen des PBTs wurde CO₂ (2 Gew. %) in den Zylinder des Doppelschneckenextruders injiziert. Der aufgewendete Scher- und Temperatureintrag (gemäß Abbildung 24) bewirkte eine Verdichtung und Homogenisierung und die Ausbildung eines einphasigen Schmelze-Treibmittel-Gemischs. Anschließend wurde die PBT-Schmelze in einen zweiten Extruder (B-Extruder) überführt und auf die entsprechende Schäumtemperatur herabgekühlt. Durch die angeschlossene UWG wurde die expandierende PBT-Schmelze beim Austritt aus der Düse durch ein rotierendes Messer (2400 U/min) in Partikel granuliert und durch einen beheizten Wasserkreislauf (Wassertemperatur: 50-90 °C) abtransportiert (Volumendurchfluss: 9 m³/h). In der UWG wurde kein Wasserdruck angelegt.



* Eingestellte Parameter im B-Extruder für die Rezepturen: PBT Pocan 1300 + 1 Gew. % CE, PBT Pocan 1100, 1300, 1400, 1600 und 1700

** Eingestellte Parameter im B-Extruder für P(T-LD-B)-4

*** Eingestellte Parameter im B-Extruder für P(T-LD-B)-8

Abbildung 24. Partikelschaumextrusionsanlage zur Herstellung von PBT-Partikelschäumen mit Angabe der Prozessparameter a) im A-Extruder, b) im B-Extruder und c) in der Unterwassergranulierungseinheit (UWG). [1]

4.2.2 Formteilkonsolidierung

Die Verschweißung der geschäumten PBT-Partikel fand an einem Formteilautomaten TVZ162/100PP der Firma Teubert Maschinenbau GmbH (Blumberg, Deutschland) statt. Dieser ist mit einem speziellen Dampferzeuger HaeCo II von Unibell (Hwaseong, Südkorea) ausgestattet, der in der Lage ist, Dampfdrücke von bis zu 25 bar zu generieren. Die zur Verschweißung notwendigen Dampfdrücke richteten sich nach den thermischen Eigenschaften der PBT-Partikel (siehe Kapitel 5.2, 5.3, 5.4). Die resultierenden Formteile hatten Dimensionen von 200 x 300 x 20 mm³.

4.3 Charakterisierungsmethoden

4.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die thermischen Untersuchungen wurden an einem dynamischen Differenzkalorimeter DSC1 der Firma Mettler Toledo (Columbus, OH, USA) durchgeführt. Um den Einfluss der Partikel-schaumverarbeitung auf die PBT-Partikel zu analysieren, wurden jeweils die ersten Aufheizkurven herangezogen. Dafür wurden die Proben (Einwaage: 5-8 mg) unter Stickstoffatmosphäre (Durchfluss: 50 mL/min) von 25°C auf 270 °C mit einer Heizrate von 10 K/min erwärmt. Im Falle der *nicht-isothermen* Kristallisationsstudien wurden die Proben ebenfalls zunächst von 25°C auf 270 °C mit einer Heizrate von 10 K/min erhitzt und anschließend mit Abkühlraten von 2,5/5/10 und 20 K/min abgekühlt. Um eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden alle Messungen dreimal durchgeführt. Zur Bestimmung der Kristallinität $\chi = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,100\%}}$ wurde die theoretische Schmelzenthalpie von PBT ($\Delta H_{m,100\%} = 140$ J/g) herangezogen [174]. Die Auswertung erfolgte mit der *STARe-Software* (Mettler-Toledo AG, Schwerzenbach, Schweiz). Die Integration und die Auswertung wurde nach den Vorgaben von *Khanna et al.* [175] durchgeführt.

Im Falle der *isothermen* Kristallisationsstudien wurden die Proben entweder aus der Schmelze (270 °C) mit einer Abkühlrate von 50 K/min auf die entsprechende Kristallisationstemperatur T_K abgekühlt (*isotherme* Heiß-Kristallisation in Kapitel 5.1.2) oder von 25 °C auf die entsprechende Kristallisationstemperatur T_K mit einer Heizrate von 50 K/min aufgeheizt (*isotherme* Kalt-Kristallisation in Kapitel 5.1.3).

4.3.2 Plasmaätzen

Zur Sichtbarmachung von lamellaren Strukturen auf der Partikeloberfläche bzw. in der Grenzfläche verschweißter Partikel, wurden die Proben vor der mikroskopischen Untersuchung zehn Minuten lang bei 0,2 mbar in einer PlasmaFlecto 10 Laborplasmaanlage (Plasma Technology GmbH, Deutschland) mit Sauerstoffplasma geätzt. Das selektive Ätzen von teilkristallinen Polymeren ist eine etablierte Methode zur Entfernung der weniger widerstandsfähigen amorphen Phase. Die Aufnahmen wurden anschließend mittels eines LEO 1530 Rasterelektronenmikroskops (Zeiss, Deutschland) mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV durchgeführt.

4.3.3 Scher- und Dehnrheologie

Mit Hilfe einer Heizpresse der Firma P/O-Weber wurden die Scher- und Dehnrheologie-Prüfkörper bei einer Temperatur von 250 °C zunächst 2 Minuten lang bei 20 kN, danach 4 Minuten lang bei 50 kN präpariert. Zur Untersuchung der scher- und dehnrheologischen Eigenschaften wurden die Prüfkörper vier Stunden lang bei 80 °C getrocknet, um thermohydrolytischen Abbau zu vermeiden.

Die Messungen fanden an einem Anton Paar MCR 702 TwinDrive Rheometer (Graz, Österreich) in Platte-Platte Konfiguration von Plättchen mit einem Durchmesser von 25 mm und einem Spalt von 1 mm statt. In vorangegangenen Amplitudentests ($\gamma = 0,1 - 100 \%$, $\omega = 1 \text{ rad/s}$) wurde der linear-viskoelastische Bereich für alle untersuchten PBT-Materialien bestimmt. Zu Ermittlung der scherrheologischen Eigenschaften wurden oszillatorische Frequenzmessungen im linear-viskoelastischen Bereich ($\omega = 500 - 0,1 \text{ rad/s}$, $\gamma = 5 \%$, $T = 250 \text{ °C}$) unter Stickstoffatmosphäre (Durchfluss: 50 mL/min) durchgeführt. Die dehnrheologischen Untersuchungen wurden mit Prüfkörpern der Maße $14 \times 10 \times 0,6 \text{ mm}^3$ durchgeführt. Der Rollenabstand betrug jeweils 14 mm. Die Messungen wurden bei Dehnraten von 1/s und 3/s und einer Temperatur von 220 °C durchgeführt.

4.3.4 Rheotens-Messungen

Die Rheotens-Messungen zur Bestimmung der Schmelzfestigkeit wurden an einem Rheograph 6000 Kapillarrheometer (Göttfert Werkstoff – Prüfmaschinen GmbH, Buchen, Deutschland) bei 240 °C durchgeführt. Vor der Messung wurden alle Materialien bei 80 °C für 4 Stunden getrocknet. Die PBT-Materialien wurden aufgeschmolzen und durch eine Düse ($d = 2 \text{ mm}$, $l = 30 \text{ mm}$) gepresst. Das Abziehen des Stranges (Beschleunigung von 12 mm/s^2) erfolgte mit einer Rheotens 71.97 Einheit (ausgestattet mit parallel angeordneten, gegenläufigen Walzen). Die Kraft wurde in Abhängigkeit von der Abzugsgeschwindigkeit gemessen, um die auf den gestreckten Strang ausgeübte Zugkraft zu bestimmen. Die Schmelzfestigkeit wurde ermittelt als der Plateauwert beim Reißen des Schmelzestrangs.

4.3.5 Analyse der Schaummorphologie und -dichte

Die Schaumpartikel wurden zunächst mit einer Rasierklinge halbiert und anschließend wurden die entstandenen Oberflächen mit Platin besputtert, um die Leitfähigkeit der Probe zu gewährleisten. Zur Analyse der Schaumstruktur wurden Aufnahmen mittels eines JEOL JSM-6510

Rasterelektronenmikroskops (Akishima, Japan) mit einer Beschleunigungsspannung von 1,5 kV durchgeführt. Mit Hilfe der REM-Bilder wurde die Schaummorphologie hinsichtlich ihrer Zellgrößenverteilung untersucht. Die Auswertung der REM-Bilder erfolgte mit der Software ImageJ v1.48. Zur Bestimmung der Zelldichte ρ_D wurde Gleichung (25) herangezogen.

$$\rho_D = \left(\frac{N_D}{A} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (25)$$

Wobei N_D die Anzahl der gemessenen Zellen in der Flächeneinheit A ist.

Die Schaumstoffdichte wurde nach dem Archimedes-Prinzip nach ISO 1183 mit einer Mettler Toledo AG245 Waage (Columbus, OH, USA) bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die Masse der geschäumten Partikel an Luft (m_{Luft}) und der Auftrieb in Wasser (m_{Wasser}) gemessen. Die Dichte der Proben konnte anschließend mittels Gleichung (26) bestimmt werden.

$$\rho = \frac{m_L \cdot \rho_{Wasser}}{m_L - m_{Wasser}} \quad (26)$$

4.3.6 Bestimmung des Offenzelligkeitsgrads

Der Offenzelligkeitsgrad der PBT-Partikel wurde mit einem Gaspyknometer (Ultrafoam 1000 Model UPY-15F, Quantochrome Instruments, Boynton Beach, Florida) gemäß ASTM D-6226 bestimmt. Das Pyknometer besteht aus zwei Kammern mit bekannten Volumina, $V_{Kam,1}$ und $V_{Kam,2}$, die durch ein Ventil miteinander verbunden sind. Eine der Kammern, die kalibrierte Probenkammer des Volumens V_{Kam} , ist für das Einbringen der Partikelschäume zugänglich und an eine Gasquelle angeschlossen. Die Probenkammer (gefüllt mit einen einzelnen PBT-Partikeln) wurde einem Stickstoffdruck p_1 von 0,6 bar ausgesetzt. Anschließend wurde das Ventil zwischen den beiden Kammern geöffnet und der sich einstellende, niedrigere Druck p_2 bestimmt. Das Verhältnis der Druckänderung p_1 / p_2 steht in direktem Zusammenhang mit dem von den Partikelschäumen verdrängten Volumen in der Probenkammer. Das Verdrängungsvolumen V_{Ver} setzt sich aus den geschlossenen Zellen und den Zellwänden zusammen und kann gemäß Gleichung (27) berechnet werden.

$$V_{Ver} = V_{Kam,1} - \frac{V_{Kam,2}}{\frac{p_1}{p_2} - 1} \quad (27)$$

Der Offenzelligkeitsgrad kann anschließend mit Hilfe Gleichung (28) bei bekannten Partikelschaumvolumen V_P berechnet werden.

$$OCC = \frac{V_P - V_{Ver}}{V_P} \cdot 100 \quad (28)$$

4.3.7 Thermomechanische Analyse (TMA)

Zur Bestimmung des Expansions- und Schrumpfverhalten der einzelnen PBT-Partikel wurden thermomechanische Analysen (TMA) mit einer TMA Q400 EM von TA Instruments (New Castle, Delaware) durchgeführt. Die Ausdehnungskurven ergaben sich aus der Belastung der Partikel mit einer konstanten Druckkraft von 0,05 N, während die Partikel von $-50 - 220 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Heizrate von 10 K/min erwärmt wurden.

4.3.8 Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse (DMTA)

DMTA-Messungen wurden an einem Gabo Eplexor 500N (Ahlden, Deutschland) in Kompressionsbelastung an einzelnen PBT-Partikeln vorgenommen. Die Einzelpartikel wurden einer dynamisch oszillierenden Kraft von 0,5 N (statische Vorkraft von 1,0 N) in einem Temperaturbereich zwischen 0 und $220 \text{ }^\circ\text{C}$ (Heizrate von 10 K/min) ausgesetzt. Aufgrund der sphärischen Partikelgeometrie liegt während der oszillierenden Krafteinwirkung F_{osz} gemäß Abbildung 25 keine einheitliche Kontaktfläche A entlang der Einzelpartikel vor, die zur Berechnung eines Moduls herangezogen werden müsste. Daher konnte kein Modul ermittelt werden. Stattdessen wurde die „Partikelsteifigkeit“ ermittelt, die sich aus der einwirkenden Kraft und der daraus resultierenden Stauchung berechnet.

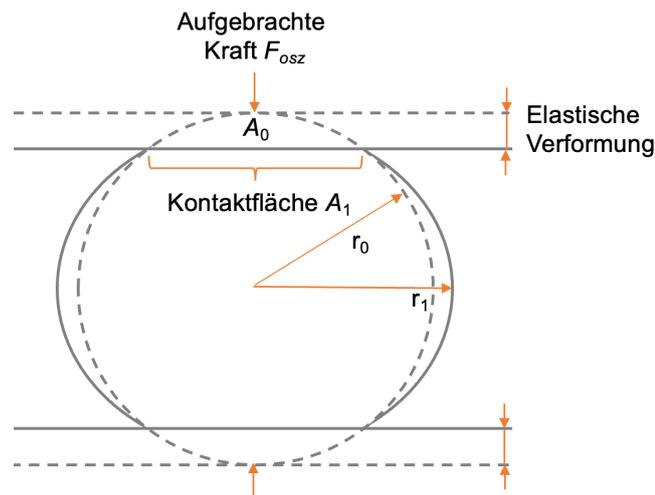


Abbildung 25. Darstellung der variierenden Kontaktfläche A bei oszillierender Krafteinwirkung F_{osz} während der dynamisch-mechanisch-thermischen Analyse von einzelnen PBT-Partikeln.

4.3.9 Dreipunktbiegung

Zunächst wurden Prüfkörper der Maße $120 \times 25 \times 20 \text{ mm}^3$ mit einer Säge (Diadisc 6200, Mutronic Präzisionsgerätebau GmbH & Co. KG) präpariert. Anschließend wurde die Schaumhaut der Prüfkörper entfernt, um Oberflächeneinflüsse auf das Biegeverhalten auszuschließen. Die Dreipunktbiegeversuche wurden nach ISO 1209 mit einer Universalprüfmaschine 1475 von Zwick Roell GmbH & Co. KG (Ulm, Deutschland) bei einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min und einer Kraftmessdose von 2,5 kN durchgeführt.

Die unter Biegebelastung entstandenen Bruchflächen der verschweißten Formteile wurden mit einem JEOL JSM-6510 Rasterelektronenmikroskop (Akishima, Japan) aufgenommen. Um eine Aussage über die Verschweißgüte zu machen, wurden die resultierenden REM-Aufnahmen hinsichtlich des *inter-* und *intra-bead*-Bruchverhältnisses untersucht.

4.3.10 Pearson-Korrelation

Für die in Anhang 1 aufgelisteten Datensätze wurden Korrelationsanalysen mithilfe der *Pearson-Korrelation* durchgeführt. Um den linearen Zusammenhang zweier Variablen zu bestimmen, wurde jeweils der sog. *Pearson-Korrelationskoeffizient* r über die folgende Gleichung berechnet.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (29)$$

x_i sind die einzelnen Werte der ersten Variable,

y_i sind die einzelnen Werte der zweiten Variable,

\bar{x} und \bar{y} sind jeweils die die Mittelwerte der beiden Variablen.

Anschließend wurden die berechneten *Pearson-Korrelationskoeffizienten* r in einer *heat map* zusammengefasst, um die Stärke der Korrelation zwischen den Variablen zu visualisieren.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Kristalline Eigenschaften von PBT-Partikelschäumen (E-PBT)

In Kapitel 2.4.3 konnte bereits gezeigt werden, dass im Falle des E-PBT keiner der eingangs erwähnten „klassischen“ Verschweißmechanismen, die bei EPS, EPP oder E-TPU Anwendung finden, zum Tragen kommt. Der Prozess des Verschweißens findet in einem dünnen Bereich an den Oberflächen zweier sich berührender Schaumperlen über die Partikelgrenzen hinweg statt. Die Untersuchung der kristallinen Eigenschaften der Oberflächen der PBT-Einzelpartikel bildet daher Grundlage für das Verständnis der Vorgänge beim Verschweißen des Schaums. Die folgenden Untersuchungen zum Kristallisationsverhaltens von E-PBT beruhen auf der Hypothese, dass die Partikeloberfläche während des UWG-Prozesses durch den starken Temperatursprung abgeschreckt wird und dadurch eine amorphe Außenschicht entsteht. Daher gilt es zu überprüfen, inwiefern sich die Kristallinität an der Partikeloberfläche von der im Kern unterscheidet. Dazu wurden Aufheizkurven detailliert analysiert, um den Einfluss der Partikelherstellung zu bestimmen. Abbildung 26 vergleicht die DSC-Kurven der jeweiligen dünnen Außenschicht und des Kerns der unmodifizierten und der mit 1 Gew. % CE modifizierten PBT-Partikel. Tabelle 3 vergleicht die thermischen Kennwerte der DSC-Thermogramme in Abbildung 26.

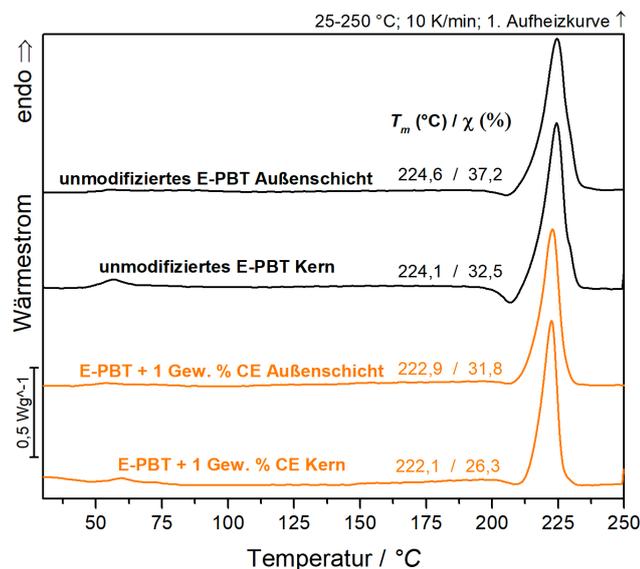


Abbildung 26. DSC-Analyse der unmodifizierten und CE-modifizierten E-PBT-Außenschichten und Kerne.

Tabelle 3. Vergleich der Schmelztemperaturen T_m , Schmelzenthalpien ΔH_m und relativen Kristallinitäten χ der unmodifizierten und CE-modifizierten E-PBT-Außenschichten und Kerne.

	Unmodifizierte E-PBT Außenschicht	Unmodifizierter E-PBT Kern	E-PBT + 1 Gew. % CE Außenschicht	E-PBT + 1 Gew. % CE Kern
$T_m / ^\circ\text{C}$	224,6	224,1	222,9	222,1
$\chi / \%$	37,2	32,5	31,8	26,3
$\Delta H_m / \text{J/g}$	52,1	45,5	44,8	36,9
$T_{\text{Beginn}}-T_{\text{Ende}} / ^\circ\text{C}$	209-240	212-238	209-233	212-232

Die DSC-Untersuchungen der Außenschicht und des Kerns zeigen, dass es Kristallinitätsunterschiede von außen nach innen gibt. Nach dem Austritt aus der Düse bewirkt der CO_2 -Gasinnendruck der Schaumzellen eine äquibiaxiale Ausdehnung der umgebenden Schmelze. Infolgedessen werden die Polymerketten ausgerichtet und gestreckt, wodurch eine dehnungsinduzierte Kristallisation hervorgerufen wird. [176,177] Daher muss davon ausgegangen werden, dass in einem Partikelschaum das Ausmaß der dehnungsinduzierten Kristallisation in der Partikelaußenschicht am stärksten ausgeprägt ist. Infolge bildet sich innerhalb des Partikels ein Kristallinitätsgradient aus, der von innen (Kern) nach außen (Haut) zunimmt, sofern thermische Effekte vernachlässigt werden. Die Tatsache, dass der Kristallinitätsgrad der CE-modifizierten PBT-Partikel sowohl im Kern- als auch im Außenschichtbereich weniger stark ausgeprägt ist (im Vergleich zu den unmodifizierten Partikeln), kann wie folgt erklärt werden: In früheren dehnerrheologischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass das unmodifizierte PBT-Material keine Dehnverfestigung im Vergleich zu den CE-modifizierten Partikeln aufweisen. [1] Mit steigender Verfestigung nimmt der Dehnungswiderstand zu. Folglich sollte das Ausmaß der dehnungsinduzierten Kristallisation für das CE-modifizierte Material weniger stark ausgeprägt sein. Das Auftreten einer Dehnverfestigung legt nahe, dass die CE-Modifikation Verzweigungen bzw. Vernetzungen in PBT induziert, ein literaturbekanntes Verhalten, welches auch für andere Polymere bekannt ist. [142,178] Dadurch entsteht eine sterisch anspruchsvollere PBT-Kettenarchitektur [179,180], die das Kristallisationsvermögen im Vergleich zur linearen deutlich herabsetzt. [181] Es ist ebenfalls festzustellen, dass die CE-modifizierten PBT-Partikel (sowohl Kern als auch Außenschicht) weniger stark ausgeprägte Kaltkristallisationspeaks in der 1. Heizkurve im Vergleich zu den unmodifizierten Partikeln aufweisen (Abbildung

26). Diese Beobachtung lässt sich sowohl auf die sterisch anspruchsvollere Kettenarchitektur als auch auf die reduzierte Kettenbeweglichkeit der verzweigten Kettenstruktur zurückführen. Es ist davon auszugehen, dass die CE-modifizierten Materialien vernetzte Bestandteile enthalten, was die exakte Strukturaufklärung mit herkömmlichen Methoden (z.B. NMR) bislang erschwerte. In Kapitel 5.4.2 wurde das CE-modifizierte Material rheologisch untersucht. Die Ergebnisse liefern deutliche Hinweise auf Verzweigungen und vernetzte Bestandteile im CE-modifizierten Material.

Da der Prozess des Verschweißens in einem dünnen Bereich an den Oberflächen zweier sich berührender Schaumperlen über die Partikelgrenzen hinweg stattfindet, werden im weiteren Verlauf die kristallinen Eigenschaften der Außenschichten (unmodifiziert und CE-modifiziert) zur Klärung des Verschweißverhaltens von PBT-Perlenschäumen betrachtet. Aus Abbildung 27 geht hervor, dass das Kaltkristallisationsphänomen der unmodifizierten und CE-modifizierten PBT-Partikel im Bereich der Verschweißtemperatur von 190-205 °C auftritt.

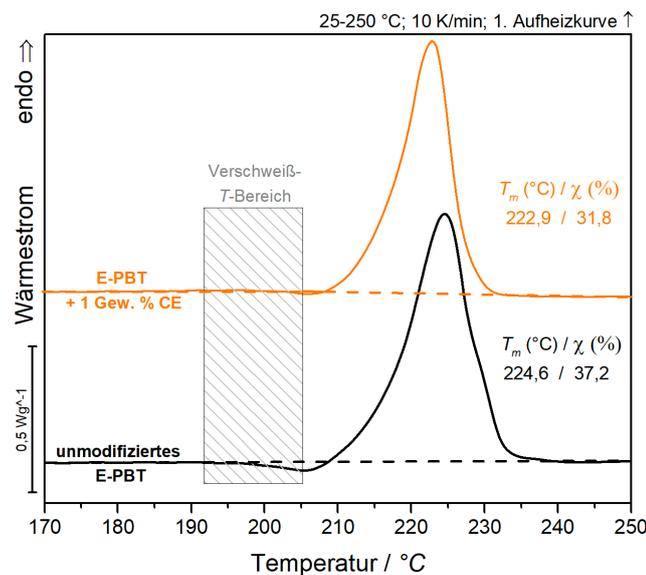


Abbildung 27. DSC-Analyse der unmodifizierten und CE-modifizierten E-PBT-Außenschichten.

Die vorangegangenen Ergebnisse hinsichtlich der Kristallinitäten widersprechen der aufgestellten *Hypothese 1*, da in der Außenschicht der Partikel kein rein amorphes Verhalten nachgewiesen werden konnte. Es erscheint daher unwahrscheinlich für PBT einen ähnlichen Verschweißmechanismus wie für EPS anzunehmen, in dem die Bindung über die Interdiffusion und Verschlaufung von Polymerketten über rein amorphe Grenzflächen benachbarter Schaumperlen zustande kommt. Der Einfluss des noch verbleibenden amorphen Anteils an der Oberfläche,

dessen Mobilität durch die umliegenden kristallinen Bereiche eingeschränkt ist, muss im Folgenden detaillierter untersucht werden. Die oben aufgeführten Ergebnisse führen zu einer neuen Annahme:

Die chemische Modifikation mit einem CE setzt das Kristallisations- und auch das Kaltkristallisationsvermögen im Verschweiß-Temperaturbereich erheblich herab. Der verzögerte Einsatz der Kaltkristallisation verlängert die Zeit, in der Polymerketten der amorphen Phase über die Partikelgrenzen hinweg diffundieren und gemeinsam verschlaufen können. Zusätzlich wäre ein Kokristallisationsphänomen der verschlaufen Ketten in der Grenzfläche denkbar. Unmodifiziertes E-PBT hingegen kristallisiert im Verschweiß-Temperaturbereich zu schnell, bevor Polymerketten benachbarter Partikel in der Grenzfläche miteinander verschlaufen können.

Die Überprüfung dieser Annahme beinhaltet die Untersuchung der Kristallisationskinetik und der kristallinen Eigenschaften der Oberflächen der PBT-Einzelpartikel und die Betrachtung der Grenzflächen im verschweißten Bauteil mit geeigneten bildgebenden Verfahren.

5.1.1 Nicht-isotherme Kristallisationskinetik

Die Verschweißbarkeit der E-PBT-Partikel hängt von deren kristallinen Eigenschaften ab. Diese werden ganz entscheidend vom Herstellungsprozess der Partikelschaumextrusion beeinflusst und spiegeln die Ausgangssituation vor dem eigentlichen Verschweißprozess wider. In diesem Kapitel soll der thermische Einfluss des Partikelschaumextrusionsprozesses auf das Kristallisationsverhalten und der resultierenden thermischen Eigenschaften der entstehenden Partikel (unmodifiziert und CE-modifiziert) herausgearbeitet werden.

Während des UWG-Prozesses tritt die expandierende PBT-Schmelze (220 °C Düsentemperatur) in Kontakt mit dem viel kälteren Wasser (80 °C UWG-Temperatur). Die dabei auftretenden hohen Abkühlraten (≈ 1300 K/min [182]) lassen sich mit Standard-DSC-Messungen nicht nachstellen. Die nachfolgenden Untersuchungen basieren auf geringeren – mit einer Standard-DSC noch zu realisierenden – Abkühlraten, mit Hilfe derer der thermische Einfluss in der UWG angenähert werden soll. In Abbildung 28 sind *nicht-isotherme* Kristallisationsmessungen für verschiedene Abkühlraten für unmodifiziertes und CE-modifiziertes PBT dargestellt.

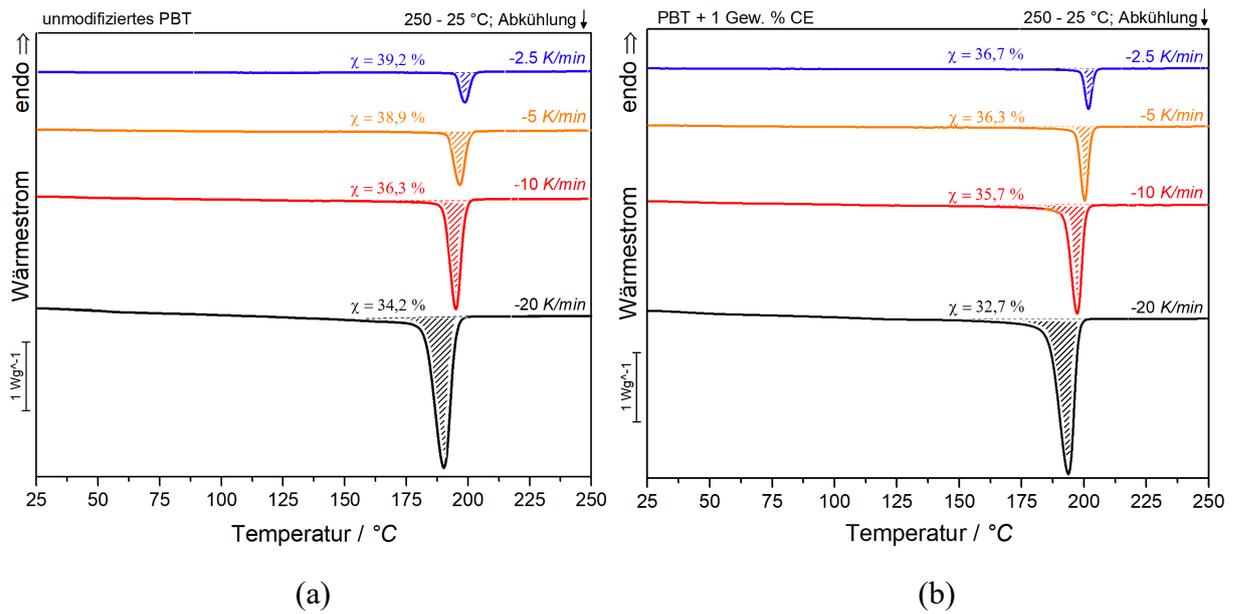


Abbildung 28. DSC-Abkühlkurven von (a) unmodifiziertem und (b) CE-modifiziertem PBT für Kühlraten von -2,5, -5, -10 und -20 K/min.

Wie in Abbildung 28 a und b zu erkennen ist, verschiebt sich der exotherme Kristallisationspeak sowohl für unmodifiziertes als auch für CE-modifiziertes PBT mit zunehmender Abkühlrate ϕ zu tieferen Temperaturen und wird breiter (Tabelle 4). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Kettenmobilität mit steigender Abkühlrate deutlich früher eingeschränkt wird und dadurch die Zeit für deren Kristallisation herabsetzt [40]. Die Kristallisation wird dementsprechend über einen deutlich breiteren Temperaturbereich beobachtet und ist auch weniger stark ausgeprägt. Mit Hilfe der DSC-Thermogramme kann die relative Kristallinität X_T über die Gleichung (30) ermittelt werden. Die entsprechenden ermittelten Werte sind in Tabelle 4 aufgelistet.

$$X_T = \frac{\int_{T_0}^T (dH_c/dT) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c/dT) dT} \quad (30)$$

Außerdem ist zu erkennen (Abbildung 28, Tabelle 4), dass für alle betrachteten Kühlraten die Kristallisation des CE-modifizierten PBT weniger stark ausgeprägt ist, der Kristallisationsprozess für alle betrachteten Kühlraten bei höheren Temperaturen einsetzt und die erforderliche Zeit für die vollständige Kristallisation im Vergleich zu unmodifiziertem PBT länger andauert. Der frühere Kristallisationsbeginn in den CE-modifizierten Proben ist auf einen Nukleierungseffekt der vorhandenen Verzweigungen zurückzuführen, die die Energiebarriere zur Keimbildung reduzieren. [181,183] Für die in Abbildung 28 dargestellten DSC-Thermogramme können

Umsatzkurven für die relativen Kristallinitätsgrade X_t über den gesamten Kristallisationsprozess bei der entsprechenden Abkühlrate ϕ gemäß Gleichung (30) und (31) bestimmt werden. T_0 entspricht dem Kristallisationsbeginn zum Zeitpunkt $t = 0$.

$$t = \frac{T_0 - T}{\phi} \quad (31)$$

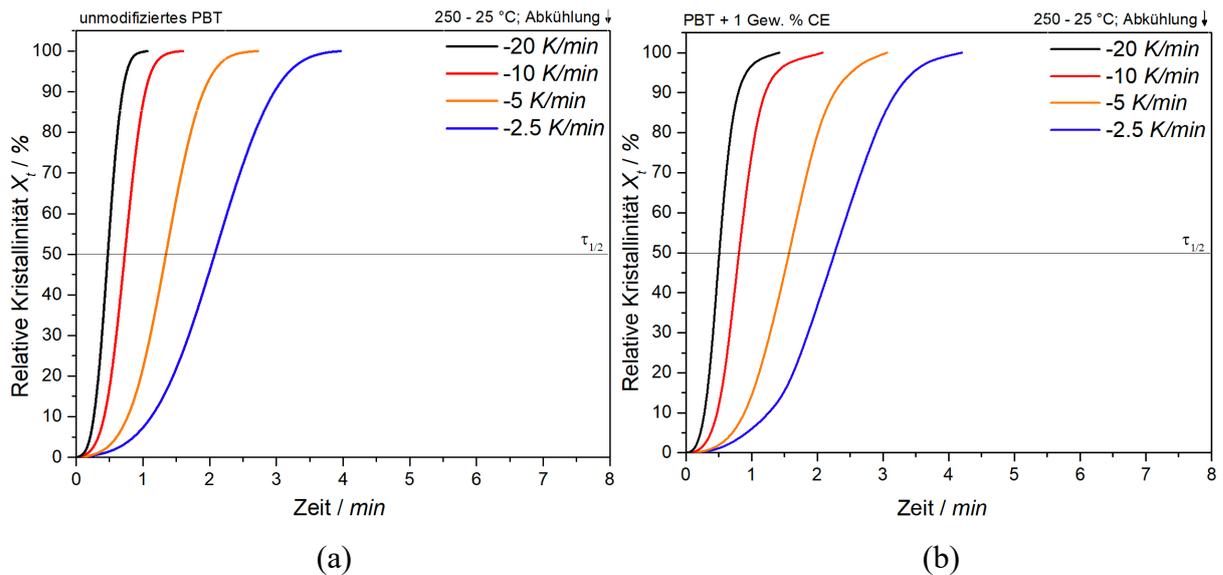


Abbildung 29. Umsatzkurven für den *nicht-isothermen* Kristallisationsprozess bei verschiedenen Abkühlraten für (a) unmodifiziertes und (b) CE-modifiziertes PBT.

Die in Abbildung 29 dargestellten Umsatzkurven weisen alle eine typische sigmoidale Abhängigkeit von der Zeit auf und zeigen einen stetigen Verlauf zwischen einem Kristallisationsumsatz von 10 und 90 %. Je steiler der Anstieg des linearen Abschnitts ist, desto größer ist die Kristallisationsgeschwindigkeit. Der vollständige Kristallisationsumsatz nimmt sowohl für unmodifiziertes als auch für CE-modifiziertes PBT mit abnehmender Kühlrate ϕ längere Zeit in Anspruch, da geringere Kühlraten dem Polymer mehr Zeit zum Kristallisieren bieten: ein Grund, weshalb die Kristallinität X mit abnehmender Kühlrate zunimmt. Dies wird auch in den Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ – die Zeit, nach der 50 % der Kristallisation abgeschlossen ist – deutlich. Die Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ der Kristallisation als Funktion der Abkühlrate ϕ , die aus Abbildung 29 hervorgehen, sind in Tabelle 4 für unmodifiziertes und CE-modifiziertes PBT aufgeführt.

Tabelle 4. Kristallinität χ , Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ und Kristallisationstemperaturbereich für die *nicht-isotherme* Kristallisation von unmodifiziertem und CE-modifiziertem PBT für verschiedene Abkühlraten ϕ .

Unmodifiziertes E-PBT	χ / %	$\tau_{1/2}$ / min	$T_{\text{Start}} - T_{\text{Ende}}$ / °C
-2,5 K/min	39,2	2,00	206-190
-5 K/min	38,9	1,30	203-185
-10 K/min	36,3	0,70	201-171
-20 K/min	24,2	0,45	199-158
PBT + 1 Gew. % CE			
-2,5 K/min	36,7	2,30	208-187
-5 K/min	36,3	1,60	205-182
-10 K/min	35,7	0,85	203-163
-20 K/min	32,7	0,55	201-155

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ mit zunehmender Kühlrate ϕ sowohl für unmodifiziertes als auch für CE-modifiziertes PBT abnimmt. Wie bereits erwähnt, wirken die Verzweigungen im CE-modifizierten Material nukleierend, sodass der Kristallisationsprozess im Vergleich zum linearen PBT bei höheren Temperaturen einsetzt. Aus Abbildung 28 geht allerdings auch hervor, dass der Kristallisationsprozess für das verzweigte Material längere Zeit in Anspruch nimmt, was sich unter anderem auch in größeren Kristallisationshalbwertszeiten für alle betrachteten Abkühlraten widerspiegelt. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits für andere Polymere in der Literatur beschrieben. [181,183] Genauere Einblicke hinsichtlich des Keimbildungs- und Kristallwachstumsprozesses während der *nicht-isothermen* Kristallisation ergeben sich auf Grundlage der *Avrami*-Gleichung [184,185]:

$$X_t = 1 - \exp(-k \cdot t^n) \quad (32)$$

Hier ist k die Kristallisationsgeschwindigkeitskonstante und n der *Avrami*-Exponent, der die Dimensionalität von Keimbildung und Wachstum beschreibt. Nach der Umrechnung erhält Gleichung (32) die bekannte Form:

$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = n \ln t + \ln k \quad (33)$$

Normalerweise wird der *Avrami*-Ansatz zur Beschreibung des isothermen Kristallisationsverhaltens verwendet. Dieses Modell vernachlässigt jedoch den Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit. Die *nicht-isotherme* Kristallisationskinetik kann durch die modifizierte *Avrami*-Gleichung von Jeziorny [186] beschrieben werden, die die Abkühlraten ϕ berücksichtigt. Für die kinetische Kristallisationsrate k_k folgt:

$$\ln k_k = \ln \frac{k}{\phi} \quad (34)$$

Gemäß Gleichung (33) ergibt die Auftragung von $\ln[-\ln(1 - X_t)]$ gegen $\ln t$ eine lineare Abhängigkeit für unmodifiziertes und CE-modifiziertes PBT (Abbildung 30 a und b). Nach Gleichung (33) ergeben sich die Werte für n und k aus der Steigung und dem y-Achsenabschnitt. Die Werte für die korrigierte Kristallisationsgeschwindigkeitskonstante k_k in Verbindung mit der entsprechenden Abkühlungsgeschwindigkeit ϕ können mittels Gleichung (34) ermittelt werden und sind in Tabelle 5 angegeben.

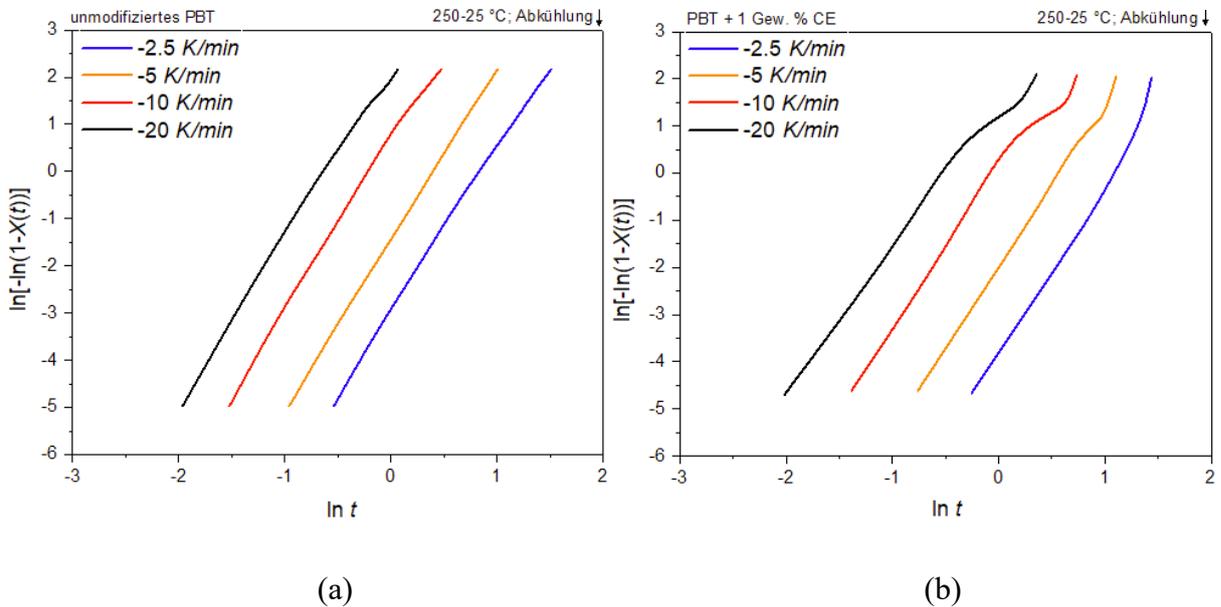


Abbildung 30. *Avrami*-Analyse der *nicht-isothermen* Kristallisation von (a) unmodifiziertem und (b) CE-modifiziertem PBT für verschiedene Abkühlraten ϕ .

Für unmodifiziertes PBT zeigt der Kurvenverlauf ein charakteristisches lineares Verhalten für alle Abkühlraten ϕ , was die *primäre Zeitspanne* des Kristallisationsprozesses widerspiegelt. Am Ende der *primären Kristallisation* ist die gesamte Probe erstarrt. In einer *sekundären Zeitspanne* können nichtkristallisierte Anteile innerhalb eines Sphärolithen langsam weiterkristallisieren. Sowohl der Wert von n als auch die Geschwindigkeitskonstante k (Tabelle 5) sind in diesem Bereich viel niedriger als bei der *Primärkristallisation*, da die Kristalle auf bereits gewachsenen Kristalliten mit reduzierten Keimbildungs- und Wachstumsraten wachsen. [187] Bei einer hohen Abkühlrate von 20 K/min und einem hohen Kristallisationsgrad kann eine sehr geringe Abweichung von der Linearität aufgrund der einsetzenden *sekundären Kristallisation* beobachtet werden. Die Abweichung von der Linearität aufgrund der einsetzenden *Sekundärkristallisation* ist für das CE-modifizierte Material stärker ausgeprägt und nimmt mit höheren Abkühlraten ϕ zu [40,188]. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei den wesentlich höheren Abkühlraten während des Partikelschaumprozesses die *Sekundärkristallisation*, insbesondere für das CE-modifizierte E-PBT, noch früher einsetzt.

Tabelle 5. Avrami-Exponenten der nicht-isothermen Kristallisation von (a) unmodifiziertem und (b) CE-modifiziertem PBT für verschiedene Abkühlraten ϕ .

Unmodifiziertes E-PBT	n	k_k / min^{-n}
-2,5 K/min	4,28	0,34
-5 K/min	4,24	0,76
-10 K/min	4,10	1,08
-20 K/min	3,95	1,16
PBT + 1 Gew. % CE		
-2,5 K/min	3,23	0,19
-5 K/min	3,46	0,63
-10 K/min	3,44	0,99
-20 K/min	3,42	1,08

Die Variation der Konstante n zwischen dem unmodifizierten und CE-modifizierten Material zeigt, dass die Einführung von Verzweigungen Auswirkungen auf die Keimbildung und das Kristallwachstum von PBT-Kristalliten hat. Unmodifiziertes PBT weist für die betrachteten Abkühlraten ϕ Avrami-Parameter von $n \approx 4$ auf, welche auf einen homogenen Keimbildungs-

prozess und ein dreidimensionales, sphärolithisches Kristallwachstum hindeuten. Unter vergleichbaren Bedingungen konnten Huang et al. [189] ähnliche Ergebnisse erzielen. Für das CE-modifizierte PBT variieren die Werte im Bereich von 3,23 und 3,46. Der niedrigere n -Wert (≈ 3) im Vergleich zum unmodifizierten PBT deutet darauf hin, dass die durch die CE-Reaktion induzierten Verzweigungen einen heterogenen Keimbildungseffekt auslösen und ein dreidimensionales, sphärolithisches Kristallwachstum fördern. [40,189,190] Diese Ergebnisse erklären, warum der Kristallisationsprozess des CE-modifizierten PBT bei allen betrachteten Abkühlraten ϕ bei höheren Temperaturen einsetzt. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die *Sekundärkristallisation* gerade bei höheren Abkühlraten ϕ insbesondere für das CE-modifizierte PBT stark ausgeprägt (Abbildung 30b) ist. Hier ändert sich der Wachstumsmechanismus. Dies äußert sich in einer Veränderung des *Avrami*-Exponenten zu $n \approx 1-2$ (ein- und zweidimensionales Kristallwachstum), was auf eine Beeinträchtigung des Wachstums durch das Aufeinandertreffen von einer zunehmenden Anzahl von wachsenden Sphärolithen hindeutet. [40,41] Bedingt durch die hohen Abkühlraten während des UWG-Prozesses ist davon auszugehen, dass rein thermisch betrachtet ein ein- bzw. zweidimensionales Kristallwachstum vorliegt. Dies würde die Ausbildung einer weitgehend parallelen Anordnung der Lamellen und insofern gerichteten gegenüber einer sphärolithischen Überstruktur bewirken. Während des UWG-Prozesses werden die rein thermischen Effekte zusätzlich von Expansionseinflüssen begleitet, die zusätzlich eine starke Kettenorientierung bewirken. Die Ausbildung einer sphärolithischen Überstruktur erscheint daher unwahrscheinlich. Genauere Untersuchungen sind in Kapitel 5.1.4 aufgeführt. Im Vergleich zum unmodifizierten PBT wird das Wachstum in seiner vollständigen Entwicklung gehindert, was sich in einer verringerten Gesamtkristallinität äußert. Zurückzuführen ist das reduzierte Kristallisationsvermögen auf die verzweigte Struktur. Die Verzweigungen wirken wie Defekte in der Kette, die aufgrund ihres sterischen Anspruchs nicht in den Kristall eingebaut werden können. Damit kann keine dichte Packung der Ketten während der Kristallisation ausgebildet werden. Zusätzlich ist das Diffusionsvermögen (Kettensegmentanlagerung an einen wachsenden Kristall) durch Verzweigungen stark herabgesetzt, sodass der Kristallisationsprozess auch kinetisch gehemmt ist. [191] Diese Veränderung des Kristallwachstums hat Auswirkungen auf die Kristallisationsgeschwindigkeit. Die korrigierten Kristallisationsgeschwindigkeitskonstanten k_k sind für alle betrachteten Abkühlraten ϕ für unmodifiziertes PBT größer als für das CE-modifizierte PBT, was sich auch in den Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ widerspiegelt.

5.1.2 Isotherme Heiß-Kristallisationskinetik

Während des Dampfverschweißprozesses (Kapitel 2.4.1, Abbildung 17) werden die Schaumpartikel zunächst in die beheizte Kavität gefüllt und anschließend bei konstanter Temperatur (190-205 °C) durch das Einleiten von Heißdampf verschweißt. Mittels aktiver Kühlung, üblicherweise Sprühkühlung mit Wasser, wird das Formteil anschließend entformt. Abbildung 31 stellt schematisch das Temperaturprofil des Verschweißprozesses dar.

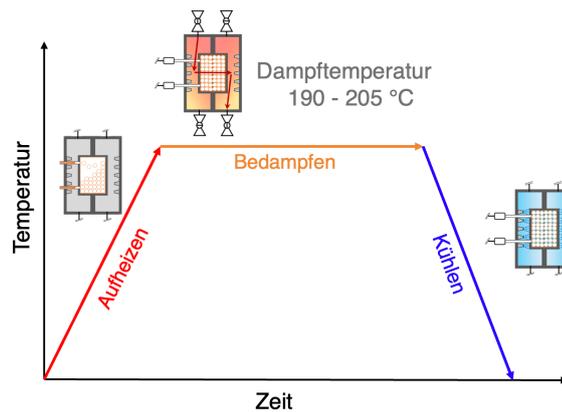
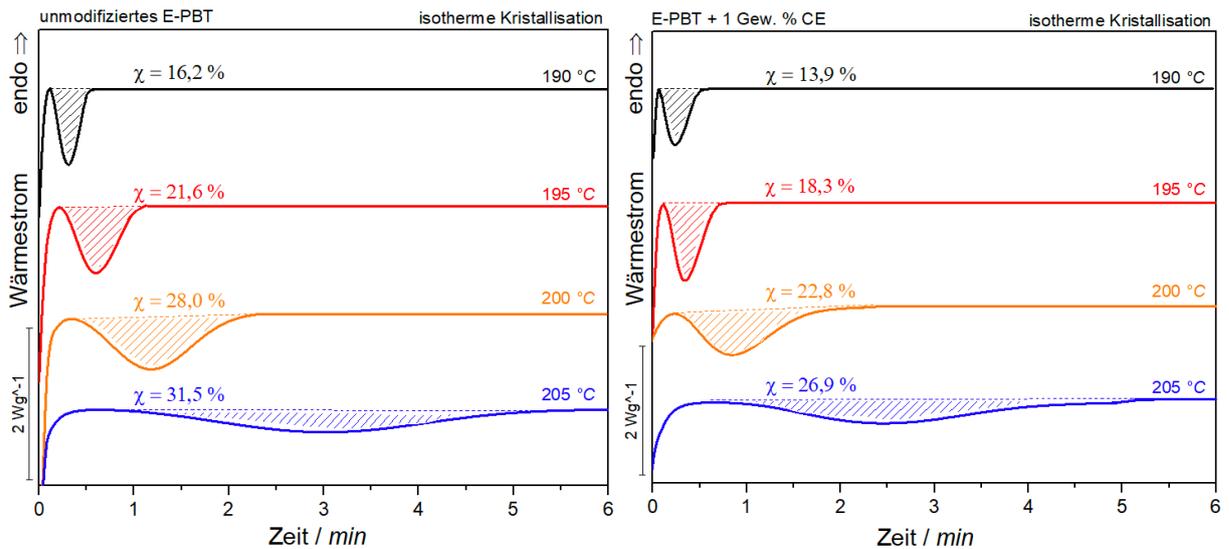


Abbildung 31. Temperaturprofil des Verschweißprozesses von E-PBT.

Um den Einfluss der *isothermen* Bedingungen (Bedampfungsphase) auf das Verschweißverhalten zu untersuchen, wurde das *isotherme* Kristallisationsverhalten bei den für E-PBT erforderlichen Verschweißtemperaturen (190 °C-205 °C) mittels DSC bestimmt. Zu diesem Zweck wurden zwei verschiedene Routen untersucht. Die Proben wurden entweder aus der Schmelze bis zur Kristallisationstemperaturen T_K abgekühlt und anschließend getempert (Kapitel 5.1.2) oder aus dem festen Zustand (Kapitel 5.1.3) auf T_K aufgeheizt. Die unterschiedlichen Zyklen sind untenstehend als *isotherme* Heiß- oder Kaltkristallisation aufgeführt.

Dabei bildet der Untersuchungsansatz der *isothermen* Kaltkristallisation den realen Verschweißprozess besser ab, da die Partikel entsprechend Abbildung 31 von Raumtemperatur auf die Verschweißtemperatur aufgeheizt und dann bei konstanter Temperatur verschweißt werden. Um jedoch ein umfassendes Verständnis der Kristallisationsprozesse zu erhalten, werden beide Routen untersucht und dann miteinander verglichen. Für beiden Fällen wurden die kristallinen Eigenschaften der äußeren Schichten (unmodifiziert und CE-modifiziert) betrachtet, da die Bindungsbildung über die Partikelgrenzflächen realisiert wird.

Abbildung 32a und b zeigen die DSC-Thermogramme der unmodifizierten und CE-modifizierten PBT-Partikel bei verschiedenen isothermen Kristallisationstemperaturen T_K (Route *isotherme* Heißkristallisation).



(a)

(b)

Abbildung 32. DSC-Thermogramme der *isothermen* Heiß-Kristallisation von (a) unmodifiziertem und (b) CE-modifiziertem E-PBT bei den Kristallisationstemperaturen T_K 190, 195, 200 und 205 °C.

Sowohl für die unmodifizierten als auch CE-modifizierten PBT-Partikel treten die Kristallisationspeaks mit steigender Kristallisationstemperatur T_K später auf und werden breiter. Der länger andauernde Kristallisationsprozess spiegelt sich in einer ausgeprägteren Kristallinität mit steigender Kristallisationstemperatur T_K wider. Gleichzeitig ist festzustellen, dass bei allen betrachteten Kristallisationstemperaturen T_K die Kristallisation des CE-modifizierten E-PBT weniger stark ausgeprägt ist, der Kristallisationsprozess früher einsetzt und die erforderliche Zeit für eine vollständige Kristallisation länger andauert als bei den unmodifizierten PBT-Partikeln (Tabelle 6). Der frühere Kristallisationsbeginn des CE-modifizierten E-PBT ist auf den bereits in Kapitel 5.1.1 erwähnten Nukleierungseffekt der Verzweigungen zurückzuführen. Mit Hilfe der DSC-Thermogramme (Abbildung 32) kann die relative Kristallinität X_t bei verschiedenen Kristallisationszeiten mit folgender Gleichung ermittelt werden [192]:

$$X_t = \frac{\int_0^t (dH_c/dt) dt}{\int_0^{t_\infty} (dH_c/dt) dt} = \frac{\int_0^t \dot{Q}(t) dt}{\int_0^{t_\infty} \dot{Q}(t) dt} \quad (35)$$

wobei $\dot{Q}(t)$ der Wärmestrom ist. Abbildung 33 zeigt den Verlauf von X_t in Abhängigkeit der Zeit t für unmodifiziertes und CE-modifiziertes E-PBT. Für die Bestimmung der Kristallisationsdauer wird der Zeitpunkt des Kristallisationsbeginns als $t = 0$ gesetzt.

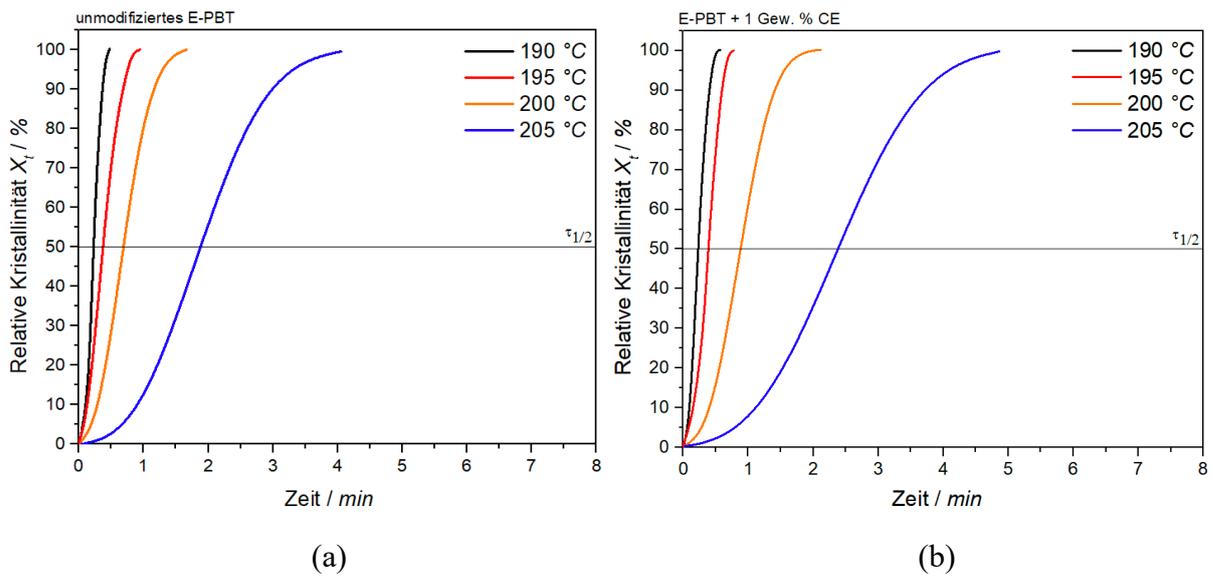


Abbildung 33. Umsatzkurven für den *isothermen* Heiß-Kristallisationsprozess bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen T_K für (a) unmodifiziertes und (b) CE-modifiziertes E-PBT.

Sowohl unmodifiziertes als auch CE-modifiziertes E-PBT kristallisieren mit steigender Kristallisationstemperatur T_K über einen längeren Zeitraum, was mit der Tendenz der Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ übereinstimmt. Die Halbwertszeiten der Kristallisation $\tau_{1/2}$, die aus Abbildung 33 hervorgehen, sind in Tabelle 6 für unmodifiziertes und CE-modifiziertes E-PBT aufgeführt.

Tabelle 6. Kristallinität χ und *Halbwertszeit* $\tau_{1/2}$ für die *isotherme* Heiß-Kristallisation von unmodifiziertem und CE-modifiziertem E-PBT für verschiedene Kristallisationstemperaturen T_K .

Unmodifiziertes E-PBT	χ / %	$\tau_{1/2}$ / min
190 °C	16,2	0,23
195 °C	21,6	0,37
200 °C	28,0	0,65
205 °C	31,5	1,80
PBT + 1 Gew. % CE		
190 °C	13,9	0,25
195 °C	18,3	0,37
200 °C	22,8	0,90
205 °C	26,9	2,40

Zusätzlich ist zu erkennen, dass der Einbau von Verzweigungen die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ für alle betrachteten Kristallisationstemperaturen T_K im Vergleich zum unmodifizierten Material erhöht. Genauere kinetische Betrachtungen der isothermen Heiß-Kristallisation wurden auf der Grundlage des *Avrami*-Modells (Gleichung (32) und (33)) unternommen. Die *Avrami*-Diagramme des unmodifizierten und des CE-modifizierten E-PBT sind in Abbildung 34 dargestellt, und die entsprechenden *Avrami*-Parameter n und k sind in Tabelle 7 aufgelistet.

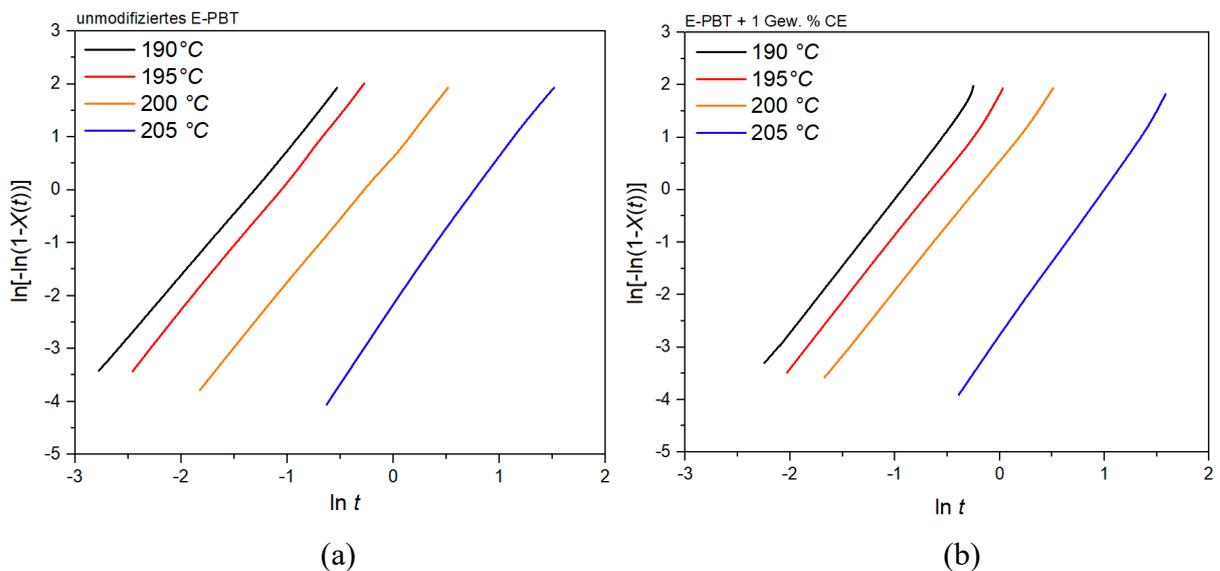


Abbildung 34. *Avrami*-Analyse der *isothermen* Heiß-Kristallisation von (a) unmodifiziertem und (b) CE-modifiziertem PBT für verschiedene Kristallisationstemperaturen T_K .

Tabelle 7. *Avrami*-Exponenten der *isothermen* Heiß-Kristallisation von (a) unmodifiziertem und (b) CE-modifiziertem PBT für verschiedene Kristallisationstemperaturen T_K .

Unmodifiziertes E-PBT	n	k / min^{-n}
190 °C	2,38	24,87
195 °C	2,30	14,04
200 °C	2,40	1,93
205 °C	2,70	0,52
PBT + 1 Gew. % CE		
190 °C	2,60	13,80
195 °C	2,60	6,52
200 °C	2,70	1,69
205 °C	2,80	0,06

Unmodifiziertes E-PBT weist ein lineares Verhalten über den gesamten Kristallisationsprozess auf. Dies gilt ebenfalls für CE-modifiziertes E-PBT; oberhalb von 90 % ist eine leichte Abweichung von der Linearität zu beobachten, die auf die eintretende *Sekundärkristallisation* zurückzuführen ist. Bei allen betrachteten Kristallisationstemperaturen variieren die *Avrami*-Exponenten n für unmodifiziertes und CE-modifiziertes E-PBT zwischen 2,4 und 2,8. Ähnliche Ergebnisse wurden in anderen literaturbekannten Studien [193–195] erzielt ($n = 2,6-2,9$) und deuten auf eine heterogene Keimbildung und ein dreidimensionales, sphärolitisches Kristallwachstum hin. Gerade für das unmodifizierte E-PBT fällt auf, dass sich das Kristallisationsverhalten im Vergleich zur *nicht-isothermen* Kristallisation ändert. Dieses Ergebnis deutet daraufhin, dass während der Abkühlung aus der Schmelze auf die Kristallisationstemperatur T_K bereits Kristallkeime gebildet werden, von denen ausgehend Kristallwachstum stattfinden kann. Folglich ist die Abkühlrate von 50 K/min bei dieser Versuchsrouten (*Isotherme Heißkristallisationskinetik*) zu klein, um den Keimbildungsprozess des PBT während der Abkühlung auf T_K zu unterdrücken. [39,194]

In Bezug auf die Kristallisationsgeschwindigkeitskonstante k sind zwei unterschiedliche Trends zu erkennen. Mit zunehmender Kristallisationstemperatur T_K nimmt die Kristallisationsgeschwindigkeit sowohl für unmodifiziertes als auch für CE-modifiziertes E-PBT ab. Wie in Kapitel 2.1 bereits aufgeführt, wird der Kristallwachstumsprozess sowohl von thermodynamischen als auch kinetischen Faktoren beeinflusst. Aus thermodynamischer Sicht begünstigt eine steigende Unterkühlung den Keimbildungsprozess. Allerdings erfordert eine geeignete Kettenorientierung zur Keimbildung bzw. eine Anlagerung von Makromolekülsegmenten an die wachsende Kristalloberfläche auch eine ausreichend hohe Kettenmobilität, die mit steigender Temperatur zunimmt. Der hier aufgezeigte Trend hinsichtlich der ermittelten Geschwindigkeitskonstante k zeigt, dass der Wachstumsprozess bei einer Erhöhung der Kristallisationstemperatur von 190°C auf 205 °C thermodynamisch gesehen beeinträchtigt wird. Außerdem kristallisieren die CE-modifizierten Proben bei allen untersuchten Temperaturen langsamer. Wie zuvor in Kapitel 5.1.1 für den *nicht-isothermen* Kristallisationsprozess diskutiert, setzen die vorhandenen Verzweigungen das Kristallisationsvermögen herab. Der frühere Kristallisationsbeginn des CE-modifizierten E-PBT bei allen betrachteten Kristallisationstemperaturen T_K bestätigt den zusätzlichen Nukleierungseffekt, der ebenfalls bereits für den *nicht-isothermen* Kristallisationsprozess beobachtet werden konnte. Dass CE-modifiziertes E-PBT dennoch länger und weniger stark ausgeprägt kristallisiert als unmodifiziertes E-PBT, zeigt, dass der hinder-

liche sterische Einfluss der vorhandenen Verzweigungen mehr Einfluss auf den Gesamtkristallisationsprozess nimmt als deren für die Keimbildung förderlicher Nukleierungseffekt.

5.1.3 Isotherme Kalt-Kristallisationskinetik

Da die Route der *isothermen* Kalt-Kristallisation den realen Verschweißprozess besser abbildet, kann über diesen Untersuchungsansatz im Vergleich zur *isothermen* Heiß-Kristallisation ein besseres Verständnis der ablaufenden Vorgänge beim Verschweißen von E-PBT erhalten werden. Das *isotherme* Kalt-Kristallisationsverhalten wurde entsprechend den realen Verschweißbedingungen bei Temperaturen zwischen 190 und 205 °C untersucht (Abbildung 35).

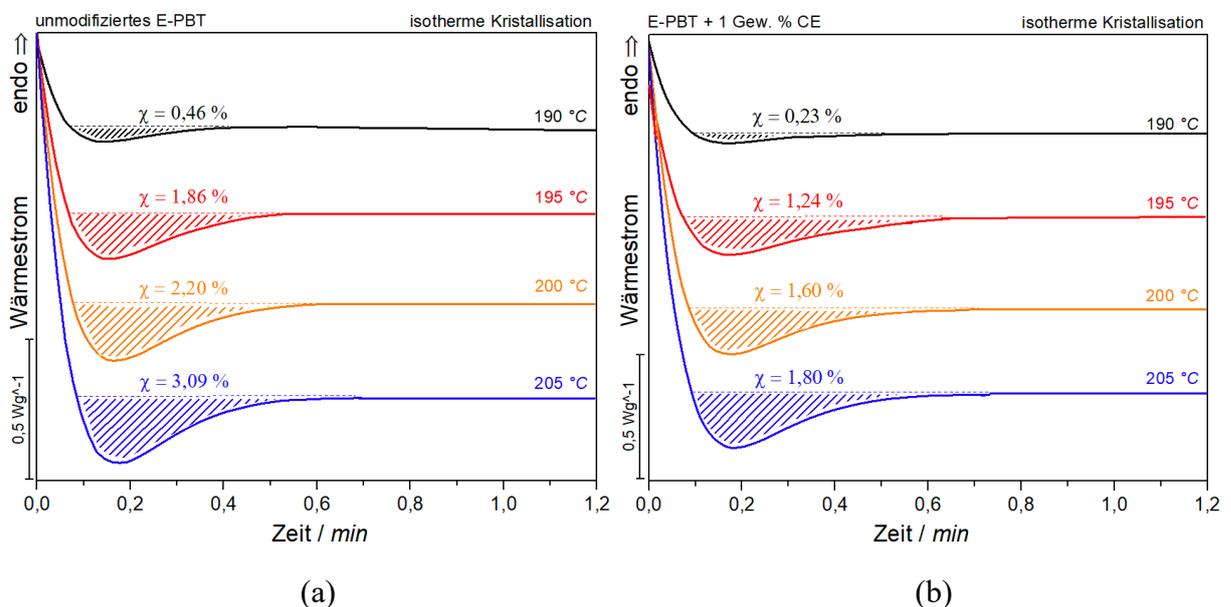


Abbildung 35. DSC-Thermogramme der *isothermen* Kalt-Kristallisation von (a) unmodifiziertem und (b) CE-modifiziertem E-PBT bei den Kristallisationstemperaturen T_K 190, 195, 200 und 205 °C.

Sowohl für die unmodifizierten als auch CE-modifizierten PBT-Partikel nimmt der Kristallisationsprozess mit steigender Kristallisationstemperatur T_K längere Zeit in Anspruch. Darüber hinaus kann eine ausgeprägtere Kristallisationsenthalpie mit steigender Kristallisationstemperatur T_K beobachtet werden. Wie auch in den vorangegangenen Untersuchungen ist der Kristallisationsprozess des CE-modifizierten E-PBT für alle betrachteten T_K weniger stark ausgeprägt und auch die erforderliche Zeit für eine vollständige Kristallisation dauert länger im Vergleich zum unmodifizierten E-PBT. Die Auftragung des Kristallisationsumsatzes X_t als Funktion der Zeit t für unmodifiziertes und CE-modifiziertes E-PBT für den *isothermen* Kalt-Kristallisationsprozess ist in Abbildung 36 für verschiedene Kristallisationstemperaturen T_K zu entnehmen.

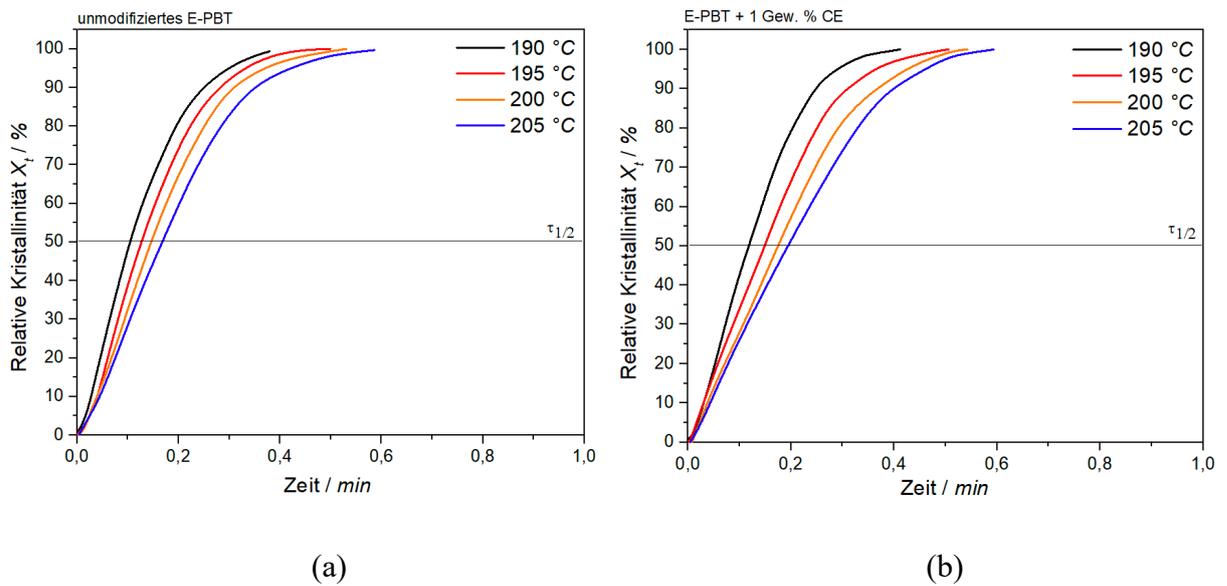


Abbildung 36. Umsatzkurven für den *isothermen* Kalt-Kristallisationsprozess bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen T_K für (a) unmodifiziertes und (b) CE-modifiziertes E-PBT.

Analog zum *isothermen* Heiß-Kristallisationsprozess, nimmt für den *isothermen* Kalt-Kristallisationsprozess die Kristallisationshalbwertszeit $\tau_{1/2}$ mit steigender Kristallisationstemperatur T_K zu. Auch für diesen Untersuchungsansatz ist erkennbar, dass die Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ für alle betrachteten Kristallisationstemperaturen T_K im Falle der verzweigten Struktur höher ausfallen als für das lineare PBT (Tabelle 8).

Tabelle 8. Kristallinität χ und Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ für die *isotherme* Kalt-Kristallisation von unmodifiziertem und CE-modifiziertem E-PBT für verschiedene Kristallisationstemperaturen T_K .

Unmodifiziertes E-PBT	$\chi / \%$	$\tau_{1/2} / \text{min}$
190 °C	0,46	0,10
195 °C	1,86	0,13
200 °C	2,20	0,15
205 °C	3,09	0,17
PBT + 1 Gew. % CE		
190 °C	0,23	0,12
195 °C	1,24	0,15
200 °C	1,60	0,18
205 °C	1,80	0,20

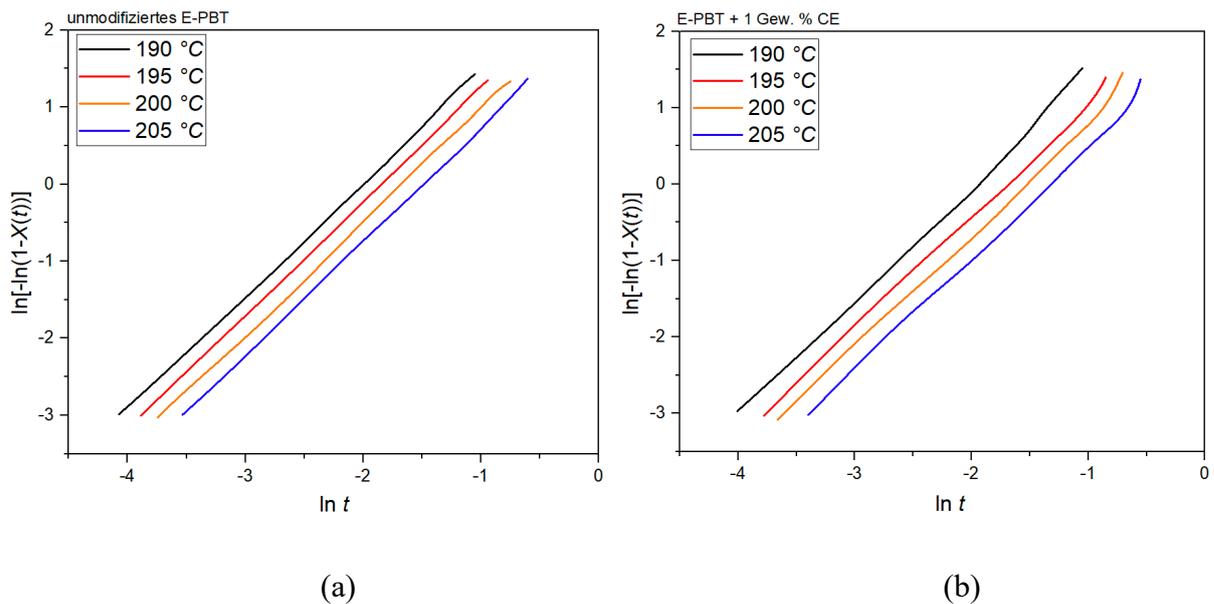


Abbildung 37. Avrami-Analyse der isothermen Kalt-Kristallisation von (a) unmodifiziertem und (b) CE-modifiziertem PBT für verschiedene Kristallisationstemperaturen T_K .

Aus der Avrami-Auflistung (Abbildung 37) der isothermen Kalt-Kristallisation gemäß Gleichung (33) ergeben sich sowohl für unmodifiziertes als auch für CE-modifiziertes E-PBT Avrami-Parameter im Bereich von $n \approx 1,4$, was auf eine heterogene Keimbildung und ein eindimensionales Kristallwachstum hindeutet. [196] Die hier aufgeführten isothermen Kalt-Kristallisationsmessungen wurden an PBT-Partikeln vorgenommen, die aufgrund ihrer thermischen Vorgeschichte (Partikelschaumextrusionsprozess) bereits vor den eigentlichen Messungen kristalline Eigenschaften (Abbildung 26 und Abbildung 27) aufwiesen. Die während der isothermen Behandlung (190-205 °C gemäß Abbildung 31) beobachteten Kaltkristallisationsphänomene zeigen dementsprechend einen sekundären Kristallisationsprozess (Abbildung 35). Wenn die PBT-Proben vollständig mit Sphärolithen gefüllt sind, kann diese Sekundärkristallisation als eine Anlagerung von Kettensegmenten an bereits bestehende Kristallwachstumsflächen, als eine Zunahme der Lamellendicke und als Perfektionierung der Kristallstruktur verstanden werden. [197–199] Allerdings liegen hier im Vergleich zur Primärkristallisation der isothermen Heiß-Kristallisation reduzierte Keimbildungs- und Wachstumsraten (Tabelle 9) vor, da die Kristalle auf bereits vorhandenen Kristalliten wachsen. Die Änderung des Avrami-Exponenten n von 3 (isotherme Heiß-Kristallisation) auf etwa 1,45 (isotherme Kalt-Kristallisation) deutet auf ein eindimensionales Kristallwachstum hin, welches auf die Beeinträchtigung des Kristallwachstums durch das Aufeinandertreffen von wachsenden Sphärolithen hindeutet. [40,41,197] Die Kristallisationsrate k des CE-modifizierten E-PBT ist bei allen betrachteten

Kristallisationstemperaturen T_K kleiner als die des unmodifizierten E-PBT. Dieses Verhalten lässt sich durch den bereits in den Kapiteln 5.1.1 und 5.1.2 erläuterten hinderlichen sterischen Effekt der vorhandenen Verzweigungen erklären.

Tabelle 9. Avrami-Exponenten der isothermen Kalt-Kristallisation von (a) unmodifiziertem und (b) CE-modifiziertem PBT für verschiedene Kristallisationstemperaturen T_K .

Unmodifiziertes E-PBT	n	K / min^{-n}
190 °C	1,45	17,46
195 °C	1,47	14,88
200 °C	1,47	12,06
205 °C	1,46	9,58
PBT + 1 Gew. % CE		
190 °C	1,42	14,73
195 °C	1,37	10,07
200 °C	1,42	8,25
205 °C	1,42	6,68

Aus den vorangegangenen Untersuchungen der Kristallisationskinetik lassen sich folgende Erkenntnisse für den Verschweißprozess von E-PBT ableiten: Die kinetischen Untersuchungen nach *Avrami* bestätigen die eingangs aus Abbildung 27 abgeleiteten Vermutungen. In dem Temperaturbereich (190-205°C), in dem der Dampfverschweißprozess durchgeführt wird, ist der Prozess der Nachkristallisation des unmodifizierten E-PBT schneller im Vergleich zum CE-modifizierten E-PBT und auch stärker ausgeprägt. Für den Verschweißprozess der CE-modifizierten PBT-Partikel lässt sich folgendes ableiten: Die spätere und vor allem schwächer ausgeprägte Kaltkristallisation (Abbildung 27) verlängert die Zeit, in der Polymerketten des CE-modifizierten Materials über die Partikelgrenzen hinweg diffundieren und gemeinsam verschlaufen können. Polymerketten des unmodifizierten E-PBT benachbarter Partikel hingegen werden in ihrer Diffusion über die gemeinsame Grenzfläche durch vorher eintretende Kristallisation eingeschränkt. Daraus folgt, dass für die Verschweißung von PBT-Partikeln eine angepasste Kristallisationskinetik notwendig ist. Im Umkehrschluss bedeutet dieses Erkenntnis, dass CE-modifizierte Partikel nur dann für den Verschweißprozess geeignet sind, wenn sie entweder in zeitlicher Folge im direkten Anschluss an den Partikelschaumextrusionsprozess verschweißt

werden oder wenn sie zwischen Herstellungsprozess und Verschweißprozess unterhalb T_g (Einfrieren der Kettenmobilität, um Kristallisationsvorgänge zu vermeiden) gelagert werden. Das unten dargestellte Untersuchungsergebnis (Abbildung 38) erläutert diesen Gedankengang.

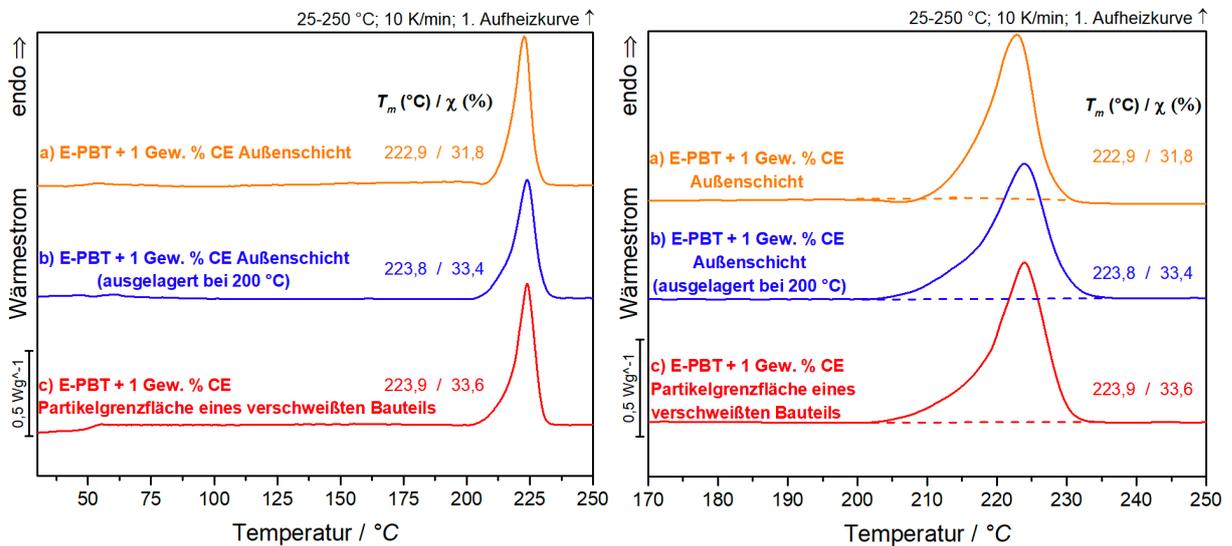


Abbildung 38. DSC-Analyse der a) CE-modifizierten PBT-Partikel (b) CE-modifizierten PBT-Partikel, die bei 200 °C im Ofen ausgelagert wurden, und (c) die Grenzfläche zwischen zwei Partikeln einer verschweißten Platte aus CE-modifizierten Partikeln.

Das DSC-Thermogramm zeigt jeweils die ersten Aufheizkurven von (a) CE-modifizierten PBT-Partikeln, die unmittelbar nach dem Herstellungsprozess hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften untersucht wurden, (b) CE-modifizierten PBT-Partikeln, die bei 200 °C im Ofen ausgelagert wurden und dann thermisch charakterisiert wurden und (c) die Grenzfläche zwischen zwei Partikeln einer verschweißten Platte aus thermisch unbehandelten CE-modifizierten Partikeln. Die DSC-Kurve (a) weist einen schwach ausgeprägten Kaltkristallisationspeak auf, einen Schmelzpeak bei 222,9 °C und eine gemessene Kristallinität von 31,8 %. Die bei 200 °C im Ofen ausgelagerten Partikel weisen in ihrer ersten Aufheizkurve (b) keinen Kaltkristallisationspeak mehr auf. Ihr Schmelzpeak liegt bei 223,8 °C und die gemessene Kristallinität beträgt 33,4 %. Die thermische Behandlung im Ofen leitete einen Nachkristallisationsprozess der Partikel ein. Folglich ist der Schmelzpunkt höher und auch die Gesamtkristallinität der unter isothermen Bedingungen behandelten Partikel stärker ausgeprägt.

Interessanterweise konnten diese Partikel in einem anschließenden Verschweißversuch nicht mehr zu einem Formteil konsolidiert werden. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass die Nachkristallisation die Mobilität der CE-modifizierten Polymerketten an der Oberfläche

derartig einschränkt, dass das Kettendiffusionspotenzial über die gemeinsame Partikelgrenzfläche unterdrückt ist und folglich eine Verschweißung zu einem Bauteil ausbleibt.

Die Aufheizkurve (c) zeigt die thermischen Eigenschaften einer verschweißten Platte (15 bar \cong 201 °C), bestehend aus CE-modifizierten PBT-Partikeln, die unmittelbar nach dem Partikelschaumprozess verschweißt wurden und dementsprechend vor dem Verschweißprozess die in Kurve (a) gezeigten thermischen Eigenschaften aufweisen. Es konnte ein Schmelzpunkt bei 223,9 °C und eine Kristallinität von 33,6 % gemessen werden. Dahingehend weisen die DSC-Kurven der verschweißten Platte und der bei 200 °C im Ofen ausgelagerten Partikel sehr ähnliche thermische Eigenschaften auf. Das in Abbildung 38 dargestellte DSC-Thermogramm zeigt somit die Entwicklung der Kurve (a) zu (b) und (c) unter dem Einfluss thermischer Behandlung.

Fazit:

Die vorangegangenen Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten liefern neue Einblicke in den Verschweißmechanismus von E-PBT. In der Außenschicht der Partikel konnte kein rein amorphes Verhalten nachgewiesen werden. Inwiefern der verbleibende amorphe Anteil an der Partikeloberfläche über Interdiffusions- und Verschlaufungsprozesse zur Bindung im Formteil beitragen kann, ist abhängig von der Kettenmobilität, die wiederum abhängig vom Kristallisationsverhalten der PBT-Kettenstruktur ist. Die chemische Modifikation mit einem CE setzt das Kristallisations- und auch das Kaltkristallisationsvermögen im Verschweiß-Temperaturbereich erheblich herab. Die spätere und vor allem schwächer ausgeprägte Kaltkristallisation verlängert die Zeit, in der Polymerketten der amorphen Phase des CE-modifizierten Materials über die Partikelgrenzen hinweg diffundieren und gemeinsam verschlaufen können. Polymerketten des unmodifizierten E-PBT benachbarter Partikel hingegen werden in ihrer Diffusion über die gemeinsame Grenzfläche durch vorher eintretende Nachkristallisation eingeschränkt.

5.1.4 Kokristallisationsphänomen in der Interdiffusionszone von PBT-Partikelschäumen

Aus Kapitel 5.1 ging hervor, dass die spätere und vor allem geringer ausgeprägte Kaltkristallisation (Abbildung 27) die Zeit verlängert, in der Polymerketten des CE-modifizierten Materials über die Partikelgrenzen hinweg diffundieren und gemeinsam verschlaufen können. Die Kaltkristallisation der CE-modifizierten PBT-Partikel setzt zwar im Vergleich zum unmodifizierten Material später ein und ermöglicht dadurch eine Verschweißung. Dennoch findet die Kaltkristallisation statt (Abbildung 27 und 35). Daher soll in den vorliegenden Untersuchungen überprüft werden, ob die verzögerte Kalt-Kristallisation eine Kokristallisation der zuvor in der gemeinsamen Partikelgrenzfläche verschlaufenen Polymerketten bewirken kann. Anders als bei EPP und ETPU würde die Kristallisation in der Grenzfläche nicht als Folge einer Rekristallisation einer abgekühlten Schmelze auftreten. Somit würden die Bindungskräfte der PBT-Partikel im verschweißten Bauteil nicht nur auf physikalischen Verschlaufungsnetzwerken, sondern auch auf Kristallisationsphänomenen in den Grenzflächen beruhen.

In den vorangegangenen Untersuchungen (Kapitel 5.1) wurde der Einfluss der *isothermen* Bedingungen (Bedampfungsphase) auf das Kristallisationsverhalten der Partikel untersucht (Abbildung 35 und 37). Aus den *Avrami*-Untersuchungen ging hervor, dass die beobachteten Kalt-Kristallisationsphänomene einen *sekundären Kristallisationsprozess* darstellen. *Avrami*-Parameter im Bereich von $n \approx 1,45$ konnten bestimmt werden, was auf eine heterogene Keimbildung und ein eindimensionales Kristallwachstum (Beeinträchtigung des Kristallwachstums durch das Aufeinandertreffen von wachsenden Sphärolithen) hindeutete. Es ist literaturbekannt, dass die *Sekundärkristallisation* als eine Anlagerung von Kettensegmenten an bereits bestehende Kristallwachstumsflächen bzw. auch als eine Zunahme der Lamellendicke verstanden werden kann. Sofern eine Kokristallisation in der Grenzfläche benachbarter Partikel stattfindet, ist für diese zunächst eine entsprechende Keimbildung und anschließende Anlagerung von Kettensegmenten an eine Wachstumsfront erforderlich.

Die makroskopischen *Avrami*-Betrachtungen liefern allerdings keine Informationen über die thermodynamische Triebkraft für die Bildung sekundärer Keime auf einer glatten Wachstumsfläche oder die kinetisch kontrollierte Anlagerung nachfolgender Kettensegmente entlang einer lateral wachsenden Front bei den betrachteten Verschweißtemperaturen. In diesem Zusammenhang sollen in diesem Kapitel detailliertere Hinweise bzgl. des *sekundären Kristallwachstums-*

prozess für die CE-modifizierte Partikel mittels der in Kapitel 2.1.2 erläuterten Wachstumsregime nach *Hoffman* und *Lauritzen* erfasst werden.

Die in Gleichung (9) beschriebene Wachstumsrate G , eine Exponentialfunktion der Aktivierungsenergie für die Kettendiffusion und der thermodynamischen Energiebarriere für die Keimbildung, ist umgekehrt proportional zur Kristallisationshalbwertszeit $\tau_{1/2}$ [38]:

$$\left(\frac{1}{\tau_{1/2}}\right) = \left(\frac{1}{\tau_{1/2}}\right)_0 \exp\left[\frac{-U^*}{R(T_K - T_\infty)}\right] \exp\left[\frac{-K_g}{T_K \Delta T f}\right] \quad (35)$$

$$\ln\left(\frac{1}{\tau_{1/2}}\right) + \frac{U^*}{R(T_K - T_\infty)} = \ln\left(\frac{1}{\tau_{1/2}}\right)_0 - \frac{K_g}{T_K \Delta T f} \quad (36)$$

Zur Bestimmung der Wachstumsregime wird Gleichung (36) herangezogen. Einige der in Gleichung (36) benötigten Größen wurden bereits mittels der *Avrami*-Untersuchungen für die CE-modifizierte Partikel in Kapitel 5.1.3 herausgearbeitet. Die im Korrekturfaktor $f = 2T_K/(T_m^0 + T_K)$ enthaltene Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 kann über die sog. *Hoffman-Weeks*-Auftragung erhalten werden (Abbildung 39). [200]

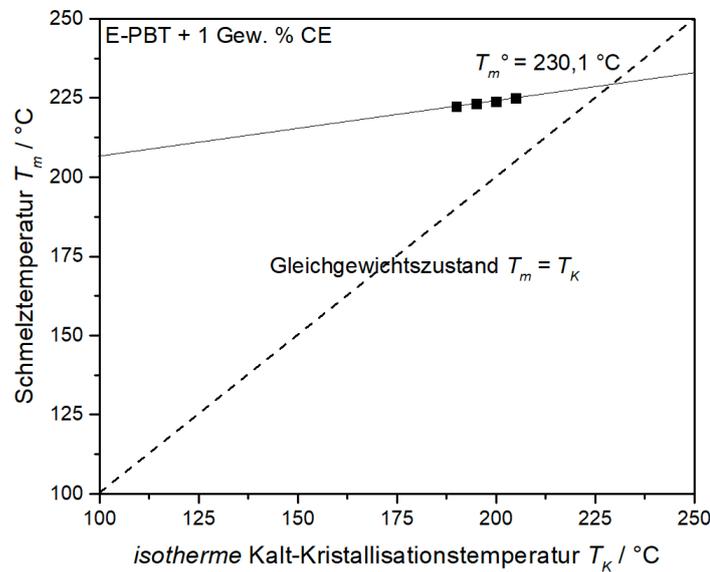


Abbildung 39. Bestimmung der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 nach *Hoffman* und *Weeks*.

Um T_m^0 zu bestimmen, wird die Schmelztemperatur T_m , welche nach dem *isothermen* Kalt-Kristallisationsschritt gemessen wurde, über der Isothermtemperatur T_K aufgetragen. Der Schnittpunkt der resultierenden Gerade T_m mit der Gerade von $T_m = T_K$ liefert T_m^0 . Tabelle 10 fasst die

zur Bestimmung der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 und des Kristallwachstumsregimes der CE-modifizierten Partikel notwendigen Größen zusammen. Der *Hoffman-Weeks*-Auftragung zufolge beträgt die Gleichgewichtsschmelztemperatur 230,1 °C. Der ermittelte Wert stimmt mit anderen in der Literatur veröffentlichten Werten überein. [35,201,202]

Tabelle 10. Avrami-Parameter der isothermen Kalt-Kristallisation der CE-modifizierten PBT-Partikel zur Bestimmung der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 und des Wachstumsregimes nach den Kristallisationstheorien von *Hoffman* und *Lauritzen*.

	$T_K / ^\circ\text{C}$	n	k/min^{-n}	$\tau_{1/2}/\text{min}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$U^* / \text{J/mol}$
	190	1,42	14,73	0,12	222,3	6276
E-PBT +	195	1,37	10,07	0,15	223,2	6276
1 Gew. % CE	200	1,42	8,25	0,18	223,8	6276
	205	1,42	6,68	0,20	225,0	6276

Wird gemäß Gleichung (36) $\ln\left(\frac{1}{\tau_{1/2}}\right) + \frac{U^*}{R(T_K - T_\infty)}$ gegen $\frac{1}{T_K \Delta T f}$ aufgetragen, wird eine Gerade mit der Steigung $-K_g$ erhalten (Abbildung 40).

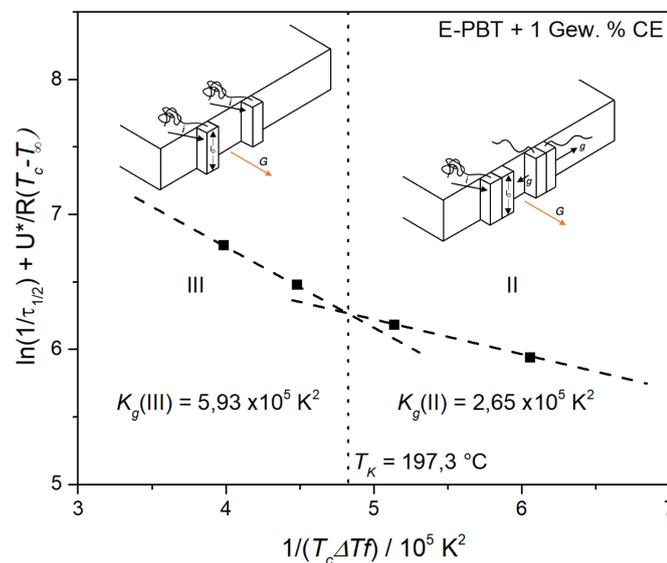


Abbildung 40. Untersuchung des Wachstumsregimes für die isotherme Kalt-Kristallisation von CE-modifizierten PBT-Partikeln nach den Kristallisationstheorien von *Hoffman* und *Lauritzen*.

Die Änderung der Steigung in Abbildung 40 deutet auf eine Änderung des Kristallisationsregimes hin. Die Beziehung $K_g(\text{III}) = K_g(\text{I}) = 2 K_g(\text{II})$ [46] ergibt ein theoretisches Steigungsverhältnis von $K_g(\text{III})/K_g(\text{II}) = 2$. Das Steigungsverhältnis für den in Abbildung 40 betrachteten Fall beträgt 2,3, was auf einen Kristallisationsübergang vom Regime III zu II bei 197,3 °C hinweist. Die ermittelte Regimeübergangstemperatur stimmt mit früheren in der Literatur veröffentlichten Werten überein. [203] Bei Kristallisationstemperaturen T_K von 190 und 195 °C wird die Bildung mehrerer Keime auf der Wachstumsoberfläche thermodynamisch begünstigt, was sich in einer höheren Keimbildungsrate äußert. Im Vergleich dazu ist die laterale Wachstumsrate aufgrund der temperaturbedingt geringen Kettenmobilität herabgesetzt.

Bei höheren Kristallisationstemperaturen T_K von 200 °C und 205 °C ist die Rate der Bildung neuer Keime im Vergleich zur Kristallisation bei niedrigeren Temperaturen geringer. Gleichzeitig wird jedoch der Einbau von Kettensegmenten in wachsende Kristalle erleichtert, da die Kettenmobilität bei höheren Temperaturen zunimmt. Den *Avrami*-Untersuchungen zufolge verläuft der Kristallisationsprozess bei 190 und 195 °C schneller (k -Werte in Tabelle 10) als bei 200 und 205 °C. Aus den gewonnenen Erkenntnissen der *Hoffman-Lauritzen*-Untersuchungen scheint demnach bei den betrachteten Kristallisationstemperaturen die thermodynamische Triebkraft für den Keimbildungsprozess einen größeren Einfluss auf die Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit einzunehmen als die temperaturabhängige laterale Wachstumsrate.

Die Sekundärkristallisation wird in der Literatur ebenfalls mit dem Phänomen einer Lamellenverdickung assoziiert. Zur Überprüfung, ob während der *isothermen* Kalt-Kristallisation für die verschweißbaren CE-modifizierten PBT-Partikel ein Lamellenverdickungsphänomen auftritt, wurden die in Abbildung 38 aufgenommenen DSC-Thermogramme herangezogen. Wie in Kapitel 2.1.2 bereits dargestellt wurde, ist die Lamellendicke l_D eine Funktion der Kristallisationstemperatur. Mit steigender Kristallisationstemperatur werden gemäß der *Gibbs-Thomson*-Gleichung größere Lamellendicken induziert. Dementsprechend schmelzen in der ersten Aufheizkurve einer getemperten Probe zunächst Lamellen mit kleinerer Dicke und zuletzt die Lamellen mit der größten Dicke. Der Schmelzbereich einer DSC-Kurve stellt dahingehend eine Verteilungsfunktion der Lamellendicke dar. Mithilfe von Gleichung (12) (Kapitel 2.1.2) wurden die in Abbildung 38 diskutierten Materialien, die bei 200 °C im Ofen ausgelagert wurden und die Grenzfläche zwischen zwei Partikeln einer verschweißten Platte aus CE-modifizierten Partikeln hinsichtlich ihrer Lamellendickenverteilung untersucht. Tabelle 11 fasst die verwendeten physikalischen Parameter der *Gibbs-Thomson*-Gleichung zur Bestimmung der Lamellendicke

l_D zusammen. Die berechneten Lamellendickenverteilungen sind in Abbildung 41 dargestellt.

Tabelle 11. Auflistung der physikalischen Parameter zur Berechnung der Lamellendickenverteilung nach der Gibbs-Thomson-Gleichung.

Physikalischer Parameter	Wert
Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0	230,1 °C
Freie Oberflächenenergie der kristallinen Lamelle σ_E	$34 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ [204]
Schmelzenthalpie $\Delta H_{m, 100\%}$ eines 100 % kristallinen PBT-Materials	140 J/g

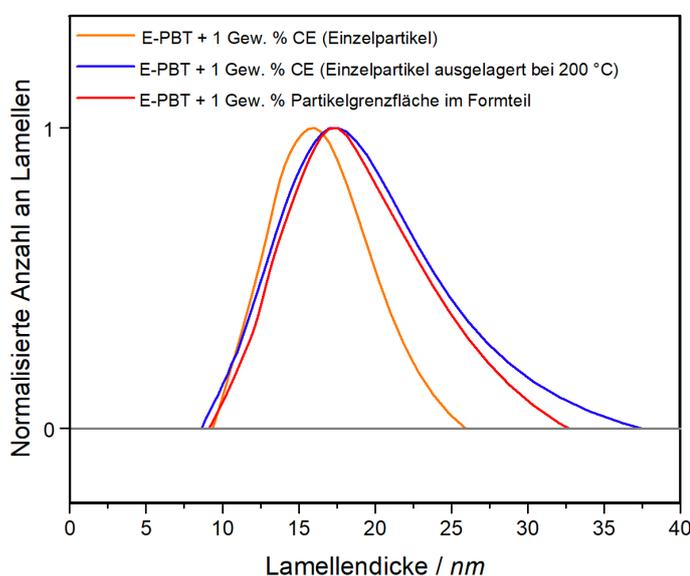


Abbildung 41. Berechnete Lamellendickenverteilung nach der Gibbs-Thomson-Gleichung.

Wie bereits in Kapitel 2.1.2 erläutert, bildet sich während des Kristallisationsprozesses nach kinetischen Überlegungen die Lamellendicke aus, bei der der Kristall mit der höchsten Geschwindigkeit wachsen kann. Wenn das laterale Wachstum eines lamellaren Polymerkristalls kinetisch gegenüber einer Lamellenverdickung bevorzugt wird, entstehen thermodynamisch metastabile Kristallite mit hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnissen. In Abbildung 41 sind die berechneten Lamellendickenverteilung aufgetragen. Die CE-modifizierten PBT-Partikel (b), die bei 200 °C im Ofen ausgelagert wurden und auch die verschweißten Partikel im Formteil (c) weisen eine breite Verteilung auf. Vor allem weisen sie im Vergleich zu den thermisch unbehandelten Einzelpartikeln (a) Fraktionen von sehr dicken Lamellen auf. Während der Sekundärkristallisation (ausgelöst durch die thermische Behandlung bei 200 °C) ist die beobach-

tete Lamellenverdickung auf das Bestreben zurückführen, die Oberfläche und damit die Oberflächenenergie des Kristalls zu minimieren. Dass die thermische Behandlung bei 200 °C eine Lamellenverdickung hervorruft, lässt sich auch deutlich in den in Abbildung 42 dargestellten REM-Aufnahmen der Partikeloberflächen von den thermisch unbehandelten CE-modifizierten Einzelpartikeln (a) und CE-modifizierten PBT-Partikeln, die bei 200 °C im Ofen ausgelagert wurden (b), erkennen.

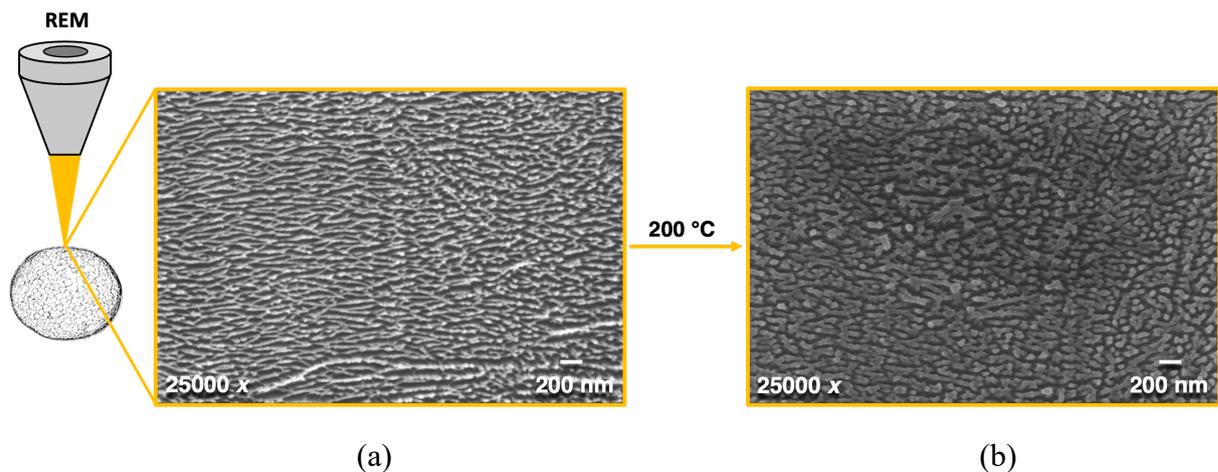


Abbildung 42. REM-Aufnahmen der sauerstoffplasmageätzten Partikeloberflächen der (a) thermisch unbehandelten CE-modifizierten Einzelpartikel und (b) bei 200 °C im Ofen ausgelagerten CE-modifizierten PBT-Partikel.

Beide Partikelsorten wurden vor der mikroskopischen Untersuchung zehn Minuten lang bei 0,2 mbar sauerstoffplasmageätzt. Das selektive Ätzen von teilkristallinen Polymeren ist eine etablierte Methode zur Entfernung der weniger widerstandsfähigen amorphen Phase, die in der Literatur auch bereits an Partikelschäumen angewendet wurde. [172] Somit werden die kristallinen Bereiche in REM-Aufnahmen deutlicher erkennbar. Aus den kinetischen Betrachtungen in Kapitel 5.1.1 ging bereits hervor, dass bedingt durch die hohen Abkühlraten während des UWG-Prozesses bevorzugt, ein ein- bzw. zweidimensionales Kristallwachstum in den Partikelschäumen vorliegt. Die Vermutung, dass die Ausbildung einer parallelen Anordnung der Lamellen und dementsprechend gerichteten gegenüber einer sphärolithischen Überstruktur verursacht wird, kann mit Hilfe von Abbildung 42 bekräftigt werden.

Um tiefere Einblicke bzgl. der Verschweißbindung in E-PBT-Formteilen zu erhalten, müssen die bereits herausgearbeiteten Erkenntnisse auf die Kristallisationsvorgänge in der Grenzfläche zweier sich berührender Partikel angewendet werden. In diesem Fall ist es interessant, ob während des Schweißens (unterhalb von T_m , während der Kalt-Kristallisation) die bei dieser

Temperatur beweglichen, oberflächennahen, amorphen Bereiche sich berührender Partikel über deren gemeinsame Grenzfläche diffundieren und anschließend kokristallisieren können. Ein solches Phänomen ist in Abbildung 43a-d zu erkennen.

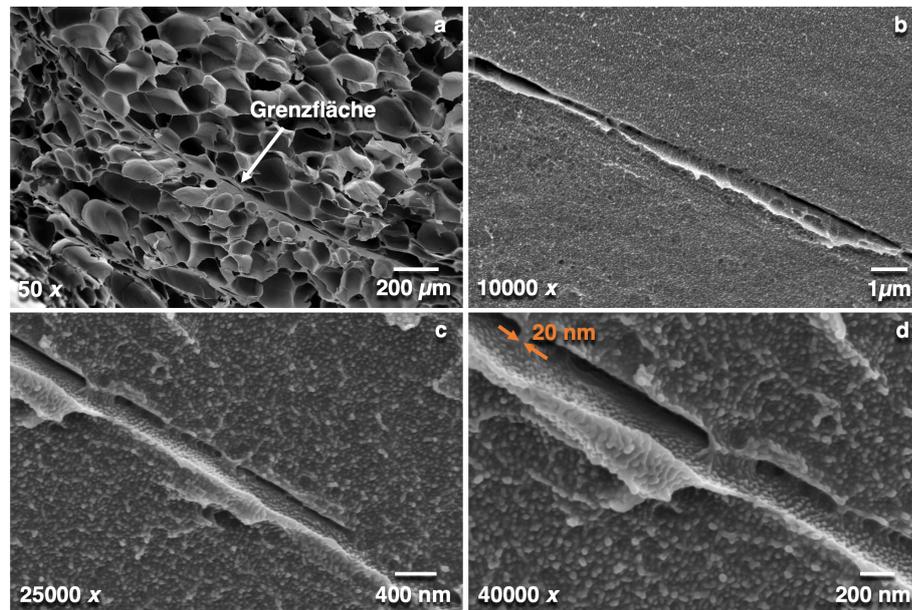


Abbildung 43. REM-Aufnahmen einer sauerstoffplasmageätzten Partikelgrenzfläche in einem CE-modifizierten verschweißten Formteil.

Die Abbildung zeigt REM-Aufnahmen der Grenzfläche von verschweißten Partikeloberflächen mit zunehmender Vergrößerung. Entlang der Grenzfläche sind Lamellen zu erkennen, die mit einer Dicke von etwa 20 nm in die beiden sich verbindenden Partikel eingearbeitet sind. Diese Lamellendicke entspricht in etwa der mittleren Lamellendicke, die mittels der *Gibbs-Thomson*-Gleichung (Abbildung 41) für die b) bei 200 °C thermisch behandelten Einzelpartikel und c) verschweißten Partikel berechnet werden konnte. Das Phänomen der Kokristallisation bei PBT-Partikeln, wie es in Abbildung 43 dargestellt ist, könnte durch zwei Prozesse verursacht werden. Entweder durch den Einbau von Makromolekülen des benachbarten Partikel-Partners (Partikel B) in seine eigenen Kristallite (Partikel A) (Abbildung 44a) oder durch die Rückfaltung seiner eigenen Makromoleküle (Partikel A) in seine eigenen Kristallite (Partikel A) nach der Verschlaufung mit Makromolekülen des benachbarten Partikel-Partners (Partikel B) (Abbildung 44b).

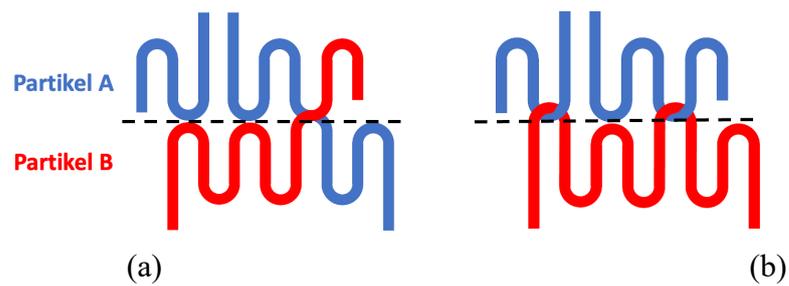


Abbildung 44. Schematische Darstellung des Kokristallisationsphänomens.

Fazit:

Die Polymerketten des verbleibenden amorphen Anteils im CE-modifizierten Material sind in der Grenzfläche benachbarter Partikel zu Diffusions- und Verschlaufungsprozessen über die gemeinsamen Partikelgrenzen hinweg befähigt. Die verzögert einsetzende Kalt-Kristallisation im CE-modifizierten Material kann anschließend eine Kokristallisation der über die gemeinsame Grenzfläche diffundierten Polymerketten bewirken. Somit sind die Bindungskräfte im verschweißten Formteil nicht nur auf physikalischen Verschlaufungsnetzwerke, sondern auch auf Kristallisationsphänomene in den Grenzflächen zurückzuführen.

5.2 Einfluss der Verarbeitungstemperatur in der Unterwassergranulierungseinheit (UWG) auf die Verschweißqualität von PBT-Partikelschäumen

In Kapitel 5.1 konnten detaillierte Einblicke in den Verschweißmechanismus von E-PBT herausgearbeitet werden. Die wesentlichen Erkenntnisse sind, dass die spätere und vor allem geringer ausgeprägte Kaltkristallisation die Zeit verlängert, in der Polymerketten des CE-modifizierten Materials über die Partikelgrenzen hinweg diffundieren und gemeinsam verschlaufen können. Eine verzögert einsetzende Kalt-Kristallisation ermöglicht zudem eine Kokristallisation in der gemeinsamen Grenzfläche. Folglich erfordert die Verschweißung von PBT-Partikeln eine angepasste Kristallisationskinetik. Aufbauend auf den vorangegangenen Untersuchungen befasst sich Kapitel 5.2 mit der zentralen Frage, inwiefern das Kristallisationsverhalten und dahingehend das Verschweißverhalten von E-PBT durch den Partikelschaumprozess beeinflusst werden kann. Während des UWG-Prozesses tritt die expandierende PBT-Schmelze (220 °C Schmelzetemperatur) in Kontakt mit dem viel kälteren Wasser, sodass die expandierenden Partikel sehr hohen Abkühlraten ausgesetzt sind. Die Wassertemperatur soll nun variiert werden, um das Abkühlverhalten der entstehenden Partikel zu beeinflussen. Dabei ist interessant, ob die Variation der UWG-Wassertemperatur einen messbaren Einfluss auf die thermischen Eigenschaften an der Partikeloberfläche nehmen kann und inwiefern diese Veränderung Auswirkungen auf das Verschweißverhalten der PBT-Partikel hat. Um ausschließlich den UWG-Einfluss herauszuarbeiten, werden im vorliegenden Kapitel alle weiteren einzustellenden Parameter während der Partikelschaumextrusion konstant gehalten und eine konstante Materialrezeptur (PBT 1300 + 1 Gew. % CE) verwendet.

5.2.1 Optische Erscheinung und Zellmorphologie der Schaumpartikel

Die Wassertemperatur in der UWG wurde zwischen 50 und 90 °C variiert. Für Wassertemperaturen zwischen 50 und 80 °C ließen sich kontinuierlich Partikel herstellen. Bei einer Wassertemperatur von 90 °C wurde der Prozess instabil, so dass nur wenige Partikel hergestellt werden konnten. Zurückzuführen ist die instabile Prozessführung auf die Tatsache, dass das 90 °C heiße Wasser leicht sieden kann, wenn es mit der heißen expandierenden Polymerschmelze in Kontakt tritt. Dadurch wird die stabilisierende Wirkung der entstehenden Schaumstruktur drastisch verschlechtert. Abbildung 45 zeigt, dass die Schäume im Temperaturbereich von 50 bis 80 °C keine visuell erkennbaren Unterschiede aufweisen. Weder die Form noch die Größe und die

Farbe werden durch die Veränderung der Wassertemperatur zwischen 50 und 80 °C beeinflusst. Dagegen sind die Partikel bei 90 °C deutlich kleiner, was sich auch in einer deutlich höheren Dichte widerspiegelt.



Abbildung 45. Optisches Erscheinungsbild der Partikelschäume, die bei unterschiedlichen UWG-Wassertemperaturen hergestellt wurden.

Die Dichten und Zelldichten der hergestellten Partikelschäume sind in Abbildung 46 als Funktion der Wassertemperatur grafisch dargestellt. Die in Abbildung 47 dargestellten REM-Aufnahmen der Zellmorphologien wurden zur Auswertung der Zelldichten herangezogen.

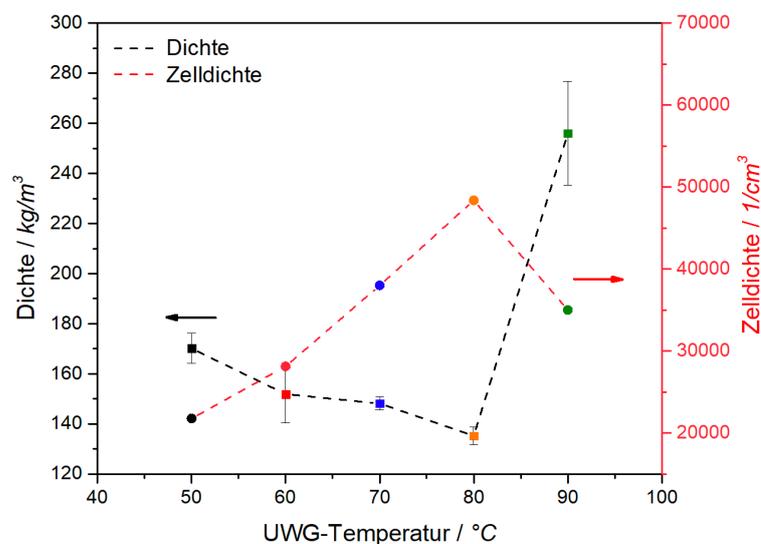


Abbildung 46. Auftragung der Schaumdichte und Zelldichte als Funktion der UWG-Wassertemperatur.

Die niedrigste Dichte wird bei einer Wassertemperatur von 80 °C erreicht ($135 \pm 4 \text{ kg/m}^3$). Mit abnehmender Wassertemperatur ist ein leichter Anstieg der Dichte zu beobachten (50 °C; ($170 \pm 6 \text{ kg/m}^3$), 60 °C ($152 \pm 11 \text{ kg/m}^3$) und 70 °C ($148 \pm 3 \text{ kg/m}^3$)). Die instabile Prozessführung bei 90 °C resultiert in einem starken Dichteanstieg ($256 \pm 21 \text{ kg/m}^3$). Zurückzuführen sind diese Beobachtungen auf zwei Gründe. Höhere Wassertemperaturen gehen mit einer geringeren Abkühlrate einher. Infolgedessen bleiben die expandierenden Partikel bei höheren Wasser-

temperaturen länger in einem Viskositätsbereich, der das Zellwachstum ermöglicht. Der Expansionswiderstand ist hingegen bei niedrigeren Temperaturen (hoher Viskositätsbereich) größer und verhindert eine weitere Ausdehnung der treibmittelbeladenen Schmelze. Außerdem konnte in Kapitel 5.1.1 bereits gezeigt werden, dass die Kettenmobilität mit steigender Abkühlrate durch einsetzende Kristallisation deutlich früher eingeschränkt wird. Folglich wird auch der Expansionsprozess mit zunehmender Abkühlrate früher eingeschränkt. Mit steigender Wassertemperatur nimmt die Dichte entsprechend bis 80 °C ab. Die instabile Prozessführung bei einer Temperatur von 90 °C geht mit einer schwächer stabilisierenden Wirkung der entstehenden Schaumstruktur einher, sodass Phänomene wie Zellkoaleszenz und Zellkollaps häufiger auftreten (Abbildung 47).

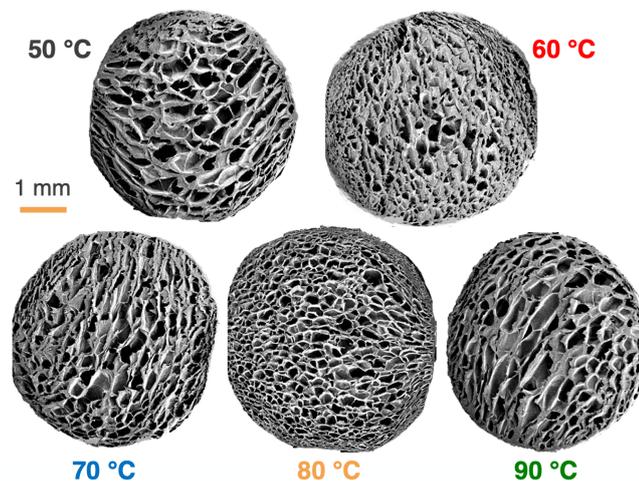


Abbildung 47. Schaummorphologien der Partikelschäume, die bei unterschiedlichen UWG-Wassertemperaturen hergestellt wurden.

Die Zelldichte nimmt von 50 bis 80 °C kontinuierlich zu. Die größte Zelldichte besitzen die Partikel, die bei einer UWG-Wassertemperatur von 80 °C prozessiert wurden ($48 \cdot 10^3$ Zellen/cm³). Die Partikel, die bei einer Wassertemperatur von 50 °C hergestellt wurden, zeigen einige große, längliche Zellen, während zunehmend einheitlich runde Zellen bei einer Wassertemperatur von 80 °C erkennbar sind.

Es ist davon auszugehen, dass bei einer Wassertemperatur von 50 °C (unterhalb T_g von PBT) eine vermehrte Zellruptur auftritt. Die Bildung einer homogenen Zellmorphologie erfordert eine entsprechende Dehnbarkeit der Zellwände während des Expansionsprozesses. Diese ist bei 50 °C nicht gegeben. Wie bereits erläutert, wird die Kettenmobilität mit steigender Abkühlrate durch einsetzende Kristallisation deutlich früher eingeschränkt, außerdem schränkt eine

niedrige Temperatur (gleichbedeutend mit einem höheren Viskositätsniveau) den Expansionsprozess ein. Folglich reißen Zellwände zunehmend unter dem Einfluss des Zellgasinnendrucks. Die Annahme, dass die Zellwände als Folge einer reduzierten Dehnbarkeit bei 50 °C zunehmend reißen, korreliert auch mit dem festgestellten erhöhten Offenzelligkeitsgrad (Kapitel 5.2.2). Bis zu einer Wassertemperatur von 80 °C nimmt die Dehnbarkeit kontinuierlich zu, so dass ein stabileres Zellwachstum resultiert. Für 90 °C ($35 \cdot 10^3$ Zellen/cm³) liegt die Zelldichte außerhalb des Trends. Bei dieser Temperatur kühlt der Kern der Partikel, verglichen mit Partikeln, die bei niedrigeren UWG-Wassertemperaturen hergestellt wurden, am langsamsten ab. Entsprechend verbleibt der Kern länger in einem geringeren Viskositätszustand, der wenig stabilisierend auf die generierte Zellstruktur wirkt. Die bei 90 °C aufgeschäumten Partikel zeigen daher aufgrund vermehrter Zellkoaleszenz viele große, längliche Zellen.

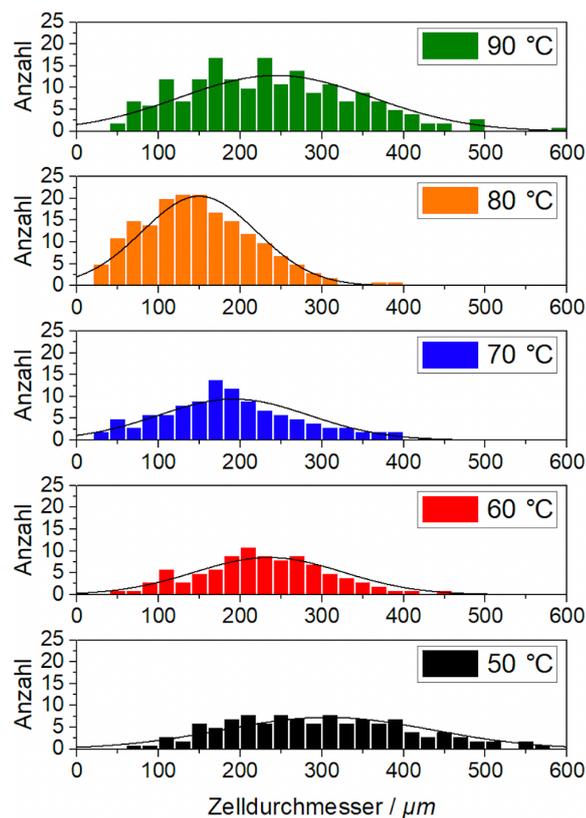


Abbildung 48. Zellgrößenverteilung der Partikelschäume, die bei unterschiedlichen UWG-Wassertemperaturen hergestellt wurden.

Für eine genauere Beurteilung können die in Abbildung 48 dargestellten Histogramme der Zellgrößenverteilungen herangezogen werden. Die Zellgrößenverteilungen werden mit zunehmender Wassertemperatur bis zu 80 °C enger, außerdem verschiebt sich ihr Maximum zu kleineren Zelldurchmessern hin. Das stabilste Zellwachstum – im Sinne einer homogenen Zellgrößen-

verteilung – findet bei einer Wassertemperatur von 80 °C statt. Die Tatsache, dass die Zellgrößen mit steigender Wassertemperatur kleiner werden (Abbildung 47 und 48), ist auf eine Beeinträchtigung des Wachstums durch das Aufeinandertreffen einer zunehmenden Anzahl von stabilen, wachsenden Zellen zurückzuführen. [205] Wie bereits erwähnt, verstärkt die geringere Viskosität bei 90 °C Phänomene wie Zellkoaleszenz und Zellkollaps, sodass die Zellgrößenverteilung breiter wird.

Die gewonnenen Erkenntnisse bzgl. der unterschiedlichen Zellmorphologiephänomene sind in Abbildung 49 schematisch dargestellt.

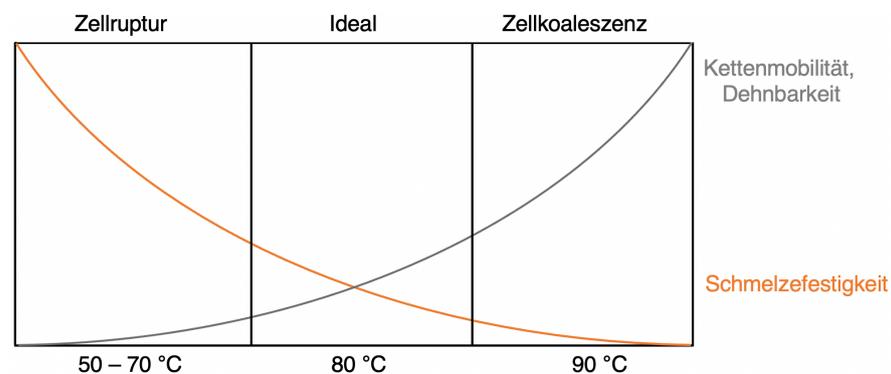


Abbildung 49. Schematisches Schaubild zur Erläuterung der unterschiedlichen Morphologiephänomene in Abhängigkeit von der UWG-Wassertemperatur.

5.2.2 Offenzelligkeit

Um den Einfluss der Wassertemperatur auf die Stabilität der gebildeten Zellen zu untersuchen, können Offenzelligkeitsmessungen herangezogen werden. Abbildung 50 zeigt, dass die Dichte und der Offenzelligkeitsgrad dem gleichen Trend als Funktion der Temperatur folgen. Der Offenzelligkeitsgrad nimmt mit sinkender Dichte ab. Diese Korrelation ist bereits literaturbekannt. [206] Sobald die Zellwände während des Expansionsprozesses reißen, entweicht Zellgas, was zu einem erheblichen Gas- und Druckverlust innerhalb der Zelle führt und entsprechend den Wachstumsprozess stark einschränkt. Dieses Phänomen ist bei einer Wassertemperatur von 50 °C am stärksten ausgeprägt. Hier liegt in PBT eine eingeschränkte Kettenmobilität vor, zum einen viskositätsbedingt aufgrund der niedrigen Temperatur, zum anderen durch die früher einsetzende Kristallisation bei hohen Abkühlraten. Im Zuge dessen können innere Spannungen (ausgelöst durch den Zellgasinnendruck während der Expansion) weniger gut abgebaut werden können und Zellwände reißen vermehrt. Oberhalb T_g liegt eine höhere Kettenbeweg-

lichkeit vor, sodass ein Druckabbau durch Verformung (Expansion) stattfinden kann. Bis zu einer Wassertemperatur von 80 °C wird das Material dehnfähiger, Zellwände reißen entsprechend weniger und der Offenzelligkeitsgrad sinkt. Bei 90 °C wird die Schmelzefestigkeit der expandierenden Schmelze derartig gering, dass Effekte wie Zellkoaleszenz und Zellkollaps vermehrt auftreten und der Offenzelligkeitsgrad ansteigt.

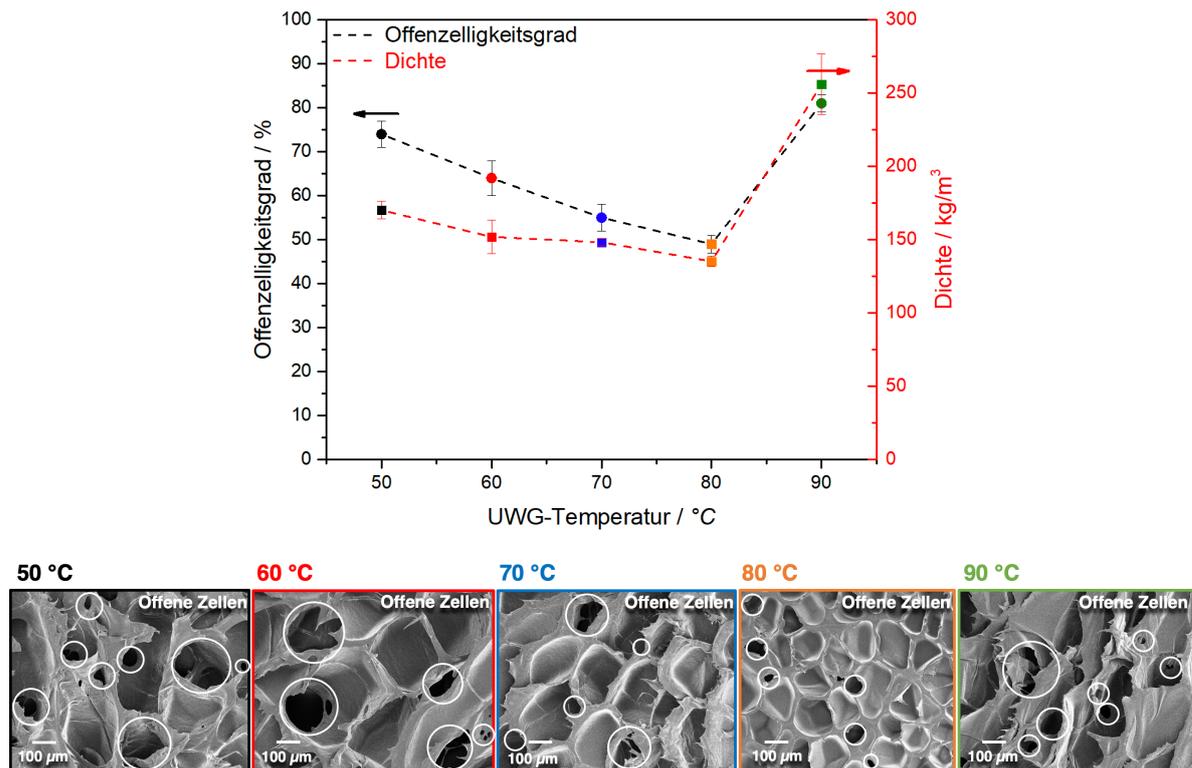


Abbildung 50. Offenzelligkeitsgrad als Funktion der UWG-Wassertemperatur.

5.2.3 Thermische Eigenschaften der Partikelschäume

Wie den vorangegangenen Kapiteln zu entnehmen ist, wird den Kristallisationseffekten auf der Partikeloberfläche ein entscheidender Anteil für den Verschweißprozess beigemessen. Berücksichtigt werden in diesem Kapitel die kristallinen Eigenschaften der äußeren Schichten, da die Verschweißung über die Grenzflächen benachbarter Partikel realisiert wird. Abbildung 51 zeigt die ersten Aufheizkurven der Partikelschäume, die bei unterschiedlichen Wassertemperaturen verarbeitet wurden, betrachtet. Die relevanten Kennwerte der thermischen Charakterisierung sind in Tabelle 12 tabellarisch zusammengefasst.

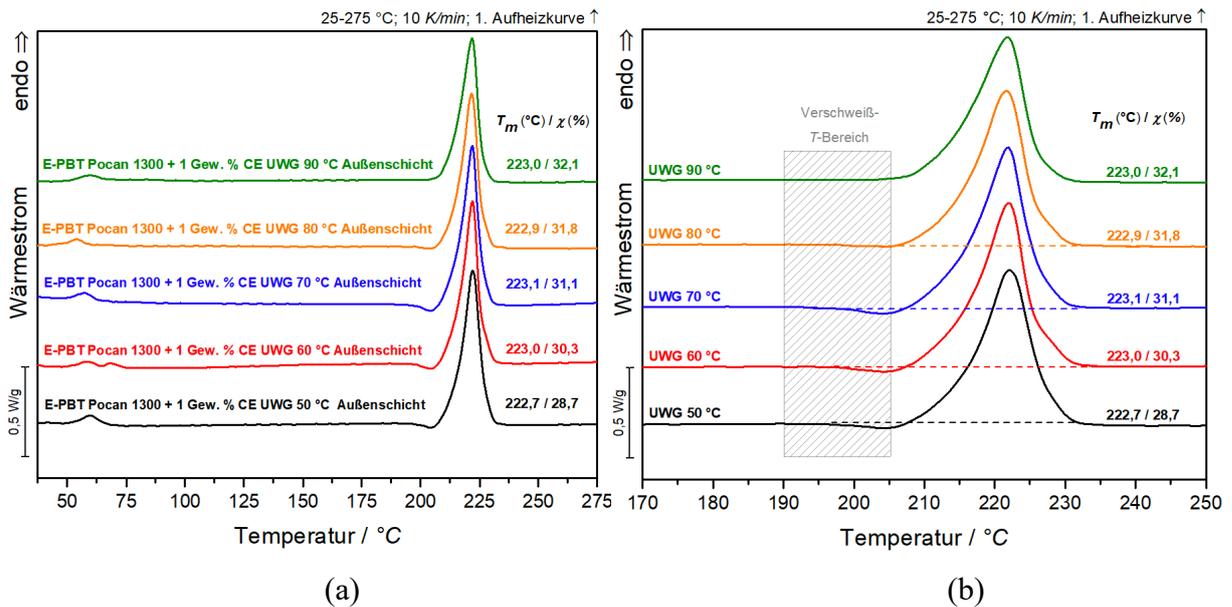


Abbildung 51. DSC-Thermogramme der Partikelschäume, die bei unterschiedlichen UWG-Wassertemperaturen hergestellt wurden.

Tabelle 12. Auflistung der thermischen Kennwerte der Partikelschäume, die bei unterschiedlichen UWG-Wassertemperaturen hergestellt wurden.

UWG-T / °C	ΔH_s / J/g	χ / %	T_m / °C
50	40,1	28,7	222,7
60	42,2	30,3	223,0
70	43,5	31,1	223,1
80	44,5	31,8	222,9
90	44,9	32,1	223,0

Die Schmelzpunkte T_m der einzelnen Partikel sind sehr ähnlich (~ 223 °C) und lassen keinen Trend erkennen. Die Kristallinität χ nimmt mit abnehmender Wassertemperatur leicht ab. Diese Beobachtungen lassen sich auf zwei Phänomene zurückführen: Mit steigender Wassertemperatur nimmt die Dichte der Partikel bis 80 °C ab. Die höheren Expansionsverhältnisse gehen mit einer stärkeren Orientierung der Polymerketten einher, d. h. der Anteil der dehnungsinduzierten Kristallisation nimmt zu. Außerdem konnte bereits in Kapitel 5.1.1 gezeigt werden, dass der Kristallisationsvorgang mit zunehmender Abkühlrate weniger stark ausgeprägt ist. Mit abnehmender Wassertemperatur wird die Kettenbeweglichkeit schneller eingeschränkt und damit verbunden auch das Kristallwachstum. Dass der Kristallisationsprozess durch den schnellen Abkühlvorgang in der UWG nicht vollständig ist, zeigt das Auftreten eines Kalt-Kristalli-

sationspeaks in der ersten Heizkurve. Je niedriger die Wassertemperatur in der UWG ist bzw. je schneller die Kettenbeweglichkeit eingefroren wurde, desto ausgeprägter erscheinen die Kalt-Kristallisationspeaks in der ersten Aufheizkurve. Hierbei ist vor allem erwähnenswert, dass die Kalt-Kristallisation im Temperaturbereich des Verschweißprozesses auftritt.

5.2.4 Thermomechanische und dynamisch-mechanische Thermo-Analyse

Das Ausdehnungs- und Schrumpfverhalten unter Tempereinfluss sind reversible Mechanismen von Polymermaterialien. Darüber hinaus können Polymere eingefrorene Spannungen aufweisen, die unter Erwärmung zu irreversiblen Spannungsrelaxationen führen. [207] Während des Partikelschaumprozesses bewirkt der CO_2 -Gasinnendruck der Schaumzellen eine äquibiaxiale Ausdehnung der umgebenden Schmelze und dadurch eine Kettenorientierung. Während der Unterwassergranulierung werden die orientierten und gestreckten Polymerketten durch schnelles Abkühlen in Wasser in diesem Zustand eingefroren. Aufgrund der eingeschränkten Kettenbeweglichkeit können eingefrorene Spannungen durch Relaxationsprozesse nicht abgebaut werden. Erst unter Erwärmung, durch Einleiten von heißem Dampf in die mit Partikeln gefüllte Kavität während des Verschweißprozesses, können Relaxationsprozesse stattfinden.

Das Aufheizverhalten der Partikel in der Kavität soll an dieser Stelle mit TMA-Messungen (Abbildung 52) nachgestellt werden.

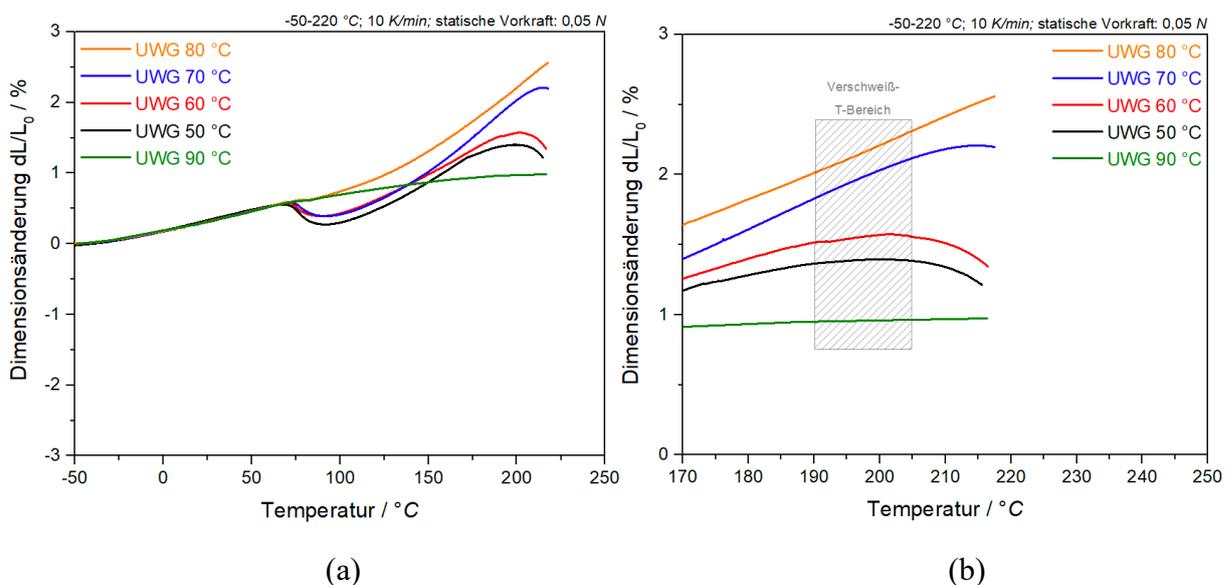


Abbildung 52. TMA-Einzelpartikelmessungen der Partikelschäume, die bei unterschiedlichen UWG-Wassertemperaturen hergestellt wurden.

Die TMA-Messungen der geschäumten Partikel zeigen beide Effekte: reversible thermische Ausdehnungseffekte und irreversible Spannungsrelaxationsphänomene (Schrumpfverhalten). Unterhalb der T_g (~ 58 °C gemäß Abbildung 51) zeigen alle geschäumten Partikel mit steigender Temperatur eine geringe lineare thermische Ausdehnung, was auf ihre geringen Kettenbeweglichkeit zurückzuführen ist. Beim Überschreiten von T_g wechseln die Partikel von einer strukturellen Konfiguration aus gestreckten Ketten mit begrenzter Kettenbeweglichkeit in einen Zustand erhöhter Kettenbeweglichkeit mit dem Bestreben, ihren entropisch günstigeren, verschlauften Zustand zu erreichen. Triebkraft für diesen Prozess ist der Abbau von eingefrorenen Spannungen, die einen Schrumpf der Partikel zur Folge haben. Dieses Spannungsrelaxationsphänomen ist umso ausgeprägter, je stärker die Partikel im UWG-Prozess verstreckt wurden. Bei einer Wassertemperatur von 50 °C (unter T_g) ist das Spannungsrelaxationsphänomen in Abbildung 52 gezeigten Vergleich folglich am stärksten ausgeprägt. Bei einer Wassertemperatur von 80 und 90 °C (über T_g) besitzen die Polymerketten eine höhere Kettenbeweglichkeit, sodass ein größerer Anteil der inneren Spannungen bereits während des UWG-Prozesses abgebaut werden konnte. Dementsprechend zeigen diese Partikelsorten geringe Relaxationsverhalten im TMA-Diagramm. Zusätzlich korreliert das Ausmaß der Spannungsrelaxation im Schaum auch mit dem Offenzelligkeitsgrad. Geschlossene Zellen erhöhen die Stabilität im Schaum und wirken der Spannungsrelaxation entgegen. Der Schrumpf geht mit einer Dichteerhöhung und einer damit verbundenen Steifigkeitsänderung des Materials einher (Abbildung 53).

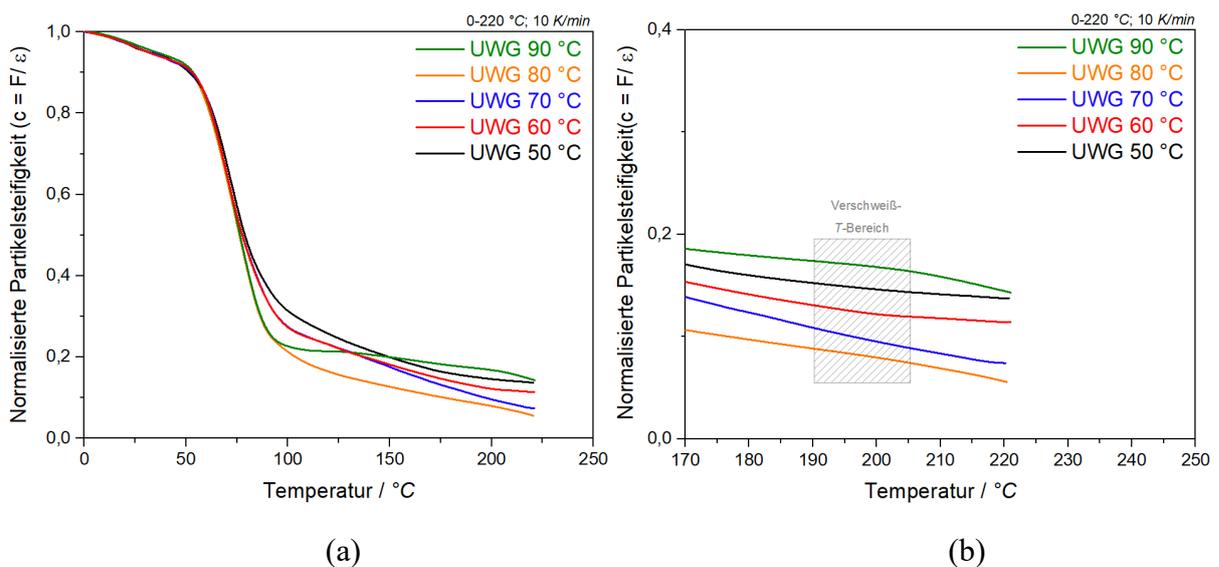


Abbildung 53. DMTA-Einzelpartikelmessungen der Partikelschäume, die bei unterschiedlichen UWG-Wassertemperaturen hergestellt wurden.

Im DMTA-Diagramm nimmt die Steifigkeit der Partikel im Temperaturbereich zwischen 75 und 100 °C mit unterschiedlichen Steigungen ab; bei Partikeln, die bei einer Wassertemperatur von 50 °C verarbeitet wurden, geschieht dies am langsamsten, bedingt durch den relaxationsbedingten Schrumpfung und der damit verbundenen Dichteerhöhung. Für alle betrachteten Kurven in Abbildung 52 folgt dem beobachteten Schrumpfung ein anschließendes Ausdehnungsverhalten im höheren Temperaturbereich. Zurückzuführen ist die Ausdehnung auf die Expansion des gespeicherten Zellgases in den geschlossenen Schaumzellen. Mit abnehmendem Offen-zelligkeitsgrad (Abbildung 50) kommt es zu einer stärkeren Ausdehnung der geschlossenen Zellen. Die Ausdehnung ist für die Partikel, die bei einer Wassertemperatur von 80 °C (niedrigste Offen-zelligkeit) hergestellt wurden, am stärksten und für die bei 90 °C (höchste Offen-zelligkeit) prozessierten Partikel am schwächsten ausgeprägt. Im Temperaturbereich um 200 °C resultiert der Schrumpfung als Folge der einsetzenden thermisch bedingten Kaltkristallisation (dichtere Kettenanlagerung). Folglich nimmt auch die Partikelsteifigkeit als Resultat der Dichteerhöhung zu. Gemäß Abbildung 51 ist die Kaltkristallisation für die bei 50 °C hergestellten Partikel am stärksten ausgeprägt und bei 80 und 90 °C am geringsten. Gleichermaßen verhält es sich mit dem Ausmaß des Schrumpfungverhaltens und der Partikelsteifigkeit der betrachteten Materialien (Abbildung 53).

Während des Verschweißens erfolgt die Interdiffusion und Verschlaufung von Polymerketten über die Grenzflächen benachbarter Schaumpartikel. Dementsprechend begünstigt eine möglichst große gemeinsame Kontaktfläche benachbarter Partikeloberflächen den Verschweißprozess.

Den TMA-Messungen entsprechend sollten sich also Partikel, die beim Aufheizen eine Ausdehnung anstatt eines Schrumpfung zeigen, besser für den Dampfverschweißprozess eignen. Wenn außerdem (unter Beibehaltung der Dimensionsstabilität) die Partikelsteifigkeit abnimmt, können sich die Partikel besser aneinander anpassen und größere gemeinsame Kontaktflächen ausbilden. Weiterhin erfordert ein gemeinsames Verschlaufungsnetzwerk ein ausreichend hohes Kettendiffusionspotenzial über die jeweiligen Partikelgrenzflächen hinweg. Eine spät einsetzende Kalt-Kristallisation und ein wenig ausgeprägter Kristallisationsprozess sollten demnach das Kettenbeweglichkeitspotenzial begünstigen.

5.2.5 Verschweißung der Schaumpartikel

Aus den in Kapitel 5.2.1 verarbeiteten Partikeln wurden Formteile hergestellt. Für die bei einer Wassertemperatur von 90 °C hergestellten Partikel konnten aufgrund der instabilen Prozessführung keine ausreichenden Mengen für anschließende Verschweißversuche hergestellt werden. E-PBT-Formteile bestehend aus Partikeln, die bei einer Wassertemperatur von 80 °C hergestellt wurden, weisen mit 204 kg/m³ die geringste Dichte auf (Dichte der anderen Platten: 70°C: 240 kg/m³; 60 °C: 260 kg/m³; 50 °C: 262 kg/m³). Zur genaueren Beurteilung der Verschweißqualität wurden alle Formteile Drei-Punkt-Biegeversuchen (Abbildung 54) unterzogen und die resultierenden Bruchflächen mittels REM (Abbildung 55) analysiert.

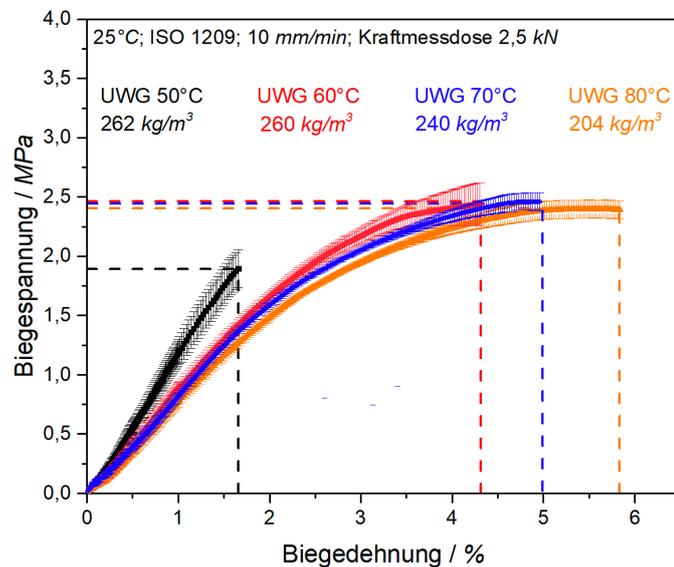


Abbildung 54. Drei-Punkt-Biegetests der verschweißten Partikelschaumformteile, bestehend aus Partikelschäumen, die bei unterschiedlichen UWG-Wassertemperaturen hergestellt wurden.

Tabelle 13. Mechanische Kennwerte der verschweißten Partikelschaumformteile, bestehend aus Partikelschäumen, die bei unterschiedlichen UWG-Wassertemperaturen hergestellt wurden.

UWG-T / °C	Dichte / kg/m ³	Biegemodul / MPa	Bruchspannung / MPa	Bruchdehnung / %
50	262 ± 3	117 ± 13	1,85 ± 0,20	1,6 ± 0,1
60	260 ± 2	94 ± 21	2,45 ± 0,37	4,4 ± 0,4
70	240 ± 3	89 ± 14	2,44 ± 0,19	5,0 ± 0,6
80	204 ± 1	81 ± 10	2,40 ± 0,22	5,8 ± 0,7

Die mechanischen Kennwerte eines Schaumstoffs sind stark abhängig von seiner Dichte. Eine Erhöhung der Temperatur resultiert in geringeren Partikeldichten und folglich auch in geringeren Formteildichten. Auch wenn die Dichten zwischen den verschiedenen Formteilen variieren, lassen sich Trends hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften (Tabelle 13) ableiten. Mit steigender Wassertemperatur nimmt der Biegemodul der entsprechenden Formteile ab. Die Bruchdehnung nimmt mit steigender Wassertemperatur deutlich zu, die Bruchspannung steigt ebenfalls von 50 auf 60 °C und zeigt bei 60, 70 und 80 °C unter Berücksichtigung der Fehlerbalken konstante Werte. Die unter Biegebelastung entstandenen Bruchflächen (Abbildung 55) können zur Interpretation des mechanischen Verhaltens herangezogen werden.

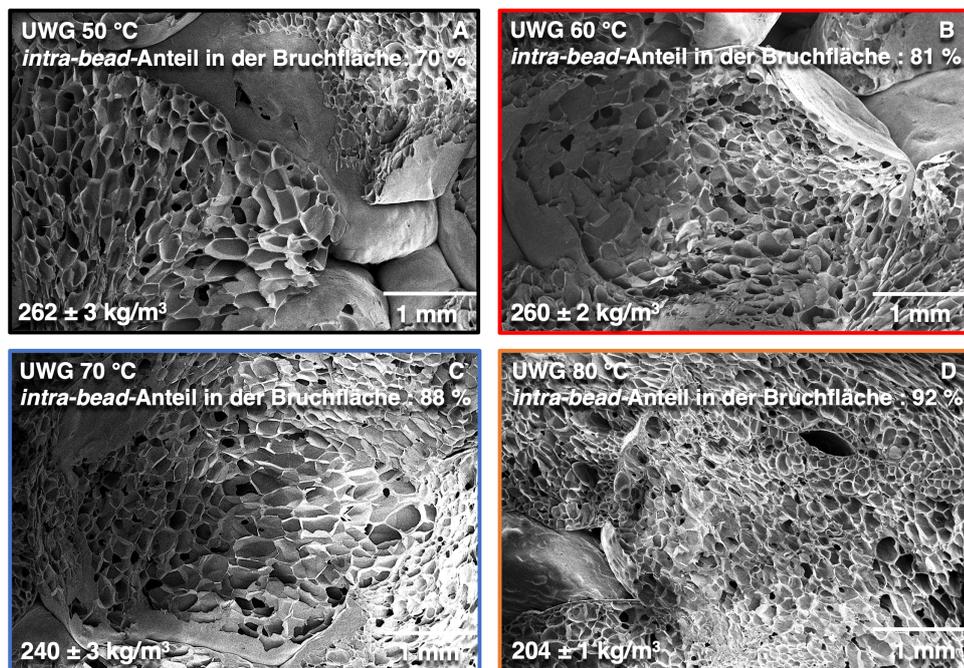


Abbildung 55. REM-Bruchbilder der unter Biegebelastung gebrochenen Formteile, bestehend aus Partikelschäumen, die bei unterschiedlichen UWG-Wassertemperaturen hergestellt wurden. Hinsichtlich der Beurteilung der Verschweißgüte ist hier interessant, ob das Bauteilversagen zwischen den Partikeloberflächen (*inter-bead-Bruch*) oder innerhalb eines Partikels auftritt (*intra-bead-Bruch*). Eine bessere Verschweißgüte drückt sich in einem höheren *intra-bead*-Anteil aus, da die Festigkeit zwischen zwei Schaumpartikeln höher als die Festigkeit des Schaums ist. Der *intra-bead*-Anteil nimmt mit der Wassertemperatur kontinuierlich zu (Abbildung 55 A-D), folglich tritt der Bruch unter Biegebelastung bei höheren Dehnungen auf.

Erklärungen für die unterschiedlichen Verschweißverhalten liefern die Untersuchungen der zellulären, thermischen und dynamisch-mechanischen Eigenschaften der Einzelpartikel. Dabei

lassen sich entsprechende Korrelationen zwischen Partikeleigenschaften und den Verschweißergebnissen ableiten (Abbildung 56). Diejenigen Partikel, die in der thermomechanischen Analyse (Abbildung 52) ein ausgeprägtes Schrumpfverhalten aufzeigen, weisen eine verminderte Verschweißqualität auf. Der Schrumpf wird durch einen erhöhten Offenzelligkeitsgrad (Abbildung 50) und eine ausgeprägte Kalt-Kristallisation (Abbildung 51) verursacht. Das Schrumpfen vergrößert die Abstände zwischen den Partikeln in der Kavität und vermindert somit die Oberflächenkontakte benachbarter Partikel. Es ist ebenfalls aus Abbildung 51 ersichtlich, dass die Kalt-Kristallisation im Bereich der Verschweißtemperatur auftritt. Dies resultiert neben dem Schrumpf in einer erhöhten Steifigkeit, sodass die Partikel in der Kavität schlechtere Kontaktflächen zueinander ausbilden. Die Kalt-Kristallisation für die bei UWG 50 °C prozessierten Partikel setzt in diesem Vergleich am frühesten ein und ist auch am stärksten ausgeprägt. Folglich liegt eine verminderte Kettenbeweglichkeit und ein reduziertes Interdiffusionspotenzial über die Grenzflächen vor. Ein Optimum hinsichtlich ihrer Verschweißgüte weisen die bei UWG 80 °C prozessierten Partikel auf. Bedingt durch den geringen Offenzelligkeitsgrad, dehnen sich die Partikel bei Erwärmung aus, bilden dadurch hohe Kontaktflächen innerhalb der Kavität aus und weisen eine spät einsetzende sowie gering ausgeprägte Kaltkristallisation auf. Dadurch wird die Kettendiffusion und gemeinsame Kokristallisation in der Grenzfläche entsprechend der in Kapitel 5.1 dargestellten Ergebnisse begünstigt.

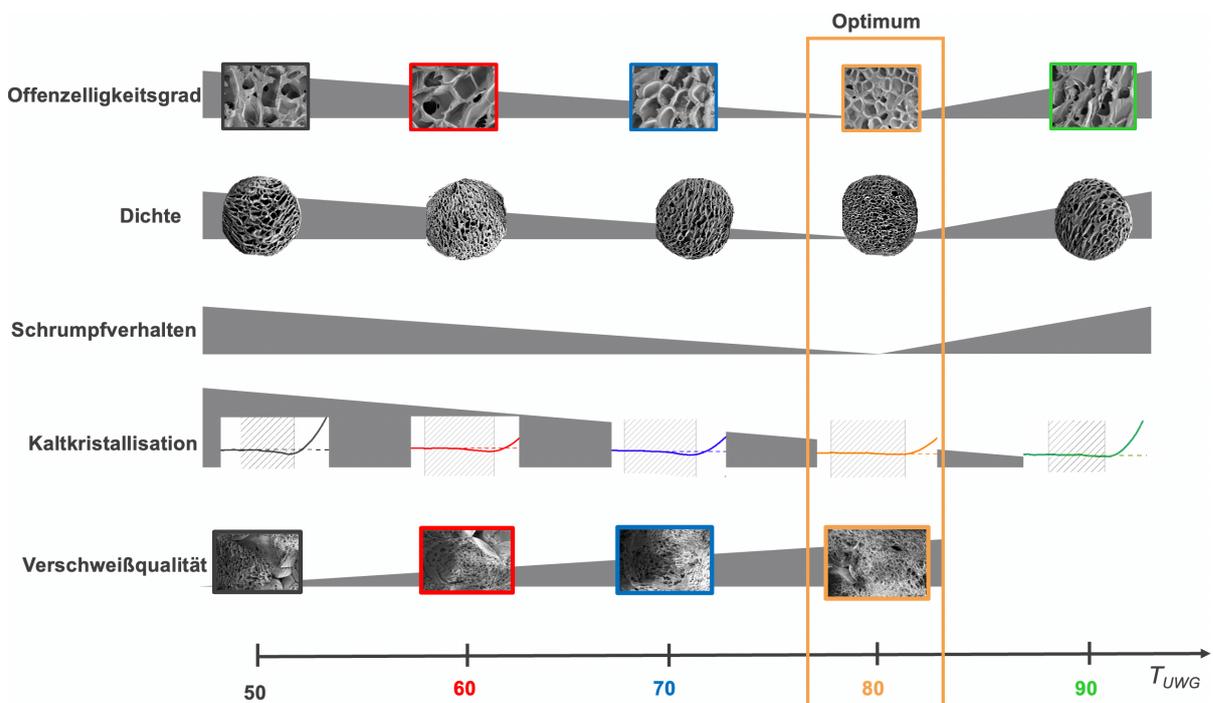


Abbildung 56. Einflussfaktoren, die den Verschweißprozess von E-PBT beeinflussen.

Fazit:

Die praktische Versuchsreihe in Kapitel 5.2 zeigt, dass die Steuerung des Kristallisationsverhaltens von PBT entscheidende Auswirkungen auf das Verschweißergebnis in E-PBT-Formteilen haben kann. Die Variation der Wassertemperatur spiegelt sich in einer messbaren Beeinflussung der thermischen Eigenschaften an der Partikeloberfläche wider. Darüber hinaus gelang es, geeignete Analysemethoden (Offenzelligkeitsgradmessung, TMA, DMTA) für die Charakterisierung von Einzelpartikeln auszuwählen, mit Hilfe derer neue, nicht literaturbekannte Korrelationsbezüge zum Verschweißverhalten herausgearbeitet werden konnten. Auf Basis der neu etablierten Analysemethoden an Einzelpartikeln und den neu festgestellten Struktur-Wirkungsbeziehungen können für künftige PBT-Materialpartikelsysteme (Kapitel 5.3 und 5.4) Voraussetzungen über deren Verschweißverhalten getroffen werden. Die Verifizierung der erhaltenen Einzelpartikeleigenschafts-Verschweiß-Beziehungen und Übertragung auf andere PBT-Materialpartikelsysteme soll es ermöglichen, ein Eigenschaftsprofil für verschweißbare PBT-Partikel zu entwerfen. Neben der wissenschaftlichen Aufklärung des Verschweißmechanismus in E-PBT ermöglicht die Definition eines solchen Eigenschaftsprofils künftig die zur Verschweißung der Schaumpartikel nötigen Parameter gezielt einzustellen, um ein optimales Verschweißergebnis zu realisieren.

5.3 Einfluss des Molekulargewichts auf das Schäum- und Verschweißverhalten von linearen PBTs

In den vorangegangenen Untersuchungen konnte detailliert herausgearbeitet werden, dass eine angepasste Kristallisationskinetik bestimmend für die Ketteninterdiffusion und Kokristallisation in der gemeinsamen Grenzfläche benachbarter PBT-Partikel ist. Zur Realisierung einer Verschweißbindung kann das thermische Verhalten der oberflächennahen Partikelschicht gezielt durch eine CE-Modifizierung verändert werden. Die chemische Modifikation mit einem CE erhöht einerseits das Molekulargewicht M_w und verändert andererseits die Kettenstruktur. Allerdings konnte die chemische Struktur des CE-modifizierten PBT bislang nicht identifiziert werden. Durch die CE-Modifizierung entstehen Verzweigungen und partielle Vernetzungen im Material, die eine exakte Strukturaufklärung mit klassischen Methoden erschweren. In Kapitel 5.4.2 wurde das CE-modifizierte Material rheologisch untersucht. Die Ergebnisse liefern deut-

liche Hinweise auf Verzweigungen und vernetzte Bestandteile im CE-modifizierten Material. Es ist davon auszugehen, dass die Veränderungen des Molekulargewichts und der Kettenstruktur Synergieeffekte auf den Kristallisationsprozess haben. Längere Ketten kristallisieren einerseits langsamer, andererseits erhöhen Verzweigungen den sterischen Anspruch der Ketten und setzen das Kristallisationspotenzial herab. Um den Einfluss des Molekulargewichts M_w gezielt zu untersuchen, werden im vorliegenden Kapitel lineare PBT-Kettenarchitekturen mit unterschiedlichen Molekulargewichten M_w analog mit den vorher etablierten Methoden untersucht. Hierbei ist interessant, ob durch die Erhöhung des Molekulargewichts M_w und die damit verbundene Veränderung des Kristallisationsverhaltens lineares PBT auch ohne chemische Modifizierung zu einem Formteil verschweißt werden kann. Es gilt zu klären, inwieweit die Veränderung der linearen Kettenstruktur eine notwendige Grundvoraussetzung zur Realisierung einer Verschweißbindung in E-PBT ist. Um eine Vergleichbarkeit der Materialien untereinander zu gewährleisten, wurden die Prozessparameter während des Partikelschaumextrusionsprozess konstant gehalten (Treibmittelkonzentration, Temperaturprofil usw.).

5.3.1 Rheologische Eigenschaften des ungeschäumten PBT

Alle untersuchten PBT-Materialien weisen eine lineare Kettenarchitektur auf. Der Grund für die Auswahl dieser Materialien ist, abgesehen von der strukturellen Ähnlichkeit, die Abdeckung eines breiten Molekulargewichtsbereichs M_w von etwa 50.000 bis 100.000 g/mol (Tabelle 14). In Abbildung 57a ist die komplexe Scherviskosität $|\eta^*|$ als Funktion der Winkelfrequenz ω für die ausgewählten PBT-Materialien dargestellt. Es wird deutlich, dass PBT Poca 1600 und 1700 im Vergleich zu den restlichen Materialien aufgrund ihrer etwas breiteren Molmassenverteilung (hohe Polydispersität) ein leicht ausgeprägteres Scherverdünnungsverhalten bei höheren Frequenzen aufweisen. Zur Bestimmung der Nullscherviskositäten η_0 wurden für alle Viskositätsverläufe Fits nach *Carreau-Yasuda* erstellt (Abbildung 57a). Die Nullscherviskositäten η_0 nimmt mit M_w zu. Der *Mark-Houwink*-Beziehung entsprechend gilt für viele lineare Polymere ein einfaches Potenzgesetz zwischen η_0 und dem absoluten Wert von M_w . [105] In Abbildung 57b ist η_0 als Funktion von M_w in einer logarithmischen Auftragung dargestellt. Die ermittelte Steigung der linearen Regression beträgt 3,38, was dem empirischen 3,4-Potenzgesetz nahekommt, welches für verschlaufte lineare Polymere gilt [208].

Tabelle 14. Molekulargewichtswerte der linearen, kommerziell erhältlichen PBTs.

Material	M_w / g/mol	M_n / g/mol	PDI
PBT Pocan 1100	48.500	29.000	1,7
PBT Pocan 1300	62.300	31.200	2,0
PBT Pocan 1400	67.900	29.500	2,3
PBT Pocan 1600	89.900	37.700	2,4
PBT Pocan 1700	97.600	40.000	2,4

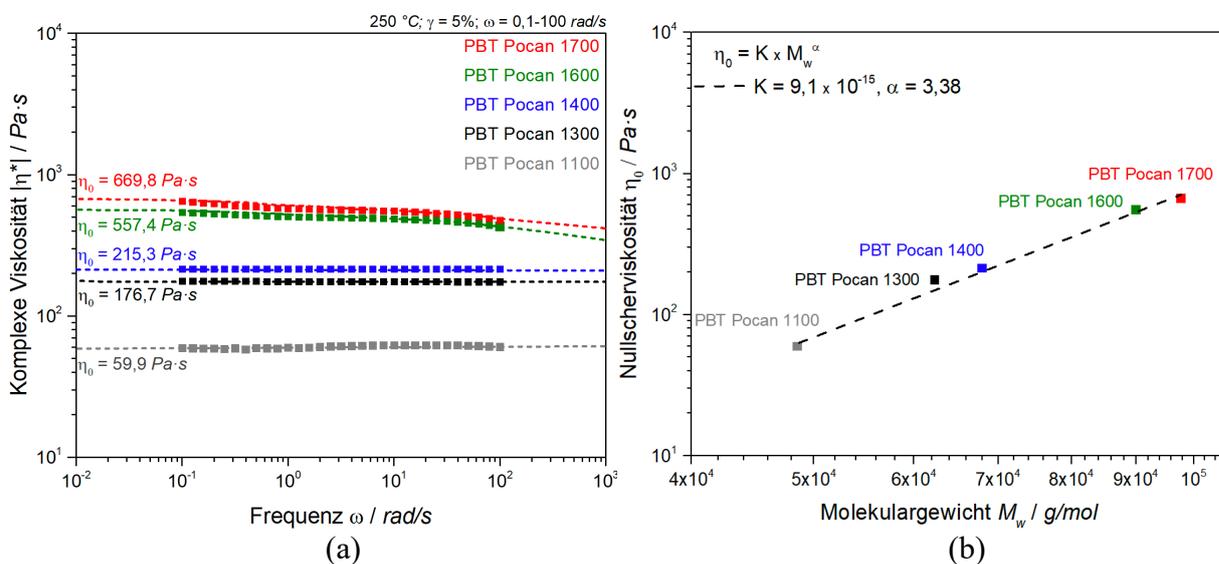


Abbildung 57. (a) Scherrheologische Untersuchungen der PBT-Materialien mit unterschiedlichen Molekulargewichten M_w und (b) Auftragung der Nullscherviskosität als Funktion des PBT-Molekulargewichts M_w .

Während der Schaumextrusion beeinflussen Temperatur, Druck und Treibmittel das Fließverhalten der Schmelze und damit letztlich die Schaumeigenschaften. Während im Extruder Scherdeformationen dominieren, unterliegt die expandierende Schmelze im Bereich nach der Düse während des Aufschäumvorgangs Dehnströmungen. [103] Nach der Einzugszone wird das Polymer durch hohe Temperatur und Scherung verdichtet und aufgeschmolzen. Nach Aufschmelzen des Polymers wird CO_2 im superkritischen Zustand in den Zylinder des Extruders injiziert. Der aufgewendete Scher- und Temperatureintrag verkürzt die Diffusionswege des Treibmittels und bewirkt eine Verdichtung und Homogenisierung und die Ausbildung eines einphasigen Schmelze-Treibmittel-Gemischs. Wie in Abbildung 58 grafisch dargestellt, nimmt der Gas-Injektionsdruck mit steigendem M_w aufgrund des größeren Schmelzedrucks zu. Im B-Extruder

bewirkt die Abkühlung der treibmittelbeladenen Schmelze i) eine Erhöhung der CO_2 -Gaskonzentration in der Schmelze, ii) eine Viskositätszunahme der Polymerschmelze und somit die für einen stabilen Schaum notwendige Schmelzefestigkeit und iii) einen Druckaufbau vor der Düse. Der Austritt an der Düse bewirkt durch den abrupten Druckabfall eine Expansion der Polymerschmelze. Die Zellnukleierung wird durch die Druckabfallrate beeinflusst, die ihrerseits vom Düsendruck abhängt. Der Druck in der Düse bestimmt auch die Löslichkeit des überkritischen CO_2 in der Schmelze, die das Blasenwachstum bestimmt. [209] Der gemessene Düsendruck zeigt eine ähnliche Abhängigkeit vom M_w (Abbildung 58a) wie der CO_2 -Injektionsdruck. Bei gleicher Schmelzetemperatur im B-Extruder (220 °C) verursachen die Materialien mit höherem Fließwiderstand einen höheren Düsendruck.

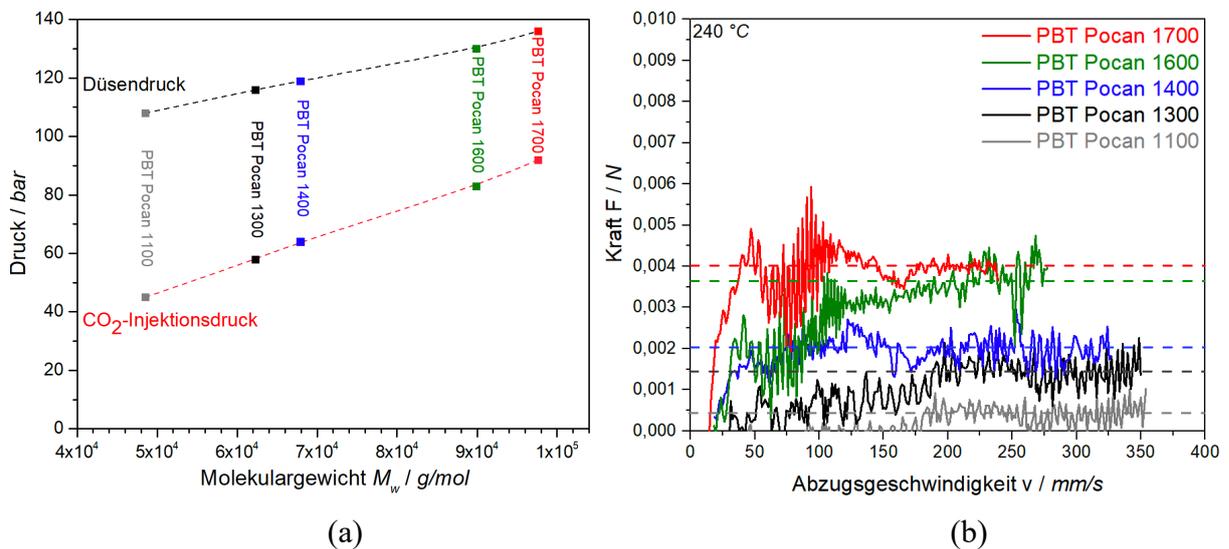


Abbildung 58: Auftragung des (a) CO_2 -Injektionsdruck und (b) der Schmelzefestigkeit für PBT-Materialien mit unterschiedlichen Molekulargewichten M_w .

Insbesondere für die Herstellung von Schäumen nimmt die materialspezifische Schmelzefestigkeit eine entscheidende Bedeutung für die Realisierung homogener Zellmorphologien ein. Sind die Schmelzefestigkeit und Elastizität der Schmelze zu gering, kann die Zellwand den äquibiaxialen Dehnbeanspruchungen nicht standhalten, was schließlich zum Zellbruch führen kann. Dabei koaleszieren benachbarte Zellen, sodass sich die Zelldichte des Schaums reduziert. [210] Thermodynamisch betrachtet, ist das Zellkoaleszenzphänomen begünstigt, da es eine Verringerung der Gesamtoberfläche von zwei kleineren Zellen zu einer kleineren Oberfläche einer größeren Zelle bewirkt. [211] Abbildung 58b veranschaulicht den Zusammenhang zwischen M_w und der Schmelzefestigkeit für die linearen PBT-Materialien. Es ist ersichtlich, dass mit zunehmendem M_w die Schmelzefestigkeit ansteigt und die Verstreckfähigkeit ab-

nimmt. Mit zunehmendem M_w steigt die Verschlaufungsdichte und damit die Verformungsbeständigkeit. Die in Abbildung 58 generierten Ergebnisse liefern einen wertvollen Beitrag zur Interpretation der unterschiedlichen Morphologien der erzeugten Schäume.

5.3.2 Optische Erscheinung und Zellmorphologie der Schaumpartikel

Abbildung 59 veranschaulicht das optische Erscheinungsbild der PBT-Partikel. Die M_w -Änderung hat offensichtlich einen großen Einfluss auf die Partikelform. PBT Pocan 1100-Partikel weisen viele Unregelmäßigkeiten in ihrer Oberfläche auf und besitzen keine ideal runde Form. Mit zunehmendem M_w wird die Form der Perlen zunehmend kugelförmiger.

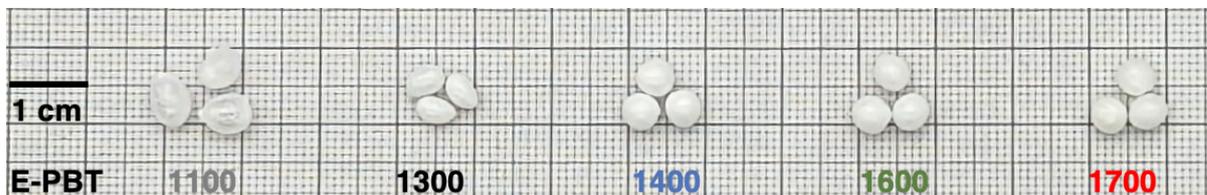


Abbildung 59. Optisches Erscheinungsbild der Partikelschäume aus PBT-Materialien mit unterschiedlichen Molekulargewichten M_w .

In Abbildung 60 ist die Dichte und die Zelldichte als Funktion des M_w aufgetragen. Die Zelldichten wurden mittels der in Abbildung 61 dargestellten REM-Aufnahmen der Zellmorphologien bestimmt.

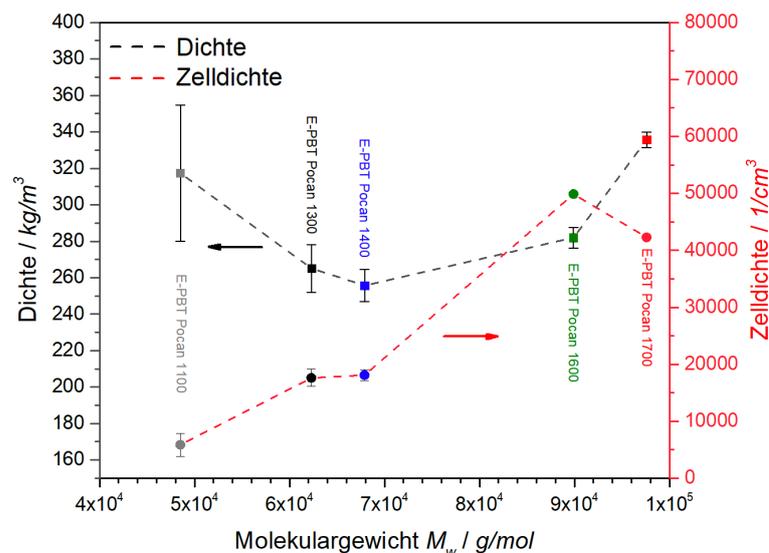


Abbildung 60. Auftragung der Schaumdichte und Zelldichte als Funktion des PBT-Molekulargewichts M_w .

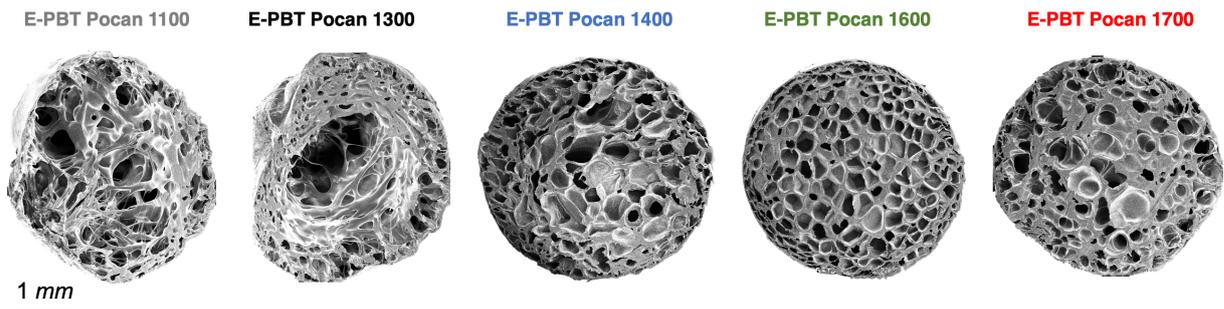


Abbildung 61. Schaummorphologien der Partikelschäume, aus PBT-Materialien mit unterschiedlichen Molekulargewichten M_w .

Sowohl die Pocan 1100- als auch die Pocan 1300-Partikel weisen eine sehr grobe Zellstruktur als Folge vieler koaleszierter Zellen auf (Abbildung 61). Dementsprechend sind die Zelldichten für diese beiden Partikelsorten sehr gering (Abbildung 60) und ihre Dichten hoch. Die geringste Dichte weisen die PBT Pocan 1400-Partikel auf ($255 \pm 8 \text{ kg/m}^3$). Mit zunehmendem M_w ist ein Dichteanstieg zu beobachten (Pocan 1600 ($281 \pm 4 \text{ kg/m}^3$), Pocan 1700 ($335 \pm 4 \text{ kg/m}^3$)). Zurückzuführen sind diese Beobachtungen auf die höheren Schmelzefestigkeiten für größere M_w und damit einhergehenden Expansionswiderstände (Abbildung 58). Die M_w -Erhöhung bewirkt einerseits einen Dichteanstieg, andererseits aber auch eine deutliche Zunahme der Zelldichte. Die größte Zelldichte konnte für die Pocan 1600-Partikel bestimmt werden ($50 \cdot 10^3$ Zellen pro cm^3). Die Anzahl der Zellen hängt stark von der Keimbildungsrate ab. Thermodynamisch betrachtet nimmt die Keimbildung mit höherem Druckabfall an der Düse zu. [109] Entsprechend Abbildung 58a nimmt die Zelldichte in diesem Vergleich mit steigendem M_w kontinuierlich zu. Die Zelldichte der Pocan 1700-Partikel ($42 \cdot 10^3$ Zellen pro cm^3) liegt außerhalb dieses Trends. Dem Verarbeitungsprotokoll (siehe Anhang 1) kann entnommen werden, dass das resultierende Drehmoment im A- und B-Extruder während der Verarbeitung des Pocan 1700 geringfügig kleiner ausfällt als für Pocan 1600. Es ist anzunehmen, dass der Scher- und Temperatureintrag in Pocan 1700 einen Molekulargewichtsabbau fördern, der die Schmelzefestigkeit herabsetzt und koaleszierte Zellen bedingt. Um diese Vermutung zu stützen, wurden die Pocan 1600- und 1700-Partikel mittels GPC untersucht, um den Einfluss der Verarbeitung auf evtl. auftretenden Molekulargewichtsabbau herauszuarbeiten (siehe Anhang 2). Es zeigt sich deutlich, dass Pocan 1700 im Vergleich zu Pocan 1600 während des Prozesses abbaut. Die mittels GPC ermittelten Molmassenmittelwerte (M_w und M_n) sind für Pocan 1700 nach der Verarbeitung kleiner als für Pocan 1600. Zusätzlich weist Pocan 1700 eine breitere Molmassenverteilung auf. Es ist davon auszugehen, dass die entstandenen Fraktionen kürzerer Ketten den

Expansionswiderstand des Pocan 1700 herabsetzen und einen wesentlichen Einfluss auf die resultierende Schaummorphologie nehmen.

Für eine genauere Beurteilung können die Morphologieaufnahmen (Abbildung 61) und die Zellgrößenverteilungen (Abbildung 62) herangezogen werden. Mit zunehmendem M_w geht eine höhere Schmelzfestigkeit einher, die im Schäumprozess homogenere Zellmorphologien bewirkt. Phänomene wie Zellkoaleszenz und Zellkollaps treten weniger häufig auf, was sich in einer engeren Zellgrößenverteilung widerspiegelt. In diesem Vergleich zeigen die Pocan 1600-Partikel die homogenste Zellmorphologie. Die Pocan 1700 Partikel weisen eine breitere Zellgrößenverteilung auf, unter anderem Zellgrößen mit sehr großen Durchmessern als Folge koaleszierter Zellen. Hier liegt die Vermutung nahe, dass der prozessbedingte Molekulargewichtsabbau die für einen stabilen Schaum notwendige Schmelzfestigkeit herabsetzt.

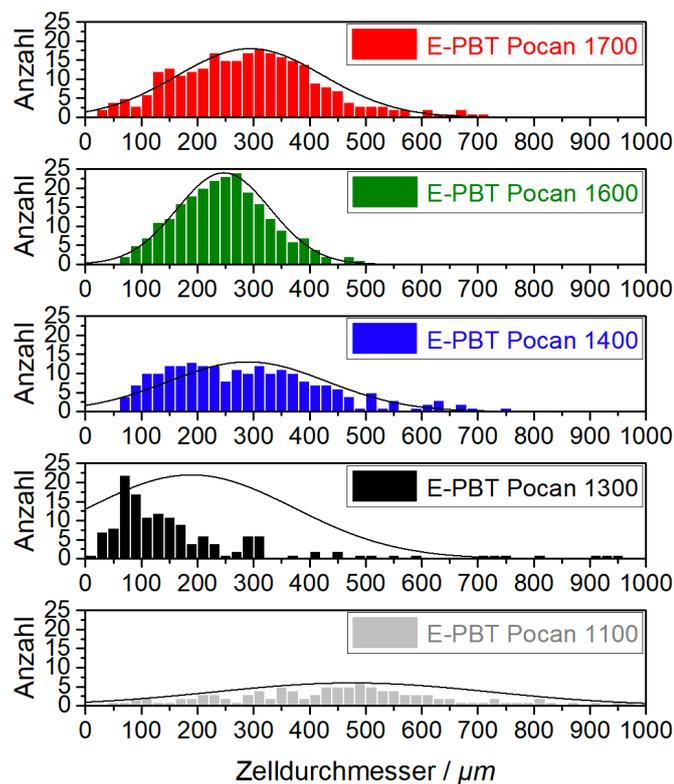


Abbildung 62. Zellgrößenverteilung der Partikelschäume aus PBT-Materialien mit unterschiedlichen Molekulargewichten M_w .

5.3.3 Offenzelligkeit

Wie im vorangegangenen Kapitel 5.2 dargestellt, können aus der Betrachtung des Offenzelligkeitsgrad detaillierte Informationen über das Zellwachstum erhalten werden (Abbildung 63). Bei gleichen Prozessbedingungen reduziert die erhöhte Schmelzefestigkeit das Auftreten von Zellkoaleszenz und damit den Offenzelligkeitsgrad. In diesem Vergleich zeigen die Pocan 1600-Perlen den niedrigsten Gehalt an offenen Zellen. Wie bereits erwähnt, weisen die Pocan 1700-Partikel eine breitere Zellgrößenverteilung, vermehrt Zellkoaleszenz und dahingehend und einen höheren Offenzelligkeitsgrad im Vergleich zu den Pocan 1600-Partikeln auf.

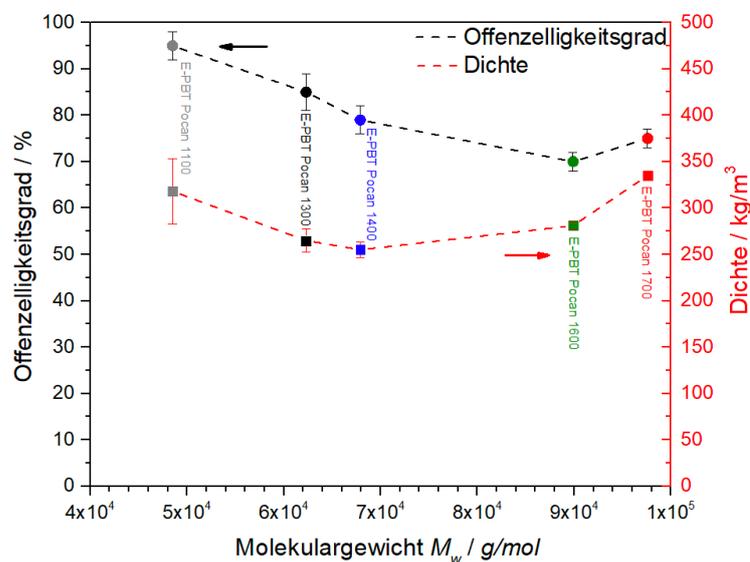


Abbildung 63. Offenzelligkeitsgrad als Funktion des PBT-Molekulargewichts M_w .

5.3.4 Thermische Charakterisierung der Schaumpartikel

Abbildung 64 zeigt die ersten Aufheizkurven der PBT-Partikel für unterschiedliche M_w . Alle relevanten Kennwerte der thermischen Charakterisierung sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Die Kristallinität χ nimmt mit zunehmendem M_w leicht ab. Außerdem verschieben sich die Schmelzpunkte T_m mit zunehmendem M_w zu niedrigeren Temperaturen. Zurückzuführen sind diese Beobachtungen auf die reduzierte Kettenbeweglichkeit mit steigendem M_w und damit einhergehende reduzierte Kristallisationsgeschwindigkeit, wie bereits in Kapitel 5.1 gezeigt werden konnte. Darüber hinaus weisen alle Partikel ein Kalt-Kristallisationsphänomen im relevanten Verschweißtemperaturbereich auf. Sehr lange Ketten mit einer reduzierten Kettenbeweglichkeit wie PBT Pocan 1700 zeigen keine Kalt-Kristallisation. Mit abnehmendem M_w steigt

die Kettenmobilität, sodass die auftretenden Kalt-Kristallisationspeaks beim Aufheizen stärker ausgeprägt sind. [212]

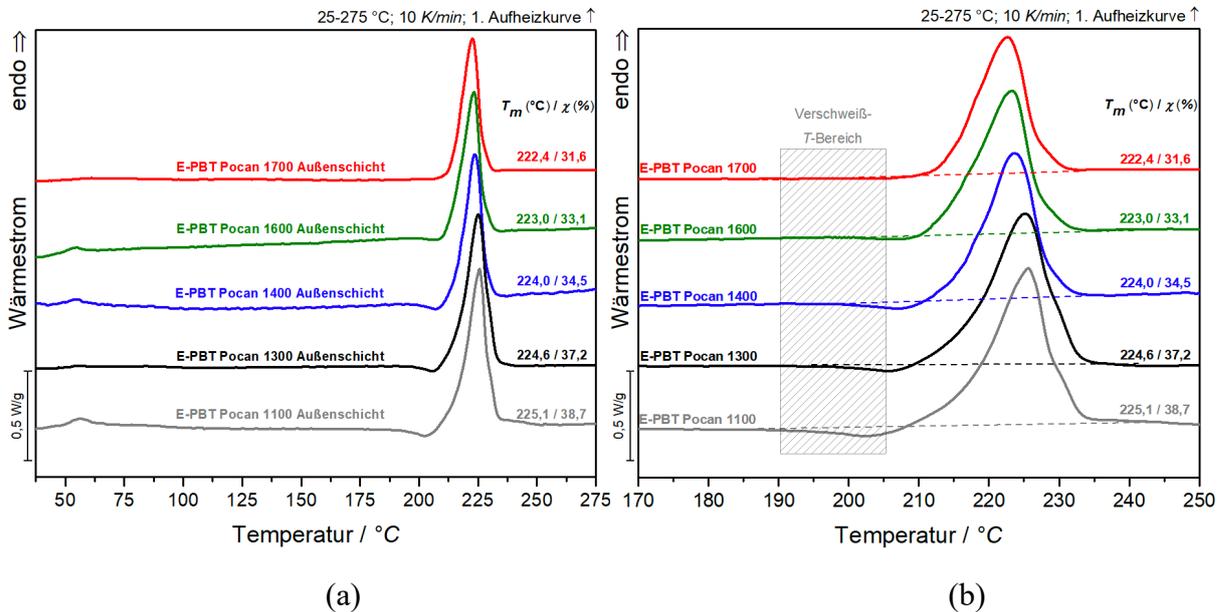


Abbildung 64. DSC-Thermogramme der Partikelschäume aus PBT-Materialien mit unterschiedlichen Molekulargewichten M_w .

Tabelle 15. Auflistung der thermischen Kennwerte der Partikelschäume aus PBT-Materialien mit unterschiedlichen Molekulargewichten M_w .

Material	ΔH_s / J/g	χ / %	T_m / °C
PBT Pocan 1100	54,2	38,7	225,1
PBT Pocan 1300	52,1	37,2	224,6
PBT Pocan 1400	48,3	34,5	224,0
PBT Pocan 1600	46,4	33,1	223,0
PBT Pocan 1700	44,2	31,6	222,4

5.3.5 Thermomechanische und dynamisch-mechanische Thermo-Analyse

Wie bereits in Kapitel 5.2 beschrieben, wurden die hergestellten Partikel mittels TMA (Abbildung 65) und DMTA (Abbildung 66) analysiert, um deren Aufheizverhalten in der Kavität eines Formteilautomaten während der Verschweißung zu simulieren. Während des Expansionsprozesses werden die Polymerketten innerhalb der Schaumstruktur durch schnelles Abkühlen in der UWG in ihrem gestreckten Zustand eingefroren. Wie in Kapitel 5.2 bereits detailliert

ausgeführt, tritt beim Überschreiten von T_g folglich ein Spannungsrelaxationsphänomen auf. Dabei ist die Spannungsrelaxation umso stärker ausgeprägt, je größer die Kettenmobilität ist. Dementsprechend ist der Schrumpfung beim Überschreiten von T_g für die Pocan 1100-Partikel am stärksten und für die Pocan 1700-Partikel am geringsten ausgeprägt. Der Schrumpfung bewirkt eine Dichtezunahme in den Partikeln und eine damit korrespondierende Steifigkeitserhöhung (Abbildung 66).

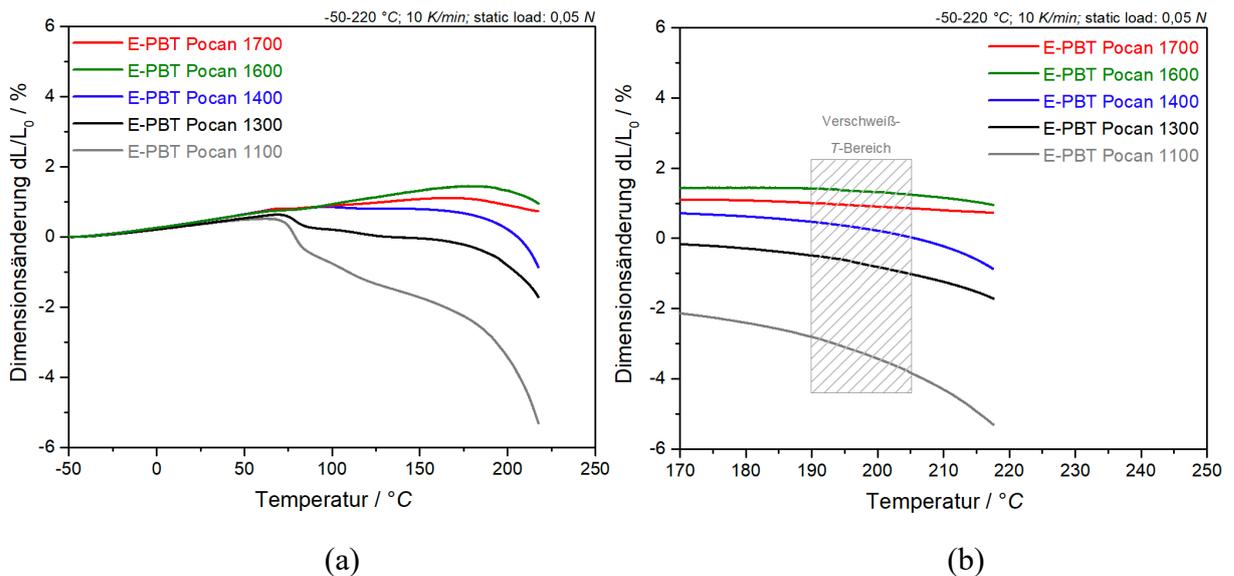


Abbildung 65. TMA-Einzelpartikelmessungen der Partikelschäume aus PBT-Materialien mit unterschiedlichen Molekulargewichten M_w .

Zwischen 75 und 100 °C nimmt die Partikelsteifigkeit für die Pocan 1100-Partikel am langsamsten ab, was darauf zurückzuführen ist, dass das Material die stärkste Spannungsrelaxation und damit die ausgeprägteste Verdichtung in diesem Materialvergleich erfährt. Oberhalb T_g zeigen die Partikel mit dem kleinsten Offenzelligkeitsgrad (Kapitel 5.3.3) die größte Ausdehnung als Folge der Gasausdehnung in den geschlossenen Zellen. Für Pocan 1600-Partikel (niedrigste Offenzelligkeit) ist die Ausdehnung folglich am stärksten ausgeprägt. Die Pocan 1100- und 1300-Partikel weisen größere Schrumpfungphänomene aufgrund ihres größeren Offenzelligkeitsgrads auf. Wie aus den DSC-Thermogrammen (Abbildung 64) hervorgeht, treten Kalt-Kristallisationspeaks bei Temperaturen um 200 °C auf. Die TMA-Ergebnisse weisen als Folge der in Kapitel 5.2 erläuterten kristallisationsbedingten Dichterhöhung in diesem Temperaturbereich für alle betrachteten Materialien Schrumpfungphänomene auf. Für die Pocan 1100-Partikel ist die Kalt-Kristallisation am stärksten und für die Pocan 1600- und 1700-Partikel am schwächsten ausgeprägt.

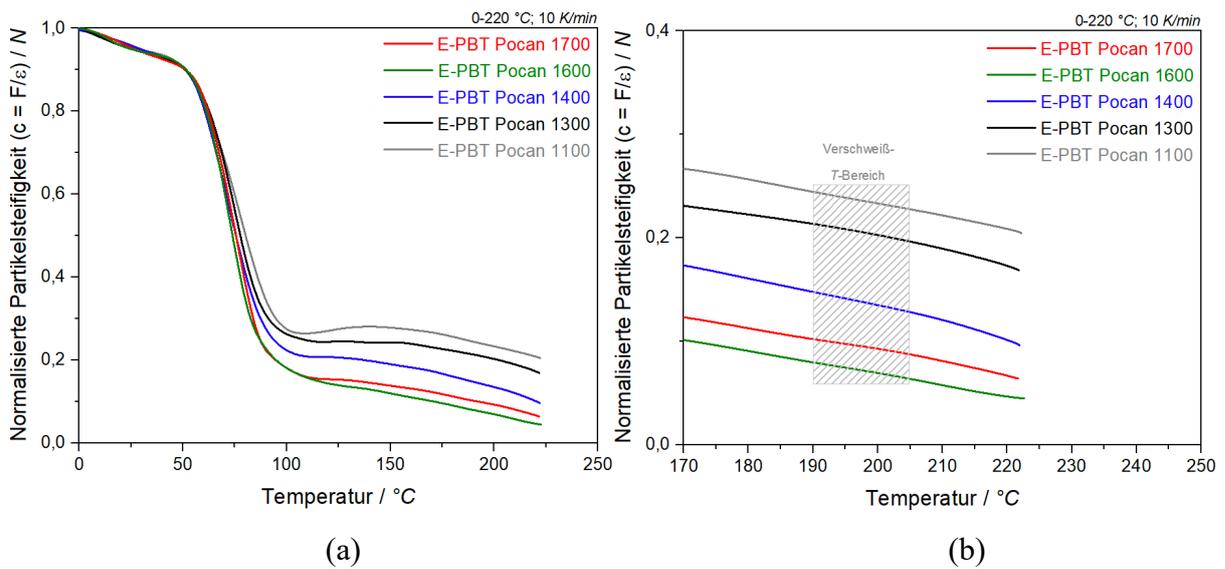


Abbildung 66. DMTA-Einzelpartikelmessungen der Partikelschäume aus PBT-Materialien mit unterschiedlichen Molekulargewichten M_w .

5.3.6 Verschweißung der Schaumpartikel

In anschließenden Verschweißversuchen konnten Formteile aus Pocan 1600 und 1700 Partikeln hergestellt werden. Für die Partikel der PBT-Materialien Pocan 1100, 1300 und 1400 ließ sich keine Verschweißung realisieren, lose Partikel verblieben nach dem Prozess in der Kavität. Die Dichte der Formteile betrug 512 kg/m^3 für E-PBT Pocan 1600 bzw. 514 kg/m^3 für Pocan 1700. Die Güte der Verschweißung wurde durch Betrachtung der unter Biegebelastung entstandenen Bruchflächen mittels REM beurteilt.

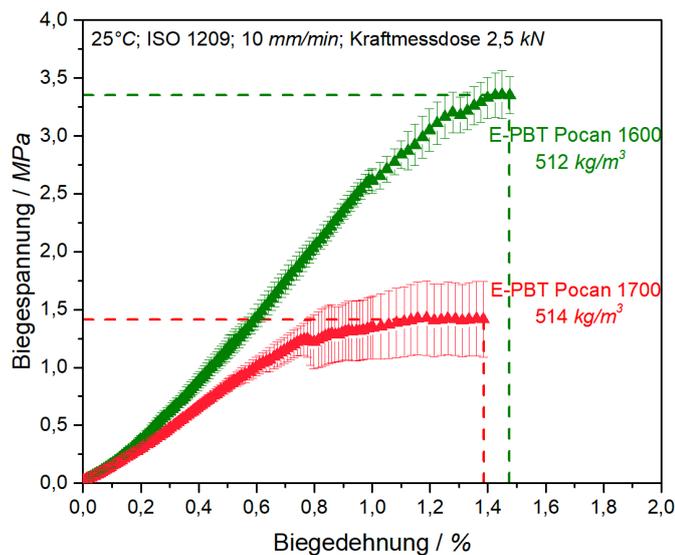


Abbildung 67. Drei-Punkt-Biegetests der verschweißten E-PBT Pocan 1600 und 1700 Formteile.

Die ähnlichen Dichten der E-PBT-Formteile der Typen Pocan 1600 und 1700 ermöglichen einen Vergleich des mechanischen Verhaltens im Dreipunkt-Biegeversuch. Formteile aus PBT Pocan 1600 zeigen einen höheren Biegemodul, eine höhere Biegefestigkeit und eine höhere Bruchdehnung im Vergleich zu E-PBT Pocan 1700. Zur genaueren Interpretation des mechanischen Verhaltens müssen hier wieder die unter Biegebelastung entstandenen Bruchflächen analysiert werden (Abbildung 68).

Tabelle 16. Mechanische Kennwerte der verschweißten E-PBT Pocan 1600 und 1700 Formteile.

Material	Dichte / kg/m ³	Biegemodul / MPa	Bruchspannung / MPa	Bruchdehnung / %
E-PBT 1600	512 ± 3	255 ± 31	3,35 ± 0,10	1,48 ± 0,1
E-PBT 1700	514 ± 4	172 ± 35	1,42 ± 0,37	1,39 ± 0,4

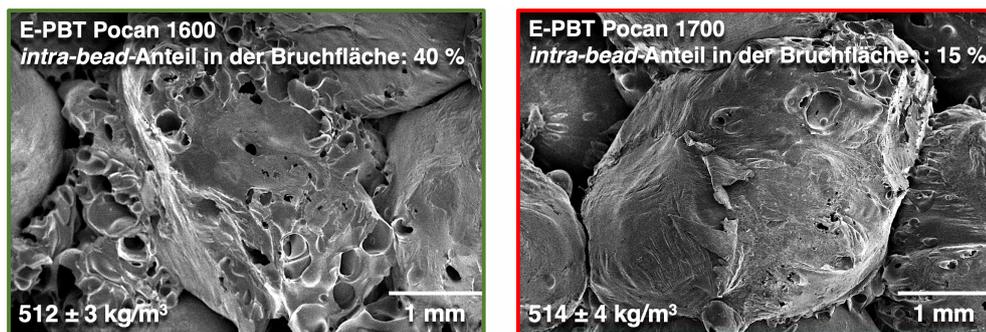


Abbildung 68. REM-Bruchbilder der unter Biegebelastung gebrochenen E-PBT Pocan 1600 und 1700 Formteile.

Der *intra-bead*-Anteil bei E-PBT-Formteilen des Pocan 1600 ist deutlich höher (40 %) als bei Pocan 1700 (15%), was die höhere Biegedehnung und Festigkeit des E-PBT Pocan 1600-Formteils erklärt. Das unterschiedliche Verschweißverhalten lässt sich anhand der zuvor durchgeführten Einzelpartikeluntersuchungen (DSC, OCC, TMA, DMTA) erläutern. Die entsprechenden Korrelationen sind in Abbildung 69 grafisch dargestellt. Der Vergleich der Einzelpartikelanalysen zeigt, dass die Pocan 1100-, 1300- und 1400-Partikel alle einen sehr hohen Offen-zelligkeitsgrad besitzen und zusätzlich beim Aufheizen im relevanten Verschweißtemperaturbereich nachkristallisieren. Dadurch wird ein stark ausgeprägter Schrumpf verursacht, sodass die Partikel innerhalb der Kavität keine für eine Verschweißung notwendige Kontaktfläche ausbilden können. Die PBT Pocan 1600- und 1700-Partikel hingegen weisen einen geringen Offen-zelligkeitsgrad auf und kristallisieren beim Aufheizen nur wenig nach. Im Vergleich zu den

PBT 1700-Partikeln weisen die PBT 1600-Partikel eine höhere thermische Ausdehnung auf, sodass sie größere Kontaktflächen innerhalb der Kavität ausbilden können.

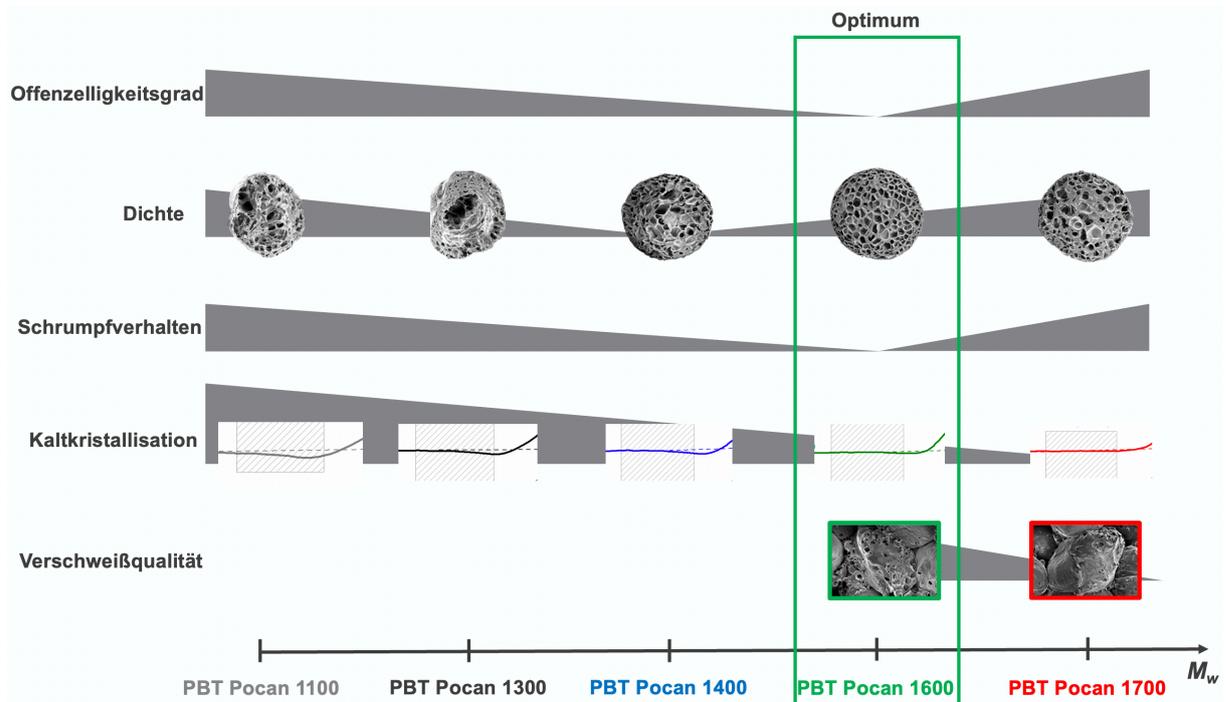


Abbildung 69. Übersicht der Parameter, die den Verschweißprozess von Partikelschäumen aus PBT-Materialien mit unterschiedlichen Molekulargewichten M_w , beeinflussen.

Fazit:

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Verwendung längerer linearer Ketten die Kristallisationsfähigkeit von PBT deutlich herabsetzt und zum ersten Mal eine Verschweißung einer linearen PBT-Kettenarchitektur ermöglicht. Die bereits in Kapitel 5.2 herausgearbeiteten Einzelpartikeleigenschafts-Verschweiß-Beziehungen ließen sich erfolgreich auf die in Kapitel 5.3 verwendeten linearen Kettenarchitektursysteme übertragen. PBT-Partikel mit niedrigerem M_w besitzen einen höheren Offenzelligkeitsgrad und weisen daher ein größeres Schrumpfverhalten auf. Dadurch minimiert sich die Kontaktfläche zwischen benachbarten Partikeln innerhalb der Kavität, sodass keine Haftung zwischen den Partikeln realisiert werden konnte. PBT-Materialien mit höheren M_w können aufgrund ihrer höheren Schmelzfestigkeit zu Partikelschäumen mit einem geringeren Offenzelligkeitsgrad verarbeitet werden. Dies spiegelt sich in TMA-Untersuchungen in einer ausgeprägteren Wärmeausdehnung wider, wodurch sich die Kontaktfläche zwischen den Partikeln in der Kavität vergrößert. Außerdem zeigen diese ein

geringeres Kalt-Kristallisationsverhalten, wodurch sich die Zeit für die Interdiffusion, Verschlaufung und anschließender Kokristallisation von Polymerketten in der gemeinsamen Grenzfläche verlängert.

Zwar konnte erstmalig eine Verschweißung für eine lineare Kettenarchitektur realisiert werden, allerdings ist die Verschweißgüte, verglichen mit den CE-modifizierten Partikeln, deutlich schlechter. Dies äußert sich im Bruchverhalten der verschweißten Platten, die einen reduzierten *intra-bead*-Anteil (40% für E-PBT Pocan 1600) im Vergleich zu den CE-modifizierten Partikeln (*intra-bead*-Anteil von 70-90 %) aufweisen. Es ist davon auszugehen, dass sich abhängig von der Kettenarchitektur unterschiedlich dicht ausgeprägte Verschlaufungsnetzwerke in der Grenzfläche benachbarter Partikel ausbilden können. Dies resultiert in einer unterschiedlichen Bindungsstärke zwischen Partikeln im Formteil. Insofern ist es von großem Interesse, den Einfluss der chemischen PBT-Kettenstruktur auf das Schäum- und Verschweißverhalten zu erfassen. Das folgende Kapitel 5.4 greift diesen Themenkomplex auf.

5.4 Einfluss des Verzweigungsgrades auf das Schäum- und Verschweißverhalten von PBT

Wie in Kapitel 2.3.3 dargestellt, werden bei der Reaktion von PBT mit einem epoxidgruppenhaltigen CE verzweigte, evtl. auch vernetzte Kettenstrukturen gebildet. Unlösliche Rückstände weisen auf Vernetzungen im Polyester hin und erschweren eine chemische Strukturanalyse. Die unbekannte Kettenstruktur des CE-modifizierten PBT erschwert bislang die vollständige Aufklärung des Wirkmechanismus des Verschweißens. Daher sollen die bisher eingesetzten Systeme, bestehend aus PBT-Matrix und CE, so vereinfacht werden, dass systematisch variierte Architekturen der PBT-Polyesterhauptkette entstehen, um so ein Verständnis der ablaufenden Reaktionen und physikalischen Vorgänge zu ermöglichen. Der Einfluss linearer Polyesterhauptketten wurde bereits im vorangegangenen Kapitel 5.3 dargestellt. In Kapitel 5.4 soll nun systematisch der Einfluss definiert verzweigter PBT-Kettenstrukturen auf das Schäum- und Verschweißverhalten herausgearbeitet werden. Die in Kapitel 4.1 beschriebenen verzweigten Formulierungen sollen zu Partikelschäumen verarbeitet werden. Durch die gezielte Einführung von Verzweigungen in das Polyesterrückgrat liegen definierte Kettenarchitekturen vor, die für den geplanten Untersuchungsansatz als Modellsubstanzen dienen.

5.4.1 Thermische Eigenschaften des ungeschäumten PBT

In Abbildung 70 sind die DSC-Kurven verschiedener PBT-Materialien dargestellt, um den Einfluss der PBT-Kettenarchitektur auf das Kristallisationsverhalten zu ermitteln.

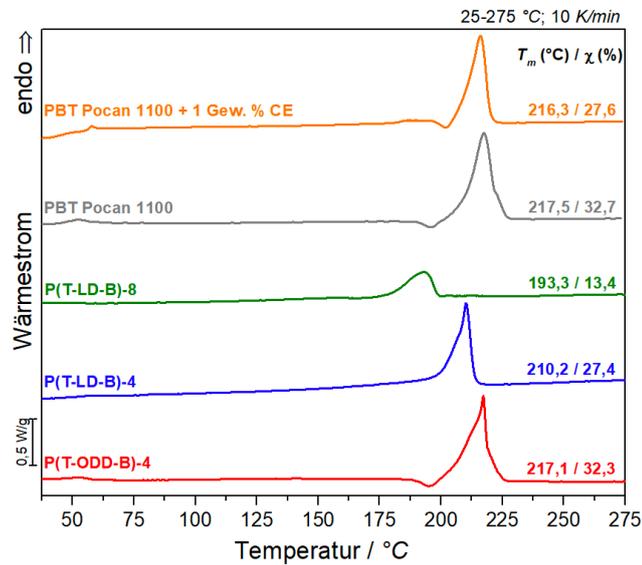


Abbildung 70. DSC-Thermogramme der kompakten linearen und verzweigten Modellsysteme.

Tabelle 17. Auflistung der thermischen Kennwerte der kompakten linearen und verzweigten Modellsysteme.

Material	ΔH_s / J/g	χ / %	T_m / °C
P(T-ODD-B)-4	45,2	32,3	217,1
P(T-LD-B)-4	38,3	27,4	210,2
P(T-LD-B)-8	18,8	13,4	193,3
PBT Pocan 1100	45,8	32,7	217,5
PBT Pocan 1100 + 1 Gew. % CE	38,5	27,6	216,3

Wie bereits für PBT Pocan 1300 gezeigt werden konnte, erhöht die CE-Modifizierung auch für lineares PBT Pocan 1100 dessen sterischen Anspruch, was auf den Einbau von Verzweigungen in die PBT-Struktur zurückzuführen ist. Dies äußert sich in einer reduzierten Kettenbeweglichkeit, die das Kristallisationsverhalten im Vergleich zum linearen PBT herabsetzt. Entsprechend ist die Kristallinität χ des CE-modifizierten Pocan 1100, dessen Schmelzpunkt T_m und auch die Kalt-Kristallisation im Vergleich zum linearen PBT Pocan 1100 herabgesetzt. Wie in Abbildung 70 zu sehen ist, weisen der Kontrollpolyester P(T-ODD-B)-4 und PBT Pocan 1100 sehr

ähnliche thermische Eigenschaften in Bezug auf ihren Schmelzpunkt ($T_m \sim 217 \text{ °C}$) und ihre Kristallinität ($\chi \sim 32\%$) auf. Durch die gezielte Einführung von Alkylseitenketten in das Polyesterückgrat des Kontrollpolyesters P(T-ODD-B)-4 entstehen Polyester mit systematisch eingebauten Verzweigungen (P(T-LD-B)-4 und P(T-LD-B)-8)). Ein steigender LD-Gehalt verschiebt den Schmelzpeak T_m zu niedrigeren Temperaturen und verringert die relative Kristallinität χ . Aus struktureller Sicht nimmt der sterische Anspruch mit höherem Verzweigungsgrad zu und führt somit zu einer geringeren Kristallisationsfähigkeit. Die Kristallisationsfähigkeit von PBT scheint durch den Einbau von Alkylseitenketten in die Polyesterhauptkette stärker beeinflusst zu sein, als durch die Kettenstrukturveränderungen, die durch die CE-Modifizierung hervorgerufen werden.

5.4.2 Rheologische Eigenschaften der Kompaktmaterialien

Für alle PBT-Materialien wurden oszillatorische Frequenzmessungen bei 250 °C durchgeführt, um den Einfluss der Kettenarchitektur auf das Fließverhalten zu untersuchen (Abbildung 71).

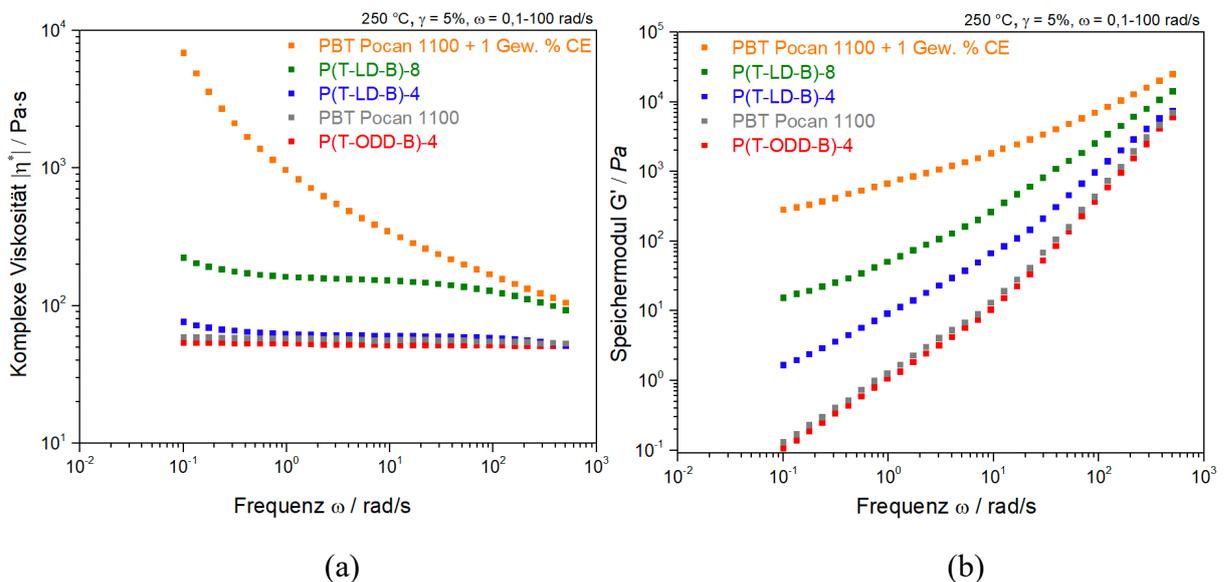


Abbildung 71. Scherrheologische Charakterisierung der linearen und verzweigten Modellsysteme.

Sowohl das kommerziell erhältliche PBT Pocan 1100 als auch der lineare Kontrollpolyester P(T-ODD-B)-4 weisen über den gesamten Frequenzbereich eine konstante Viskosität auf. Die Viskositätsverläufe beider betrachteten linearen Strukturen sind annähernd deckungsgleich. Das Einbringen von Verzweigungen (LD-Gehalt) verändert das rheologische Verhalten erheblich. Verzweigungen bewirken zusätzliche Einschränkungen bei der Betrachtung einer Poly-

merkette im Reptationsmodell von *Doi* und *Edwards* [158]. Sie sind aufgrund ihrer längeren Relaxationszeit anfälliger für Entschlaufungsprozesse als lineare Ketten. [213] Daher verschiebt sich, wie in Abbildung 71a zu sehen ist der Übergang von einem Newtonschen Plateau zum sog. Scherverdünnungsbereich mit steigendem LD-Gehalt zu niedrigeren Frequenzen hin. Nach *Coppola et al.* [214] lassen sich Strukturänderungen in viskoelastischen Materialien sehr gut über die Aufnahme des Speichermoduls G' ermitteln. In Abbildung 71b ist der Speichermodul G' als Funktion der Frequenz ω aufgetragen. Aus der Literatur [215] ist bekannt, dass G' mit der Steigung 2 für lineare Polymere im Bereich niedriger Frequenzen ansteigt. Sowohl PBT Pocan 1100 als auch der Kontrollpolyester P(T-ODD-B)-4 weisen eine Steigung von 1,78 im Bereich niedriger Frequenzen auf, was auf eine lineare Kettenarchitektur hinweist. Die verzweigten Materialien weichen von diesem Verhalten ab. G' nimmt bei niedrigen Frequenzen und steigendem LD-Gehalt zu, die Steigung von G' für P(T-LD-B)-4 und P(T-LD-B)-8 verringert sich auf 1,3 und 1. Diese Ergebnisse deuten auf einen längeren Relaxationsmechanismus für verzweigte Kettenarchitekturen hin. [215] Die CE-Modifizierung von PBT Pocan 1100 führt zu einem starken Anstieg der komplexen Viskosität bei niedrigen Frequenzen, was typisch für vernetzte Bestandteile im Polymer ist. [216] Darüber hinaus ist das Verhalten des Speichermoduls G' im Bereich niedriger Frequenzen (Potenzgesetzabhängigkeit $G' \sim \omega^{0,6}$) charakteristisch für teilvernetzte Polymerkettenarchitekturen, wie von *Chambon* und *Winter* gezeigt wurde. [217]

Nach dem Austritt aus der Düse bewirkt der CO_2 -Gasinnendruck der Schaumzellen eine äquibiaxiale Ausdehnung der umgebenden Schmelze. Während des Schäumens treten Dehnraten von $1\text{-}5\text{ s}^{-1}$ auf. Somit ist die Dehnviskosität ein Maß für den Widerstand gegen die Verstreckung. [102] Im Hinblick auf den Schäumungsprozess begünstigt eine auftretende Dehnverfestigung die Stabilisierung der entstehenden Schaumzellen, da die erhöhte Dehnungviskosität den Widerstand gegen einen Schmelzebruch erhöht. Um den Einfluss der Verzweigungen auf das Dehnverfestigungsverhalten herauszuarbeiten, wurden Dehnungviskositätsmessungen bei repräsentativen Dehnraten von 1 und 3 s^{-1} durchgeführt und mit dem linearen Kontrollpolyester P(T-ODD-B)-4 verglichen (Abbildung 72).

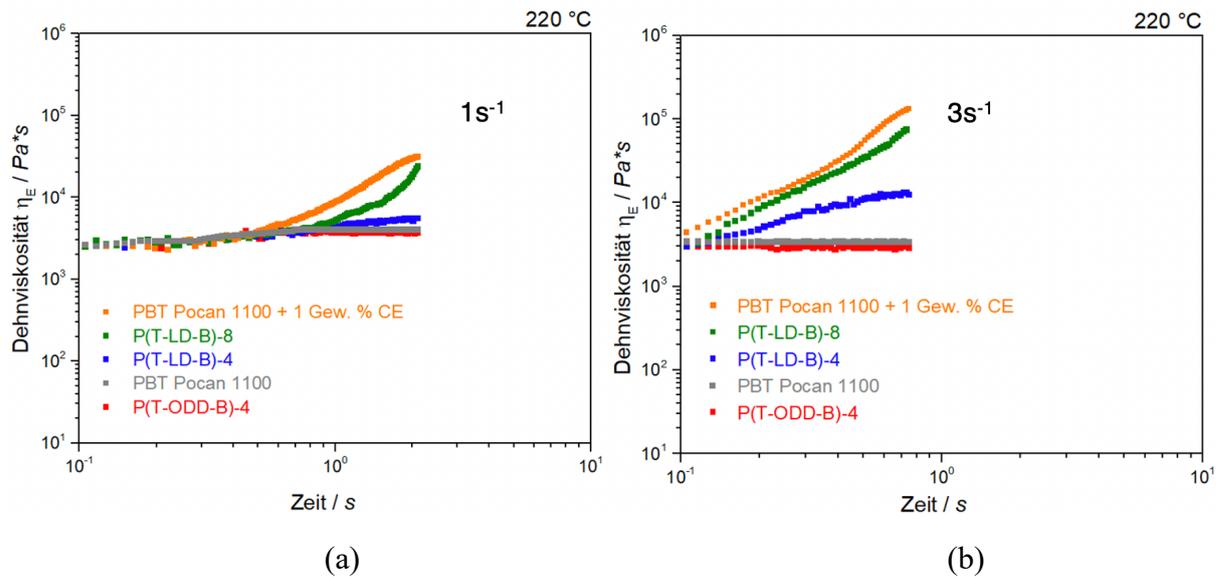


Abbildung 72. Dehnrheologische Charakterisierung der linearen und verzweigten Modellsysteme.

Die Modellsysteme wurden auch mit PBT Pocan 1100 und dem mit 1 Gew. % CE modifizierten PBT Pocan 1100 verglichen. Sowohl für P(T-ODD-B)-4 als auch für PBT Pocan 1100 liegen die zeitabhängigen uniaxialen Dehnungsviskositäten für alle betrachteten Dehnraten im linear-viskoelastischen Bereich. Bei linearen Makromolekülen nimmt der Dehnungswiderstand mit zunehmender Dehnrates $\dot{\epsilon}$ nicht zu. Die verzweigten Modellsysteme zeigen beide einen Anstieg über den linear-viskoelastischen Bereich, sprich eine Dehnverfestigung. Je größer der LD-Gehalt, desto ausgeprägter erscheint die Dehnverfestigung. Im Vergleich zum linearen Kontrollpolymer P(T-ODD-B)-4 können die verzweigten Copolyester P(T-LD-B)-4 und P(T-LD-B)-8 gemäß dem Reptationsmodell aufgrund ihrer abnehmenden Verformbarkeit weniger aus ihren Reptationsröhren gleiten und haften an den Röhrengrenzen. Mit steigendem Verzweigungsgrad nimmt die Anzahl der Verschlaufungs-/Verhakungspunkte zu. [105] Dies erklärt, warum die Dehnverfestigung für P(T-LD-B)-8 im Vergleich zu P(T-LD-B)-4 stärker ausgeprägt ist. Das Ausmaß der Dehnverfestigung ist für das mit 1 Gew. % CE modifizierte PBT Pocan 1100 am größten. Das betrachtete Phänomen lässt sich auf Strukturänderungen (Vernetzung, Verzweigung) in PBT, welche durch die CE-Modifizierung hervorgerufen werden, zurückführen. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Dehnverfestigung gerade für teilvernetzte Systemen besonders stark ausgeprägt ist. [218–220]

Für anschließende Partikelschaumextrusionsversuche konnte der Kontrollpolyester P(T-ODD-B)-4 nicht in ausreichender Menge hergestellt werden (entsprechende Monomere sind sehr

teuer). Die thermischen und rheologischen Untersuchungen (Kapitel 5.4.1 und 5.4.2) zeigen, dass der Kontrollpolyester P(T-ODD-B)-4 und das kommerziell erhältliche PBT Pocan 1100 sehr ähnliche thermische und rheologische Eigenschaften aufweisen. Der Einfluss des Verzweigungsgrades der Modellsysteme auf das Partikelschaum- und Verschweißverhalten wurde daher in den folgenden Kapiteln im Vergleich zum linearen, kommerziell erhältlichen PBT Pocan 1100 herausgearbeitet.

5.4.3 Optische Eigenschaften und Zellmorphologie der Schaumpartikel

Abbildung 73 veranschaulicht das optische Erscheinungsbild der PBT-Partikel des linearen Pocan 1100, der verzweigten Modellsysteme P(T-LD-B)-4 und P(T-LD-B)-8 und des CE-modifizierten Pocan 1100. Es ist ersichtlich, dass die Partikelform mit steigendem Verzweigungsgrad bzw. im Falle des vernetzten Materials (Pocan 1100 + 1 Gew. % CE) eine zunehmend sphärische Geometrie aufweist.

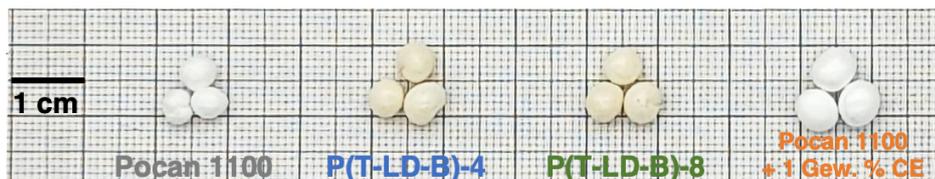


Abbildung 73. Schaummorphologien der linearen und verzweigten PBT-Modellsysteme.

Die Dichten und Zelldichten der verschiedenen Partikelschäume sind in Abbildung 74 dargestellt. Die Auswertung erfolgte mithilfe der in Abbildung 75 dargestellten REM-Aufnahmen.

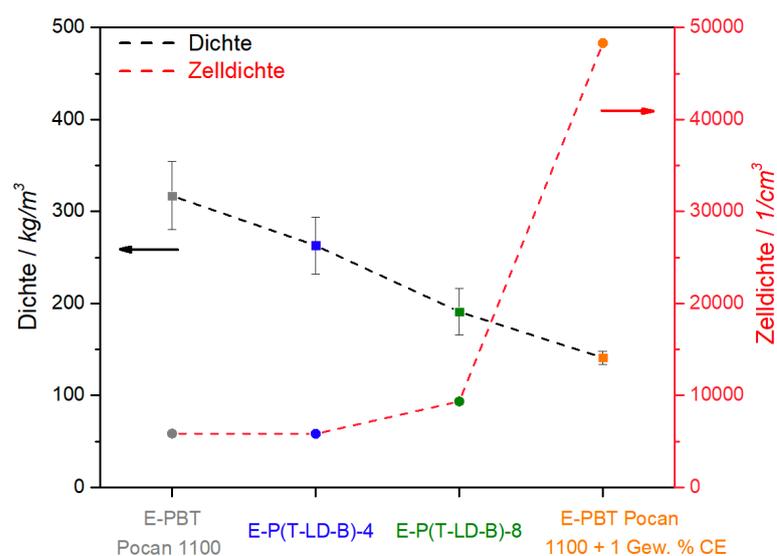


Abbildung 74. Schaumdichte und Zelldichte der linearen und verzweigten PBT-Modellsysteme.

E-PBT Pocan 1100 zeigt eine eher grobe Zellstruktur als Folge vieler koaleszierter Zellen (Abbildung 75). Entsprechend klein fällt die ermittelte Zelldichte ($5 \cdot 10^3$ Zellen pro cm^3) und entsprechend hoch die Partikeldichte aus ($317 \pm 37 \text{ kg/m}^3$). Im Vergleich zum linearen E-PBT Pocan 1100 zeigen die verzweigten Modellsysteme P(T-LD-B)-4 und P(T-LD-B)-8 geringere Dichten und erhöhte Zelldichten. Mit steigendem LD-Gehalt wird die Zellmorphologie homogener, was sich in einer engeren Zellgrößenverteilung widerspiegelt (Abbildung 76).

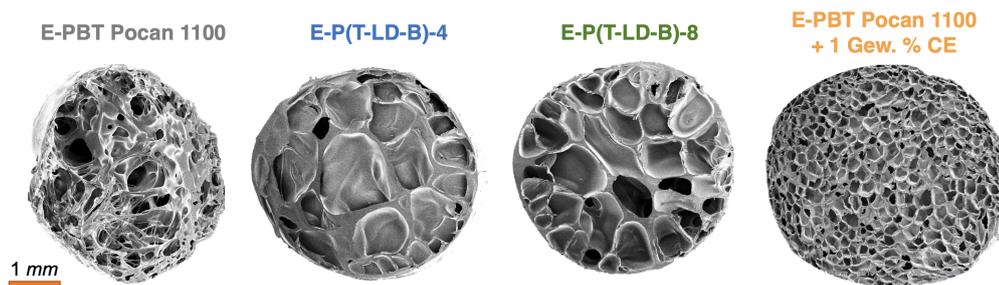


Abbildung 75. Partikelschaummorphologien der linearen und verzweigten PBT-Modellsysteme.

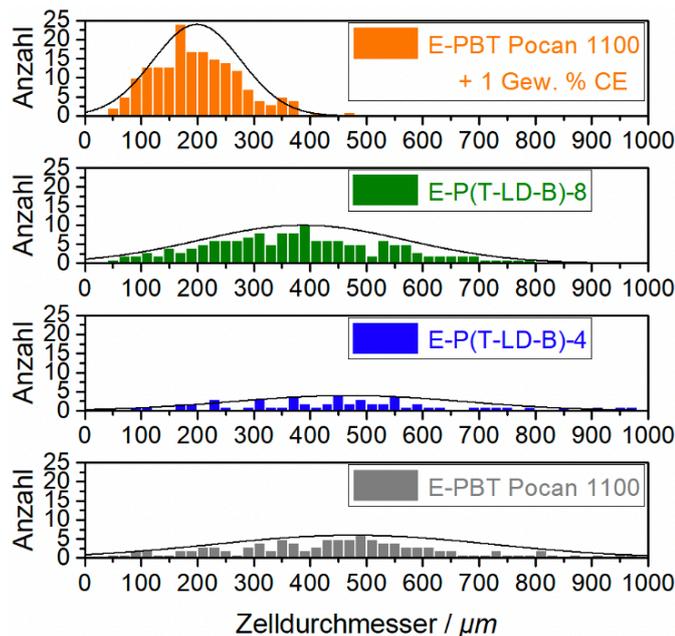


Abbildung 76. Zellgrößenverteilung der Partikelschäume der linearen und verzweigten PBT-Modellsysteme.

Die niedrigste Dichte wird für E-PBT Pocan 1100 + 1 Gew.-% CE erreicht ($141 \pm 7 \text{ kg/m}^3$). In diesem Vergleich zeigen die CE-modifizierte Perlen die höchste Zelldichte ($48 \cdot 10^3$ Zellen pro cm^3) und die homogenste Zellmorphologie. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den Erkenntnissen, die aus den Dehnrheologiemessungen gewonnen werden konnten

(Abbildung 72). Es ist literaturbekannt, dass ein dehnverfestigendes Verhalten während des Expansionsprozesses die Ausbildung einer homogenen Zellmorphologie begünstigt und die Schäumbarkeit eines Materials verbessert. [1,221]

5.4.4 Offenzelligkeit

Die Resultate der Offenzelligkeitsmessungen in Abbildung 77 bekräftigen die vorherigen Annahmen. Je ausgeprägter das Dehnverfestigungsverhalten in Abbildung 72 erscheint, desto größer fällt die zellstabilisierende Wirkung während des Schäumvorgangs aus. Die Zellwände sind zunehmend weniger beschädigt, sodass Zellkoaleszenzphänomene weniger häufig auftreten und folglich auch der Offenzelligkeitsgrad mit steigendem Dehnungswiderstand abnimmt. Wie bereits aus Kapitel 5.2.2 und 5.3.3 hervorgeht, besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Dichte und dem Offenzelligkeitsgrad. Sobald Zellgas während des Aufschäumvorgangs aus einer zellwandbeschädigten Zelle entweicht, wird der Expansionsprozess aufgrund des erheblichen Gas- und Druckverlusts innerhalb einer Zelle drastisch herabgesetzt.

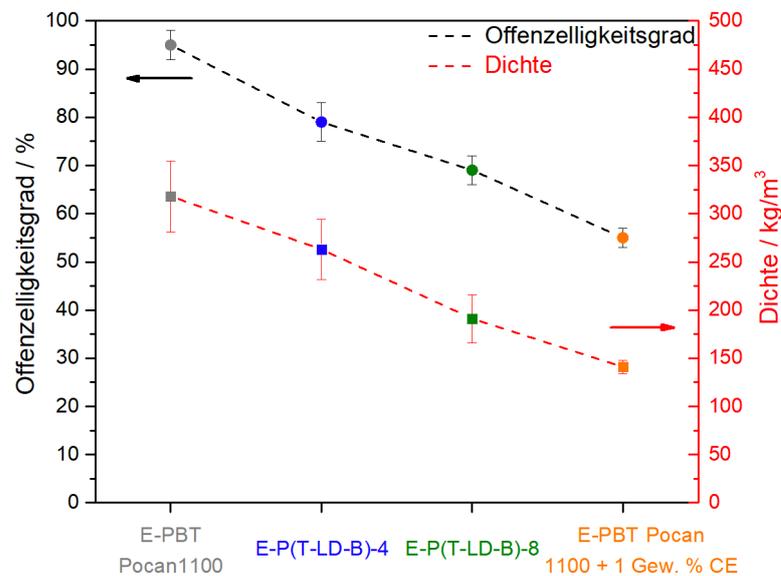


Abbildung 77. Offenzelligkeitsgrad der linearen und verzweigten PBT-Modellsysteme.

5.4.5 Thermische Charakterisierung der Schaumpartikel

In Abbildung 78 sind die ersten Aufheizkurven der jeweiligen äußeren Schicht der Partikelschäume dargestellt. Tabelle 18 liefert eine Zusammenfassung der ermittelten thermischen Kennwerte.

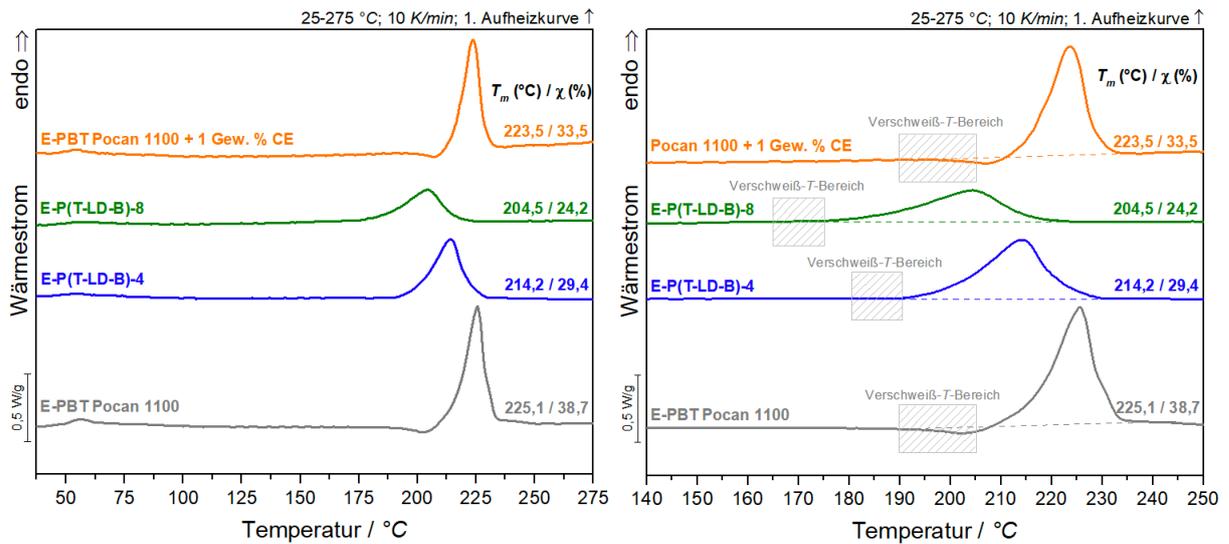


Abbildung 78. DSC-Thermogramme der Partikelschäume der linearen und verzweigten Modellsysteme.

Tabelle 18. Thermische Kennwerte der Partikelschäume der linearen und verzweigten Modellsysteme.

Material	ΔH_s / J/g	χ / %	T_m / °C
P(T-LD-B)-4	41,2	29,4	214,2
P(T-LD-B)-8	33,9	24,2	204,5
PBT Pocan 1100	54,2	38,7	225,1
PBT Pocan 1100 + 1 Gew. % CE	46,9	33,5	223,5

Im Vergleich zu den in Abbildung 70 dargestellten DSC-Thermogrammen der Kompaktmaterialien besitzen die entsprechenden Schäume sowohl höhere Schmelzpunkte T_m als auch größere Kristallinitäten χ . Zurückzuführen sind diese Sachverhalte auf dehnungsinduzierte Kristallisationseffekte während des Schäumvorgangs, die bereits in Kapitel 5.1 diskutiert wurden. Die gezielte Einführung von Alkylseitenketten in das Polyesterrückgrat bewirkt eine Verschiebung des Schmelzpeak T_m zu niedrigeren Temperaturen und eine Verringerung der relativen Kristallinität χ mit steigendem LD-Gehalt. Gemäß der Erkenntnisse aus den vorangegangenen Kapiteln ist im Hinblick auf den Verschweißprozess besonderes Augenmerk auf evtl. auftretende Kalt-Kristallisationsphänomene zu legen. Auffällig ist, dass die verzweigten Modellsysteme P(T-LD-B)-4 und P(T-LD-B)-8 nicht nachkristallisieren. Es ist davon auszugehen, dass der erhöhte sterische Anspruch der Alkylseitenketten im Polyesterrückgrat das Kristallisationsvermögen derartig herabsetzt, dass eine Nachkristallisation vollkommen ausbleibt. Daraus

leiten sich wichtige neue Erkenntnisse hinsichtlich des bislang strukturell nicht identifizierten CE-modifizierten PBT-Materials ab. Wie aus Abbildung 71 und 72 hervorgeht, beeinflusst die Kettenstrukturveränderung, die durch die CE-Modifizierung hervorgerufen wird, das scher- und dehnreologische Verhalten des PBT im größeren Maße als die Alkylseitenketten in den verzweigten Modellsystemen (P(T-LD-B)-4 und P(T-LD-B)-8). Allerdings kann die Veränderung des sterischen Anspruchs im CE-modifizierten System nicht derartig stark ausgeprägt sein wie in den verzweigten Modellsystemen, da selbst nach der CE-Modifizierung noch kristallisierbare Anteile in PBT verbleiben und weiterhin eine Kaltkristallisation ermöglichen (Abbildung 78). Bereits in den Arbeiten von *Standau et al.* ließ sich CE-modifizierte Struktur nicht lösen. [1] Es ist literaturbekannt, dass die Reaktion mit Joncryl[®] CE häufig unlösliche Rückstände ergeben, die auf Vernetzungen im Polyester hinweisen und eine chemische Strukturanalyse erschweren. [139–141] Die Untersuchungen des rheologischen Verhaltens in Abbildung 71 und 72 deuten ebenfalls auf eine teilvernetzte Struktur hin. Es ist davon auszugehen, dass die CE-Modifizierung unregelmäßige, weitmaschige Vernetzungen in der PBT-Kette induziert, sodass weiterhin mobile, kristallisierbare Kettensegmente in der modifizierten Struktur verbleiben.

5.4.6 Thermomechanische Analyse

Wie in den vorangegangenen Kapiteln müssen auch die Modellsysteme mittels TMA untersucht werden, um daraus Voraussagen über das Aufheizverhalten der Partikel in der Kavität eines Formteilautomaten zu treffen. Für alle in Abbildung 79 betrachteten Kurven treten im Bereich T_g Spannungsrelaxationsphänomene auf. In den rheologischen Untersuchungen konnte bereits gezeigt werden, dass für die verzweigten Systeme längere Relaxationszeiten auftreten als für lineares PBT (Abbildung 71). Folglich ist die Spannungsrelaxation und der damit einhergehende Schrumpf für lineares PBT am stärksten und für das CE-modifizierte PBT am schwächsten ausgeprägt. Im weiteren Temperaturverlauf, oberhalb T_g , weisen die Partikel, abhängig von ihrem Offenzelligkeitsgrad (Abbildung 77), alle ein Ausdehnungsverhalten auf. Entsprechend zeigen die CE-modifizierten Partikel (mit dem geringsten Offenzelligkeitsgrad) die größte Ausdehnung als Folge der Gasausdehnung in den geschlossenen Zellen. Sobald die Partikel ihre materialspezifische Schmelztemperatur T_m (dargestellt in Abbildung 78) allmählich erreichen, verlieren sie ihre Dimensionsstabilität und erfahren einen starken Schrumpf.

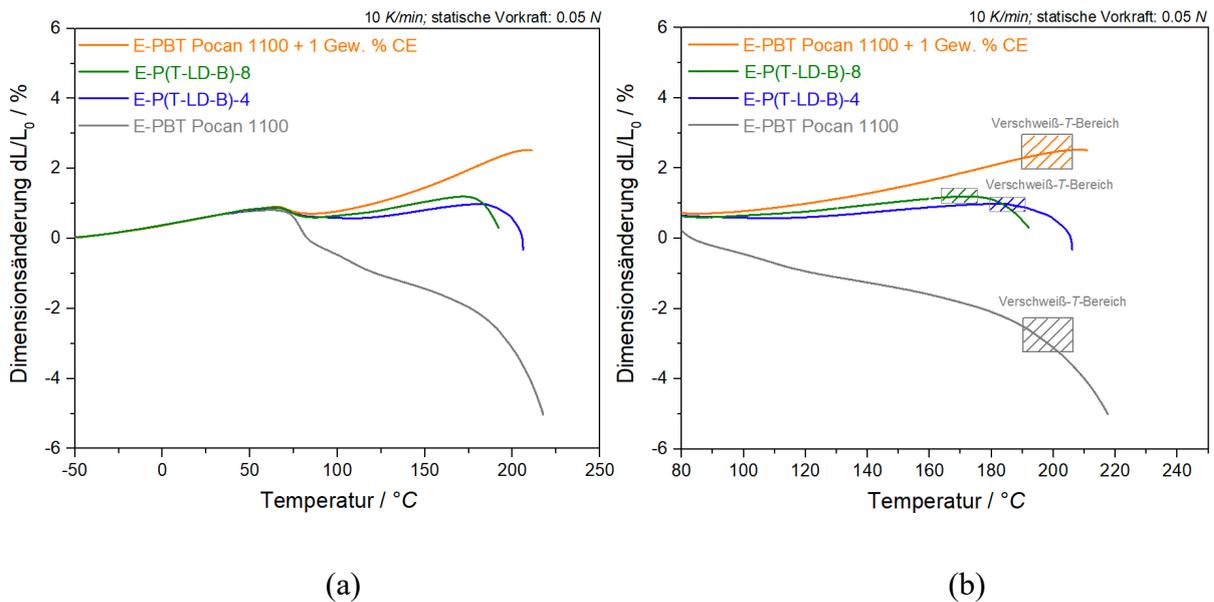


Abbildung 79. TMA-Einzelpartikelmessungen der Partikelschäume der linearen und verzweigten Modellsysteme.

5.4.7 Verschweißung der Partikel

Wie bereits aus Kapitel 5.3.6 hervorgeht, können die Partikel aus PBT Pocan 1100 nicht zu einem Bauteil verschweißt werden. Für die Modellsysteme konnten Formteile mit Dichten von 389 kg/m^3 (P(T-LD-B)-4) und 351 kg/m^3 (P(T-LD-B)-8) hergestellt werden. Aus den CE-modifizierten Partikeln konnten in diesem Materialvergleich Formteile mit der geringsten Dichte (244 kg/m^3) hergestellt werden. Die Güte der Verschweißung wurde durch Betrachtung der unter Biegebelastung (Abbildung 80) entstandenen Bruchflächen (Abbildung 81) mittels REM beurteilt. In Tabelle 19 sind die Kennwerte der mechanischen Prüfung aufgelistet.

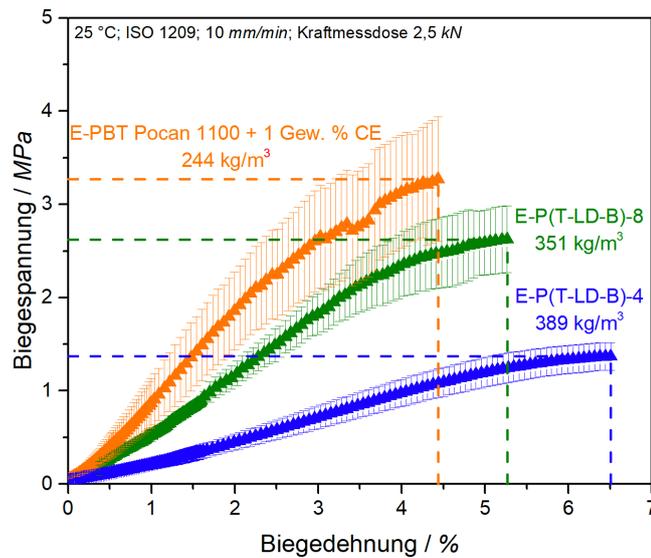


Abbildung 80. Drei-Punkt-Biegetests der verschweißten E-PBT Formteile der verzweigten PBT-Modellsysteme.

Tabelle 19. Mechanische Kennwerte der verschweißten E-PBT Formteile der verzweigten PBT-Modellsysteme.

Material	Dichte / kg/m ³	Biegemodul / MPa	Bruchspannung/ MPa	Bruchdehnung / %
E-P(T-LD-B)-4	389 ± 5	22 ± 5	1,4 ± 0,1	6,5 ± 0,4
E-P(T-LD-B)-8	351 ± 6	68 ± 7	2,6 ± 0,4	5,3 ± 0,3
E-PBT 1100 + 1 Gew. % CE	244 ± 5	91 ± 14	3,3 ± 0,4	4,4 ± 0,3



Abbildung 81. REM-Bruchbilder der unter Biegebelastung gebrochenen E-PBT Formteile der verzweigten PBT-Modellsysteme.

Die mechanischen Kennwerte der in Abbildung 80 dargestellten Kurvenverläufe lassen sich aufgrund der unterschiedlichen Dichten der Bauteile nur bedingt miteinander vergleichen. Dennoch lassen sich für die betrachteten PBT-Materialsysteme bekannte Korrelationen ableiten.

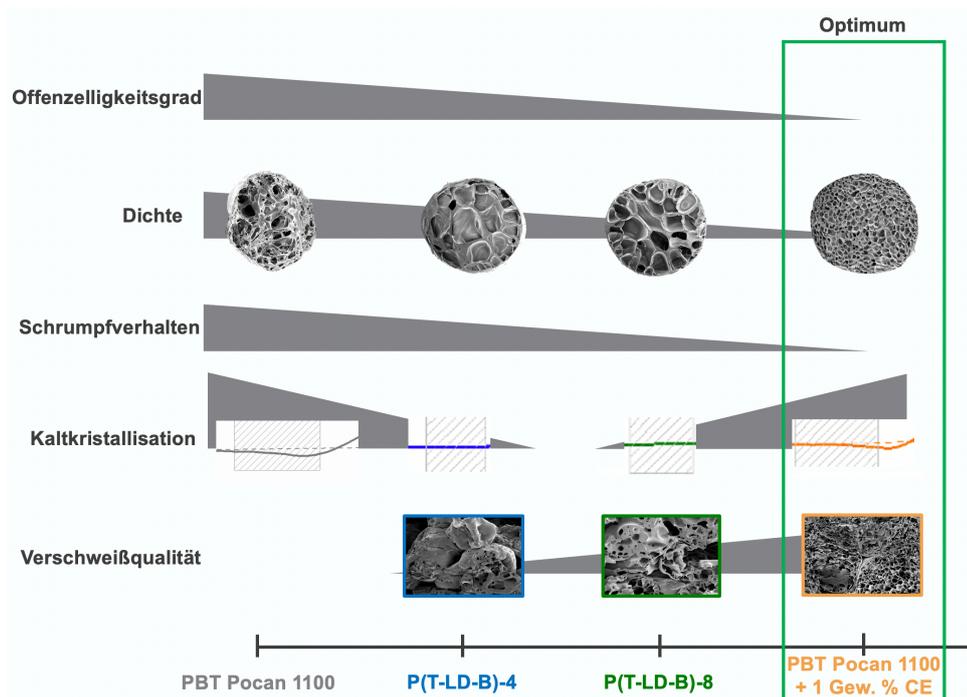


Abbildung 82. Übersicht der Parameter, die den Verschweißprozess von Partikelschäumen der linearen und verzweigten PBT-Modellsysteme beeinflussen.

Am wohl auffälligsten erscheint, dass das Formteil des CE-modifizierten Materials trotz der geringsten Dichte den höchsten E-Modul, die höchste Bruchspannung und auch die höchste Bruchdehnung aufweist. Zunächst wird aus Abbildung 81 ersichtlich, dass die unter Biegebelastung entstandene Bruchfläche der CE-modifizierten Rezeptur den höchsten *intra-bead-Anteil* aufweist. Aus den vorangegangenen thermischen Einzelpartikelanalysen des CE-modifizierten Materialsystems ging hervor, dass die entsprechenden Partikel aufgrund ihres geringsten Offenzelligkeitsgrads das am stärksten ausgeprägte Ausdehnungsverhalten aufweisen (Abbildung 78). Entsprechend können benachbarte Partikel in der Kavität große Oberflächenkontakte ausbilden, was sich positiv auf die Ketteninterdiffusionsprozesse auswirkt. Weiterhin konnte in Kapitel 5.1 gezeigt werden, dass die CE-modifizierten PBT-Partikel im Gegensatz zu den verzweigten Modellsystemen im Bereich der Verschweißtemperatur nachkristallisieren können. In Kapitel 5.1.4 konnte nachgewiesen werden, dass die verzögerte Kalt-Kristallisation eine Kokristallisation der zuvor in der gemeinsamen Partikelgrenzfläche verschlauften Polymerketten unterhalb deren Schmelzpunkt T_m bewirken kann. Grundvoraussetzung für die Kokristallisation in der Grenzfläche ist ein angepasstes Kristallisationsverhalten und das Auftreten eines Kalt-Kristallisationspeaks. Da die verzweigten Modellsysteme entsprechend Kapitel 5.4 keine Nachkristallisationseffekte beim Aufheizen zeigen, ist davon auszugehen, dass die

Bindung in den Formteilen der verzweigten Modellsysteme rein auf physikalischen Verschlaufungsnetzwerken beruht. Somit würden im CE-modifizierten Formteil stärkere Partikelbindungskräfte als in den Modellsystemen vorliegen, da diese nicht nur auf einem physikalischen Verschlaufungsnetzwerk, sondern zusätzlich auch durch Kristallisationsphänomene in der Grenzfläche verursacht würden. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden die unter Biegebelastung entstandenen Bruchflächen ähnlich wie in Kapitel 5.1.4 mittels REM auf kristalline Strukturen untersucht (Abbildung 83).

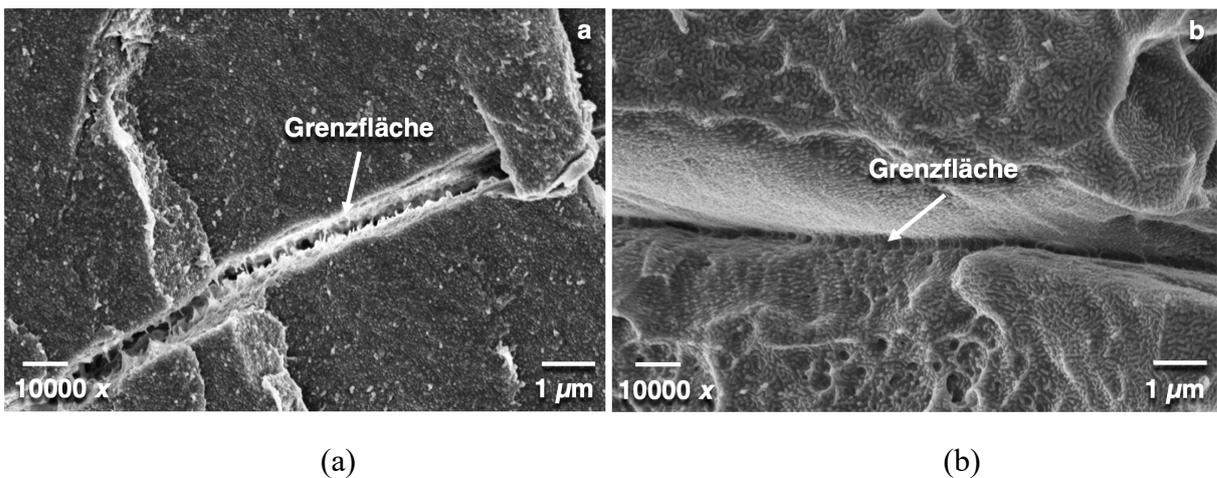


Abbildung 83. REM-Aufnahmen der Partikelgrenzflächen in den verschweißten Formteilen (a) E-P(T-LD-B)-8 und (b) E-PBT Pocan 1100 + 1 Gew. % CE

Repräsentative vergrößerte Aufnahmen der Partikelgrenzflächen konnten mittels REM für die verschweißten Formteile E-P(T-LD-B)-8 und E-PBT Pocan 1100 + 1 Gew. % CE generiert werden. In Abbildung 83b (CE-mod. Formteil) sind ähnlich wie in Abbildung 43 (Kapitel 5.1.4) Lamellen entlang der Grenzfläche zu erkennen, die in benachbarten sich verbindenden Partikeln eingearbeitet sind. In Abbildung 83a (E-P(T-LD-B)-8) sind lamellare Strukturen auf der Partikeloberfläche, allerdings nicht in der Grenzfläche sichtbar. Es ist davon auszugehen, dass die Partikelhaftung in E-P(T-LD-B)-8 Formteilen größtenteils auf physikalische Verschlaufungsnetzwerke zurückzuführen ist und im CE-modifizierten System zusätzlich durch Kristallisationsphänomene verursacht wird. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der Annahme (Kapitel 5.1.4), dass ein Kokristallisationsphänomen über PBT-Partikelgrenzen hinweg ausschließlich in PBT-Materialsystemen auftritt, die unterhalb ihres Schmelzpunktes T_m zur Kalt-Kristallisation befähigt sind.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das **Hauptziel** dieser wissenschaftlichen Arbeit bestand in der Aufklärung des Verschweißmechanismus von Polybutylenterephthalat-Partikelschäumen (E-PBT). Bislang war literaturbekannt, dass das Verschäumen und Diffusions-Verschweißen von PBT-Schaumpartikeln nur mit einem epoxid-gruppenhaltigen *chain extender* (CE) möglich ist. Im Falle des E-PBT kommt keiner der etablierten Diffusions-Verschweißmechanismen, wie im Falle von EPS, EPP oder E-TPU, zum Tragen. PBT ist teilkristallin mit nur einem Schmelzpeak. Durch CE unspezifisch chemisch modifiziertes E-PBT verschweißt deutlich unterhalb der Schmelztemperatur von PBT, aber oberhalb T_g .

Gemäß dem **ersten Teilziel** konnte ein Verständnis erarbeitet werden, inwiefern das Kristallisationsverhalten die Verschweißung von E-PBT beeinflusst. Da der Prozess des Verschweißens in einem dünnen Bereich an den Oberflächen benachbarter Schaumperlen über die Partikelgrenzen hinweg stattfindet, bildete die Untersuchung der kristallinen Eigenschaften der Oberflächen der PBT-Einzelpartikel die Grundlage für das Verständnis der Vorgänge beim Diffusions-Verschweißen des Schaums. Dabei konnte mittels kinetischer *Avrami*-Kristallisationsstudien (Kapitel 5.1) gezeigt werden, dass die chemische Modifikation mit einem CE das Kristallisations- und auch das Kaltkristallisationsvermögen im Verschweiß-Temperaturbereich erheblich herabsetzt. Der spätere Einsatz der Kaltkristallisation verlängert dabei die Zeit, in der Polymerketten über die Partikelgrenzen hinweg diffundieren und gemeinsam verschlaufen können. Unmodifiziertes E-PBT hingegen kristallisiert im Verschweiß-Temperaturbereich zu schnell und hemmt dadurch das Kettendiffusionspotential über gemeinsame Grenzflächen hinweg.

In weiteren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die durch die CE-Modifikation hervorgerufene, verzögerte Kalt-Kristallisation eine Kokristallisation der zuvor in der gemeinsamen Partikelgrenzfläche verschlaufenen Polymerketten bewirken kann. Auf Grundlage der theoretischen Überlegungen des *Gibbs-Thomson*-Modells wurden die sich einstellenden Lamellendicken der kokristallisierten Phase in der Grenzfläche eines verschweißten E-PBT-Formteils berechnet. Die mittlere Größe der theoretisch vorhergesagten Lamellendicke entsprach der Dicke der Lamellen, die in REM-Aufnahmen der Grenzfläche von verschweißten Partikeloberflächen gefunden werden konnte. Anders als bei EPP und ETPU wird die Kokristallisation in der Grenzfläche nicht als Folge einer Rekristallisation einer abgekühlten Schmelze, sondern als Folge einer verzögerten Kalt-Kristallisation in CE-modifizierten E-PBT hervorgerufen. Somit

beruht die Bindungskraft der PBT-Partikel im verschweißten Bauteil nicht nur auf physikalischen Verschlaufungsnetzwerken, sondern zusätzlich auf Kristallisationsphänomenen in der Grenzfläche.

Aufbauend auf der Erkenntnis, dass die Verschweißung von PBT-Partikeln eine angepasste PBT-Kristallisationskinetik voraussetzt, wurde untersucht, inwiefern das Kristallisations- und dahingehend das Verschweißverhalten von E-PBT prozesstechnisch durch die Variation der UWG-Wassertemperatur (**Teilziel 2**) bzw. die Veränderung der PBT-Kettenarchitektur gesteuert werden kann. Hinsichtlich der Kettenarchitekturvariation wurde der Einfluss des PBT-Molekulargewichts M_w linearer PBT-Materialien (**Teilziel 3**) bzw. der Einfluss des Verzweigungsgrades (**Teilziel 4**) auf das Verschweißverhalten herausgearbeitet. In diesem Zusammenhang wurden geeignete Analysemethoden (Offenzelligkeitsgradmessung, TMA, DMTA) für die Charakterisierung von Einzelpartikeln etabliert, mit Hilfe derer neue, bislang nicht literaturbekannte Korrelationsbezüge zum Verschweißverhalten herausgearbeitet werden konnten.

Folgende Zusammenhänge können zusammengefasst werden:

- (i) Eine möglichst große gemeinsame **Kontaktfläche** benachbarter Partikeloberflächen begünstigt den Verschweißprozess. Entsprechend eignen sich Partikel, die beim Aufheizen in der Kavität eines Formteilautomaten eine **Ausdehnung** anstatt eines Schrumpfs aufweisen. Mit zunehmendem **Geschlossenheitsgrad** wird für PBT-Partikel eine stärkere Ausdehnung beobachtet. Zurückzuführen ist die Ausdehnung auf die Expansion des gespeicherten Zellgases in den geschlossenen Schaumzellen. Dementsprechend eignen sich vor allem PBT-Materialien mit einer hohen **Schmelzefestigkeit**, da sie das Auftreten von Zellkoaleszenz während des Schäumvorgangs und damit den Offenzelligkeitsgrad minimiert.
- (ii) Weiterhin erfordert ein gemeinsames Verschlaufungsnetzwerk ein ausreichend hohes **Kettendiffusionspotenzial** über die jeweiligen Partikelgrenzflächen hinweg. Eine spät einsetzende und wenig stark ausgeprägte **Kalt-Kristallisation** begünstigen die Kettenbeweglichkeit. Für den UWG-Einfluss ergibt sich: Je niedriger die Wassertemperatur in der UWG ist bzw. je schneller die Kettenbeweglichkeit eingefroren wird, desto ausgeprägter ist das Kalt-Kristallisationsverhalten der Partikel während der Verschweißung. Folglich liegt eine verminderte Kettenbeweglichkeit und ein reduziertes Interdiffusionspotenzial über die Grenzflächen vor. Hinsichtlich der PBT-Kettenarchitektur eignen

sich hohe **Molekulargewichte** M_w bzw. **Verzweigungen** in der Polyesterkette, um das Kristallisationsvermögen herabzusetzen.

- (iii) Vorhandene Verzweigungen sollten den sterischen Anspruch in der PBT-Kette allerdings nicht derartig erhöhen, dass ein Kalt-Kristallisationsphänomen völlig ausbleibt. Eine verzögert einsetzende Kalt-Kristallisation ermöglicht nämlich eine **Kokristallisation** der zuvor in der gemeinsamen Partikelgrenzfläche verschlauften Polymerketten unterhalb deren Schmelzpunkt T_m .

Um ein Maß für die Stärke der Korrelation zwischen den Einzelpartikeleigenschaften und deren Auswirkung auf das Verschweißergebnis anzugeben, wurden unter Berücksichtigung aller generierten Daten *Pearson-Korrelationskoeffizienten* r berechnet und in einer *heat map* visualisiert (Abbildung 84).

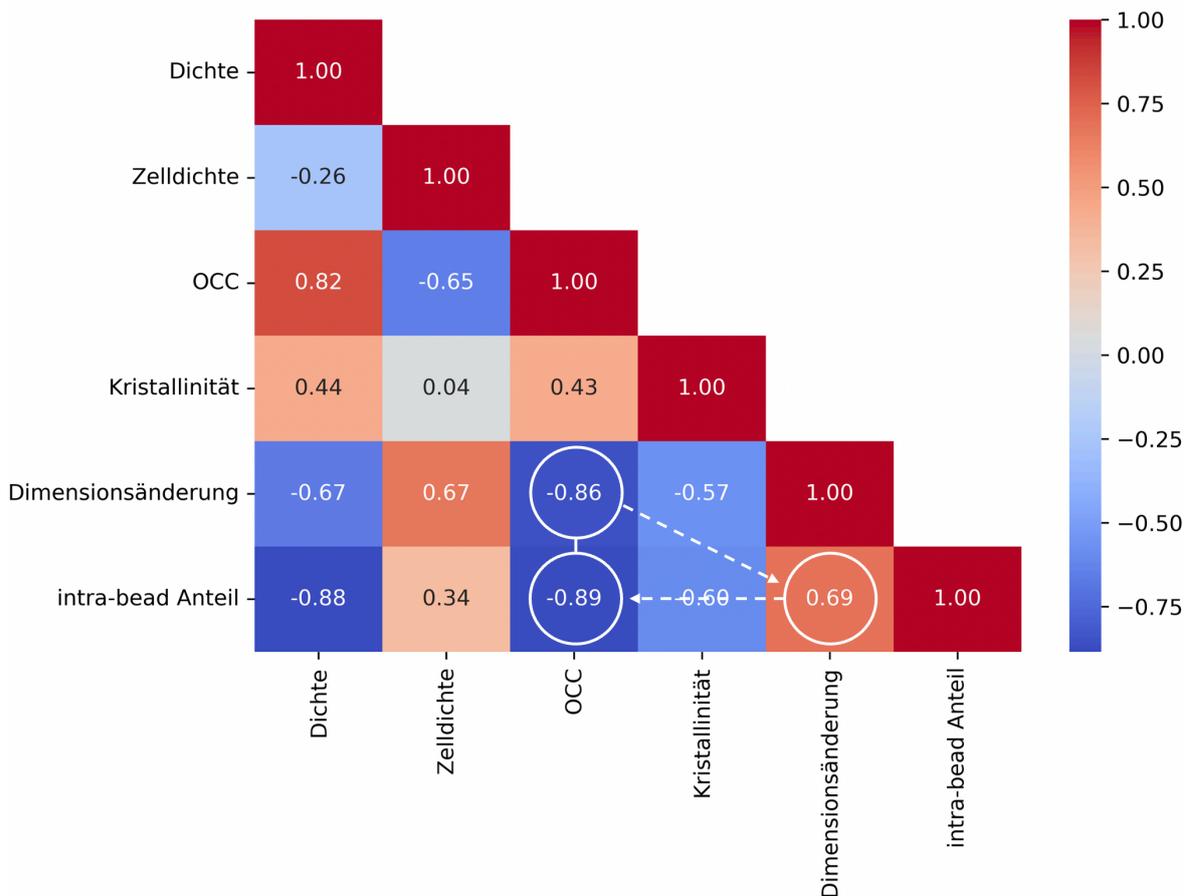


Abbildung 84. Visualisierung der *Pearson-Korrelationskoeffizienten* r der Partikeleigenschaften in einer *heat map*.

Der *Pearson-Korrelationskoeffizient* kann Werte zwischen -1 (stark negative Korrelation) und +1 (stark positive Korrelation) annehmen. Eine stark negative Korrelation zeigt sich beispielsweise zwischen dem Offenheitsgrad (OCC) der Partikel und der Verschweißgüte im Formteil, gemessen an ihrem *intra-bead* Anteil in der Bruchfläche ($r = -0,89$). Ein hoher Offenheitsgrad in den Partikeln geht mit einer schlechten Verschweißgüte (geringem *intra-bead* Anteil) einher. Zwischen beiden Größen liegt ein Kausalitätszusammenhang vor, der auf die Dimensionsänderung der Partikel während des Aufheizens in der Kavität zurückzuführen ist. Wie aus den praktischen Versuchsreihen hervorging, wird mit abnehmendem Offenheitsgrad eine stärkere Ausdehnung der PBT-Partikel beobachtet. Auch der berechnete Korrelationskoeffizient r von -0,86 deutet auf eine stark negative Korrelation hin. Die Ausdehnung der Partikel in der Kavität erhöht die gemeinsame Kontaktfläche benachbarter Partikeloberflächen und begünstigt dahingehend deren Verschweißpotenzial, welches sich in einem erhöhten *intra-bead* Anteil in der Bruchfläche widerspiegelt. Daher erscheint es plausibel, dass die Ausdehnung der Partikel und der *intra-bead* Anteil eine positive Korrelation ($r = 0,69$) zueinander aufweisen.

Die im Rahmen dieser Dissertation herausgearbeiteten Erkenntnisse bzgl. der Partikelhaftung im verschweißten E-PBT-Formteil beruhen auf der Betrachtung von Ketteninterdiffusionsprozessen und der Ausbildung eines physikalischen Netzwerks in der gemeinsamen Grenzfläche benachbarter Partikel. In der Literatur wurde bereits ein weiterer Erklärungsansatz für den Verschweißmechanismus von E-PBT veröffentlicht. Dieser geht nicht von der Bildung eines physikalischen Netzwerks aus, sondern von einer Partikelhaftung, die auf kovalenten Kräften beruht. In rheologischen *time sweep*-Messungen konnten Standau et al. [1] zeigen, dass alle CE-modifizierten Proben einen Viskositätsanstieg über die Messzeit aufwiesen. Der Viskositätsanstieg wurde darauf zurückgeführt, dass die hergestellten Partikel auch nach dem reaktiven Schaumextrusionsprozess noch Anteile von unreaktiertem CE enthalten. Während der rheologischen Messung bei erhöhter Temperatur (250 °C) bewirkt der Restanteil an CE durch Reaktion mit PBT einen Molekulargewichtsaufbau und dahingehend einen Viskositätsanstieg. Aus dieser Beobachtung heraus wurde die Hypothese formuliert, dass der Restgehalt an unreaktiertem CE in den PBT-Schaumpartikeln zur Auslösung einer chemischen Reaktion über die Partikelgrenzen während des Verschweißprozesses führt. In Standaus Arbeiten wurden allerdings maximal 4 Gew. % CE als Additiv hinzugegeben. Diese Menge erscheint zu gering, um eine kovalente Bindungsbildung über unreaktierten CE zu realisieren. Darüberhinaus bleibt festzu-

halten, dass mittels Infrarot-spektroskopischer Messungen (FT-IR) keine Epoxidgruppen auf den Partikeloberflächen nachgewiesen werden konnten. Dementsprechend erscheint es unwahrscheinlich, dass die Haftung der Partikel auf rein kovalenten Bindungen beruht.

Dennoch könnte der Fokus weiterer Forschungsarbeiten darin bestehen, gezielt funktionelle Gruppen in den Polyester einzubringen, die während des Verschweißprozesses chemische Reaktionen über die Partikelgrenzen hinweg auslösen. Erste Vorarbeiten zu dieser Thematik wurden zusammen mit dem Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden (Arbeitsgruppe Funktionspolymere PD Dr. Doris Pospiech IPF Dresden) veröffentlicht. [222] In der gemeinsamen Publikation wurden Partikelschäume aus PBT/Polybutylenfuranoat (PBF) Blends (92:8) hergestellt. Die Schaumpartikeloberflächen wurden anschließend mit einer Bismaleimidverbindung (BMI) beschichtet. Ziel der Beschichtung war es, eine Diels-Alder-Reaktion zwischen den Furanringen des PBF und den BMI-Linkermolekülen an der Partikeloberfläche auszulösen (Abbildung 85a), um Partikelschäume kovalent miteinander zu verknüpfen.

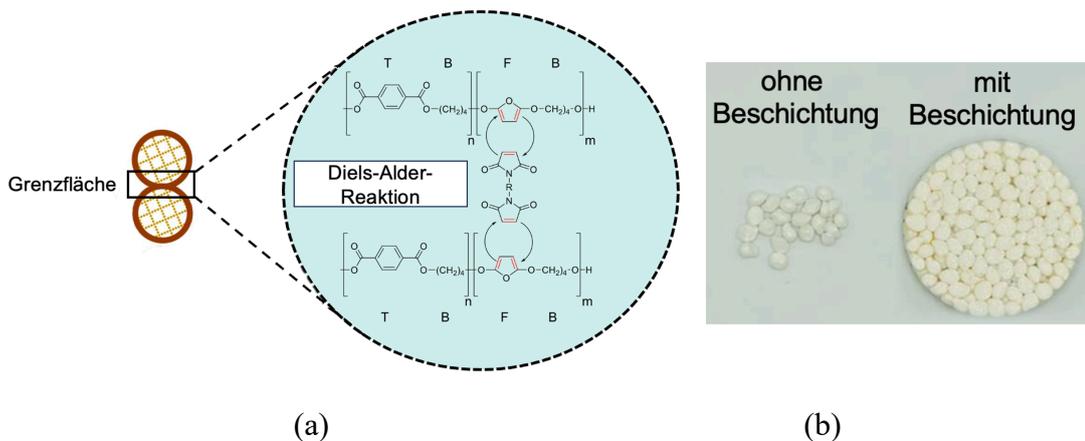


Abbildung 85. Diels-Alder-Reaktion in der Grenzfläche benachbarter Partikel.

Es konnte gezeigt werden, dass die PBT/PBF-Partikelschäume, die mit einem BMI-Linker beschichtet wurden, bei 160 °C zu einem Formteil verschweißt werden konnten (Abbildung 85b). Die unbeschichteten Partikel konnten unter vergleichbaren Prozessbedingungen nicht verschweißt werden. Dahingehend liefern die veröffentlichten Ergebnisse einen vielversprechenden Ansatz, die Partikelhaftung in E-PBT über die Auslösung einer chemischen Reaktion zu realisieren. Allerdings konnte die Diels-Alder-Reaktion in der Publikation nicht nachgewiesen werden. Die Analyse der Reaktion und die Optimierung des Verschweißprozesses mit geeigneten Beschichtungsmitteln sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Weiterhin wäre interessant, zu überprüfen, inwiefern sich der im Rahmen dieser Dissertation etablierte Verschweißmechanismus von E-PBT auf andere technische Polymere (z.B. Polyamid (PA)) mit vergleichbaren thermischen Eigenschaften übertragen lässt.

Eine weitere Idee besteht darin, über das Blenden von PBT mit PET einen Doppelschmelzpeak (in Anlehnung an den zugrundeliegenden Verschweißmechanismus in EPP) zu generieren, um das Prozessfenster des Verschweißens zu erweitern. Aufgrund der ähnlichen chemischen Strukturen bilden PBT und PET stabile Blends aus, ohne dabei Verträglichkeitsvermittler verwenden zu müssen. Beide Polymere sind in der amorphen Phase mischbar und haben eine gemeinsame Glasübergangstemperatur T_g . Aufgrund des längeren Alkylrestes in der Wiederholungseinheit weist PBT eine höhere Kettenmobilität und Kristallisationsgeschwindigkeit als PET auf. PBT und PET sind dementsprechend in der kristallinen Phase nicht mischbar, was sich in der Ausbildung eines Doppelschmelzpeaks manifestiert. Interessant wäre es, über die Blendzusammensetzung, bzw. mithilfe geeigneter chemischer Modifikatoren oder prozesstechnisch das Kristallisationsverhalten und dahingehend die Ausbildung eines Doppelschmelzpeaks in einem Partikelschaum aus einem PBT/PET Blend zu steuern und die resultierenden Verschweißverhalten zu untersuchen.

7 Summary

The **main objective** of this scientific work was to clarify the welding mechanism of polybutylene terephthalate bead foams (E-PBT). It was previously known from literature that the foaming and welding of PBT bead foams is only possible with a *chain extender* (CE) containing epoxy groups. None of the established welding mechanisms, as in the case of EPS, EPP or E-TPU, can be transferred to E-PBT. PBT is semi-crystalline with only one melting peak. E-PBT, which has been chemically modified unspecifically by CE welds well below the melting temperature of PBT, but above T_g .

In accordance with the **first sub-objective**, it was possible to gain an understanding of the extent to which crystallization behavior influences the welding of E-PBT. Since the welding process takes place in a thin region on the surfaces of neighboring beads across the bead borders, the investigation of the crystalline properties of the surfaces of the individual PBT beads formed the basis for understanding the processes involved in the welding of the foam. Using kinetic *Avrami* crystallization studies (chapter 5.1), it was shown that chemical modification with a CE significantly reduces the crystallization and cold crystallization in the welding temperature range. As a consequence, the time available for interdiffusion of chains across the bead borders increases. Unmodified E-PBT, on the other hand, crystallizes too quickly in the welding temperature range and thus inhibits the chain diffusion potential across common interfaces.

In further studies, it was shown that the delayed cold crystallization caused by CE modification can cause cocrystallization of polymer chains that were previously entangled in the common bead interface. Based on the theoretical considerations of the Gibbs-Thomson model, the resulting lamellar thicknesses of the cocrystallized phase in the interface of a welded E-PBT molded part were calculated. The average size of the theoretically predicted lamellar thickness corresponded to the thickness of the lamellae found in SEM images of the interface of welded bead surfaces. In contrast to EPP and ETPU, cocrystallization at the interface is not caused by recrystallization of a cooled melt, but is the result of delayed cold crystallization in CE-modified E-PBT. The bonding force of the PBT beads in the molded part is therefore not only based on physical entanglement networks, but also on crystallization phenomena at the interface.

Based on the knowledge that the welding of PBT beads requires adapted PBT crystallization kinetics, it was investigated to what extent the crystallization and thus the welding behavior of E-PBT can be controlled by varying the UWG water temperature (**sub-objective 2**) or by

changing the PBT chain architecture. With regard to the chain architecture variation, the influence of the PBT molecular weight M_w of linear PBT materials (**sub-objective 3**) and the influence of the degree of branching (**sub-objective 4**) on the welding behavior were investigated. In this context, suitable analytical methods (measurement of the degree of open cell content, TMA, DMTA) were established for the characterization of individual beads, with the help of which new correlations to the welding behavior that were not previously known in the literature could be developed.

- (i) The largest possible common **contact area** between adjacent bead surfaces favors the welding process. Accordingly, beads that expand rather than shrink during heating in the cavity of a molding machine are suitable. As the degree of closed-cell structure increases, greater **expansion** is observed for PBT beads. The expansion is due to the expansion of the stored cell gas in the closed foam cells. Accordingly, PBT materials with a high **melt strength** are particularly suitable, as they minimize the occurrence of cell coalescence during the foaming process and thus the degree of **open cell content**.
- (ii) Furthermore, a common entanglement network requires a sufficiently high **chain diffusion potential** across the respective bead interfaces. A late onset and less pronounced cold crystallization favor chain mobility. For the UWG influence, the lower the water temperature in the UWG or the faster the chain mobility is frozen, the more pronounced the **cold crystallization** behavior of the beads during welding. Consequently, there is a reduced chain mobility and interdiffusion potential across the interfaces. With regard to the PBT chain architecture, high **molecular weights M_w** or **branching** in the polyester chain are suitable for reducing the crystallization ability.
- (iii) However, existing branches should not increase the steric requirement in the PBT chain to such an extent that a cold crystallization phenomenon is completely absent. A delayed onset of cold crystallization enables **cocrystallization** of the polymer chains previously entangled in the common bead interface below their melting point T_m .

In order to provide a measure of the strength of the correlation between the individual bead properties and their effect on the welding result, *Pearson correlation coefficients r* were calculated taking into account all the data generated and visualized in a *heat map* (Figure 84).

The Pearson correlation coefficient can assume values between -1 (strongly negative correlation) and +1 (strongly positive correlation). For example, there is a strong negative correlation between the degree of open cell content (OCC) of the beads and the welding quality in the molded part, measured by their intra-bead proportion in the fracture surface ($r = -0.89$). A high degree of open cell content in the beads is associated with a poor welding quality (low intra-bead proportion). There is a causal relationship between the two variables, which can be attributed to the dimensional change of the beads during heating in the cavity. As was shown in the practical test series, a greater expansion of the PBT beads is observed as the degree of open cell content decreases. The calculated correlation coefficient r of -0.86 also indicates a strong negative correlation. The expansion of the beads in the cavity increases the common contact area of neighboring bead surfaces and thus favors their welding potential, which is reflected in an increased intra-bead proportion in the fracture surface. It therefore seems plausible that the expansion of the beads and the intra-bead proportion show a positive correlation ($r = 0.69$).

The findings of this dissertation regarding bead adhesion in the welded E-PBT molded part were based on the consideration of chain interdiffusion processes and the formation of a physical network in the common interface of neighboring beads. A further explanation for the welding mechanism of E-PBT has already been published in the literature. This is not based on the formation of a physical network, but on bead adhesion based on covalent forces. In rheological time sweep measurements, *Standau et al.* [1] were able to show that all CE-modified samples exhibited an increase in viscosity over the measurement time. The increase in viscosity was attributed to the fact that the beads still contain some unreacted CE even after the reactive foam extrusion process. During the rheological measurement at elevated temperature (250 °C), the residual CE causes a build-up of molecular weight due to reaction with PBT and thus an increase in viscosity. Based on this observation, the hypothesis was formulated that the residual content of unreacted CE in the PBT beads leads to the triggering of a chemical reaction across the bead borders during the welding process. However, a maximum of 4% by weight of CE was added as an additive. This quantity appears to be too low to realize covalent bond formation via unreacted CE. Furthermore, it should be noted that no epoxy groups could be detected on the bead surfaces using infrared spectroscopic measurements (FT-IR). Accordingly, it seems unlikely that the adhesion of the beads is based on purely covalent bonds.

Nevertheless, the focus of further research could be to specifically introduce functional groups into the polyester that trigger chemical reactions across the bead borders during the welding process. Initial preliminary work on this topic has been published together with the Leibniz Institute of Polymer Research Dresden (PD Dr. Doris Pospiech IPF Dresden). [222] In the publication, bead foams were produced from PBT/polybutylene furanoate (PBF) blends (92:8). The bead surfaces were then coated with a bismaleimide compound (BMI). The aim of the coating was to trigger a Diels-Alder reaction between the base rings of the PBF and the BMI linker molecules on the bead surface (Figure 85a) in order to covalently link bead foams together.

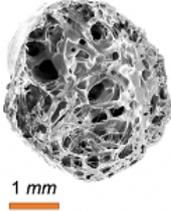
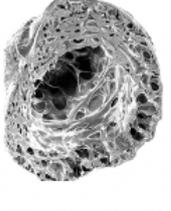
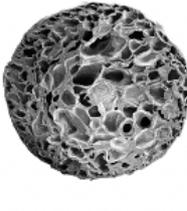
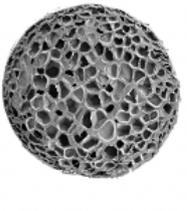
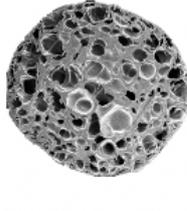
It was shown that the PBT/PBF bead foams coated with a BMI linker could be welded into a molded part at 160 °C (Figure 85b). The uncoated beads could not be welded under comparable process conditions. In this respect, the published results provide a promising approach to realizing bead adhesion in E-PBT by triggering a chemical reaction. However, the Diels-Alder reaction could not be demonstrated in the publication. The analysis of the reaction and the optimization of the welding process with suitable coating agents should be the subject of further investigations.

Furthermore, it would be interesting to examine the extent to which the welding mechanism of E-PBT established in this dissertation can be transferred to other technical polymers (e.g. polyamide (PA)) with comparable thermal properties.

Another idea is to generate a double melting peak (based on the welding mechanism in EPP) by blending PBT with PET in order to extend the welding process window. Due to their similar chemical structures, PBT and PET form stable blends without the use of compatibilizers. Both polymers are miscible in the amorphous phase and have a common glass transition temperature T_g . Due to the longer alkyl residue in the repeating unit, PBT has a higher chain mobility and crystallization rate than PET. Accordingly, PBT and PET are not miscible in the crystalline phase, which manifests itself in the formation of a double melting peak. It would be interesting to control the crystallization behavior and thus the formation of a double melting peak in a bead foam made from a PBT/PET blend via the blend composition or with the help of suitable chemical modifiers or process technology and to investigate the resulting welding behavior.

8 Anhang

Anhang 1: Verarbeitungsprotokoll der Partikelschaumextrusionsversuche von linearen PBT-Materialien mit unterschiedlichen Molekulargewichten M_w .

	E-PBT Pocan 1100	E-PBT Pocan 1300	E-PBT Pocan 1400	E-PBT Pocan 1600	E-PBT Pocan 1700
					
Durchsatz	8	8	8	8	8
A-Extruder Zone 1-8 [°C]	25/165/190/215/ 235/245/245/245	25/165/190/215/ 235/245/245/245	25/165/190/215/ 235/245/245/245	25/165/190/215/ 235/245/245/245	825/165/190/215/ 235/245/245/245
B-Extruder Zone 1-4 [°C]	220/220/220/220	220/220/220/220	220/220/220/220	220/220/220/220	220/220/220/220
Drehzahl A-Extruder [U/min]	150	150	150	150	150
Drehzahl B-Extruder [U/min]	16	16	16	16	16
Motor-Strom A-Extruder [A]	6,6	7,2	7,7	10,5	9,9
Motor-Strom B-Extruder [A]	1,8	2,6	2,9	3,5	3,2
CO ₂ -Injektions- druck CO ₂ [bar]	45	58	63	83	92
Düsendruck [bar]	108	116	119	130	136
Adapter [°C]	255	255	255	255	255
Anfahrweiche [°C]	255	255	255	255	255
Lochplatte [°C]	255	255	255	255	255
Messergeschwin- digkeit [U/min]	2400	2400	2400	2400	2400

Anhang 2: GPC Daten* von Pocan 1600 und 1700 vor und nach der Verarbeitung im Partikelschaumextrusionsprozess.

Material	M_w / g/mol	M_n / g/mol	PDI
Pocan 1600 Granulat	163.000	84.300	1,9
Pocan 1600 Partikelschaum	160.000	82.100	1,9
Pocan 1700 Granulat	173.000	88.900	2,0
Pocan 1700 Partikelschaum	157.000	76.500	2,1

* Die GPC-Messungen wurden am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF) vorgenommen. Die GPC-Daten können nicht mit den Herstellerdaten der Lanxess AG verglichen werden.

Bedingungen:

HPLC-Pumpe, Serie 1200 von Agilent Technologies, Differential Refraktometer von Fa. KNAUER, 1 PL Mini-MIX-D-Trennsäule, 250x4,6mm, 5µm PSgel von Agilent Technologies, Eluent Pentafluorphenol/CHCL₃ (1/2) mit 0,3 ml/min Flussrate, 45 °C Messtemperatur.

9 Literaturverzeichnis

- [1] T. Standau, B. Hädelt, P. Schreier, et al., Development of a Bead Foam from an Engineering Polymer with Addition of Chain Extender: Expanded Polybutylene Terephthalate, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 17170–17176.
doi:10.1021/acs.iecr.8b04799.
- [2] A. Praller, Schäumen von Kunststoffen mit Inertgasen, *Kunststoffe*. 7 (2005) 96–99.
- [3] D. Doermann, J.F. Sacadura, Heat Transfer in Open Cell Foam Insulation, *J. Heat Transfer*. 118 (1996) 88.
doi:10.1115/1.2824072.
- [4] M. Bandarian, A. Shojaei, A.M. Rashidi, Thermal, mechanical and acoustic damping properties of flexible open-cell polyurethane/multi-walled carbon nanotube foams: effect of surface functionality of nanotubes, *Polym. Int.* 60 (2011) 475–482.
doi:10.1002/pi.2971.
- [5] C.J. Hilado, R.H. Harding, Some relationships between water vapor permeability and chemical/physical structure in rigid urethane foams, *J. Appl. Polym. Sci.* 7 (1963) 1775–1790.
doi:10.1002/app.1963.070070517.
- [6] C. Trassl, V. Altstädt, Particle foams: future materials for lightweight construction and design, *Kunstst Int.* 2 (2014) 7306.
- [7] D. Raps, N. Hossieny, C.B. Park, et al., Past and present developments in polymer bead foams and bead foaming technology, *Polymer* 56 (2015) 5–19.
doi:10.1016/j.polymer.2014.10.078.
- [8] J. Kuhnigk, T. Standau, D. Dörr, et al., Progress in the development of bead foams – A review, *J. Cell. Plast.* (2022) 1-29.
doi:10.1177/0021955X221087603.
- [9] T. Richter, S. Schwarz-Barac, K. Bernhard, et al., Bead Polymer for Producing PMI Foams. U.S. Patent Application US20150361236A1, (2015).

- [10] J.P. Strasser, Process for Producing PET Pellets, and PET Pellets, WO2011063806A1, (2011).
- [11] D. Dörr, D. Raps, D. Kirupanantham, et al., Expanded polyamide 12 bead foams (ePA) thermo-mechanical properties of molded parts, *AIP Conf. Proc.* 2205 (2020). doi:10.1063/1.5142952.
- [12] M. Kondo, Y. Fujino Polyamide resin foam-shaped product and method of producing polyamide resin foam shaped product U.S. Patent Application US10167373B2, (2019).
- [13] O. Kriha, K. Hahn, P. Desbois, et al., Expandable Polyamide Granules WO2011/134996A1, (2011).
- [14] Press Release, BASF SE, BASF develops Ultramid® particle foam for a wide range of applications. (2019). Available online: <https://www.basf.com/global/en/products/plastics-rubber/fairs/k-fair-2019/press-room/basf-develops-ultramid--particle-foam-for-a-wide-range-of-applic.html> (aufgerufen am 1. Februar 2022).
- [15] S. Wu, Entanglement between dissimilar chains in compatible polymer blends: poly(methyl methacrylate) and poly(vinylidene fluoride), *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 25 (1987) 557–566. doi:10.1002/polb.1987.090250308.
- [16] R.P. Wool, Polymer entanglements, *Macromolecules.* 26 (1993) 1564–1569. doi:10.1021/ma00059a012.
- [17] K.W. Allen, Polymer interfaces: structure and strength, Carl Hanser Verlag, Munich, Germany, (1995) ISBN 3-446-16140-6.
- [18] G. Reiter, G.R. Strobl, eds., Progress in Understanding of Polymer Crystallization, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (2007), ISBN:978-3-540-47305-3. doi:10.1007/3-540-47307-6.
- [19] K.J. Fritzsche, K. Mao, K. Schmidt-Rohr, Avoidance of Density Anomalies as a Structural Principle for Semicrystalline Polymers: The Importance of Chain Ends and Chain Tilt, *Macromolecules.* 50 (2017) 1521–1540.

- doi:10.1021/acs.macromol.6b02000.
- [20] S.-G. Yang, J. Lei, G.-J. Zhong, et al., Role of lamellar thickening in thick lamellae formation in isotactic polypropylene when crystallizing under flow and pressure, *Polymer*. 179 (2019) 121641.
doi:10.1016/j.polymer.2019.121641.
- [21] G. Natta, P. Corradini, General Considerations on the Structure of Crystalline Hydrocarbon Polymers, *Rubber Chem. Technol.* 33 (1960) 703–731.
doi:10.5254/1.3542190.
- [22] L.H. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science, Wiley-VCH, Weinheim (2005) ISBN: 9780471706069. doi:10.1002/0471757128.
- [23] B. Crist, Structure of Polycrystalline Aggregates, in: *Handb. Polym. Cryst.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, (2013) 73–124.
doi:10.1002/9781118541838.ch3.
- [24] K.P. Großkurth, Kristallisation von Polypropylen, (1990).
doi:10.3203/IWF/C-1699.
- [25] G.W. Ehrenstein, Polymer-Werkstoffe: Struktur-Eigenschaften-Anwendung, Carl Hanser Verlag, München, (1999).
- [26] T. Nagasawa, Y. Shimomura, Mechanism of formation of shish kebab structures, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 12 (1974) 2291–2308.
doi:10.1002/pol.1974.180121108.
- [27] A. Larrañaga, E. Lizundia, Strain-Induced Crystallization, in: *Cryst. Multiph. Polym. Syst.*, Elsevier, (2018) 471–508.
doi:10.1016/B978-0-12-809453-2.00015-3.
- [28] X. Tang, W. Chen, L. Li, The Tough Journey of Polymer Crystallization: Battling with Chain Flexibility and Connectivity, *Macromolecules*. 52 (2019) 3575–3591.
doi:10.1021/acs.macromol.8b02725.

- [29] K. Armitstead, G. Goldbeck-Wood, A. Keller, Polymer crystallization theories, in: *Macromol. Synth. Order Adv. Prop.*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, (1992) 219–312. doi:10.1007/BFb0051638.
- [30] E. Piorkowska, G.C. Rutledge, eds., *Handbook of Polymer Crystallization*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, (2013) ISBN:9781118541838. doi:10.1002/9781118541838.
- [31] J. Jancar, Structure-Property Relationships in Thermoplastic Matrices, in: *Miner. Fill. Thermoplast. I*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (1999) 1–65. doi:10.1007/3-540-69220-7_1.
- [32] M. Naiki, Y. Fukui, T. Matsumura, et al., The effect of talc on the crystallization of isotactic polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 79 (2001) 1693–1703. doi:10.1002/1097-4628(20010228)79:9<1693::AID-APP190>3.0.CO;2-P.
- [33] J.I. Lauritzen, J.D. Hoffman, Formation of polymer crystals with folded chains from dilute solution, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 1680–1681. doi:10.1063/1.1730678.
- [34] M.L. Di Lorenzo, C. Silvestre, Non-isothermal crystallization of polymers, *Prog. Polym. Sci.* 24 (1999) 917–950. doi:10.1016/S0079-6700(99)00019-2.
- [35] A.K. Kalkar, V.D. Deshpande, B.S. Vatsaraj, Poly(butylene terephthalate)/montmorillonite nanocomposites: Effect of montmorillonite on the morphology, crystalline structure, isothermal crystallization kinetics and mechanical properties, *Thermochim. Acta.* 568 (2013) 74–94. doi:10.1016/j.tca.2013.06.019.
- [36] M. Schulz, M. Schäfer, K. Saalwächter, et al., Competition between crystal growth and intracrystalline chain diffusion determines the lamellar thickness in semicrystalline polymers, *Nat. Commun.* 13 (2022) 119. doi:10.1038/s41467-021-27752-0.

- [37] J.J. Weeks, Melting temperature and change of lamellar thickness with time for bulk polyethylene, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* 67A (1963) 441. doi:10.6028/jres.067A.046.
- [38] J.D. Hoffman, R.L. Miller, Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment, *Polymer*. 38 (1997) 3151–3212. doi:10.1016/S0032-3861(97)00071-2.
- [39] E. Schulz, B. Wunderlich. Macromolecular physics, crystal nucleation, growth, annealing. Academic Press New York (1977). doi:10.1002/crat.19770120121.
- [40] G.S. Deshmukh, D.R. Peshwe, S.U. Pathak, et al., Nonisothermal crystallization kinetics and melting behavior of poly(butylene terephthalate) (PBT) composites based on different types of functional fillers, *Thermochim. Acta*. 581 (2014) 41–53. doi:10.1016/j.tca.2014.02.007.
- [41] P. Zou, S. Tang, Z. Fu, et al., Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of modified rape straw flour/high-density polyethylene composites, *Int. J. Therm. Sci.* 48 (2009) 837–846. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2008.06.010.
- [42] I.C. Sanchez, J.P. Colson, R.K. Eby, Theory and observations of polymer crystal thickening, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 4332–4339. doi:10.1063/1.1661961.
- [43] D. Eaves, Handbook of Polymer Foams, *Rapra Technology*, Shrewsbury, UK (2004).
- [44] R. Britton, Update on Mouldable Particle Foam Technology, *Rapra Technology*, Shrewsbury, UK, (2009).
- [45] S.T. Lee, Polymeric Foams, CRC Press, Boca Raton, (2022), ISBN:9781003166160. doi:10.1201/9781003166160.
- [46] F. Stastny, R. Gaeth, Production of porous materials from film-forming organic thermoplastic masses, US2681321A, (1951).

- [47] H. Müller, Druck erfordert Gegendruck, *Kunststoffe* (2010) 20–23.
- [48] L.C. Rubens, E. Willard, P.E. Anderson, Molding Expandable Thermoplastics Resins U.S. Patent Application US4108934A, (1978).
- [49] PlasticsEurope, EPRO, Plastics – the Facts 2016 An analysis of european plastics production, demand and waste data, *Plast. – Facts 2016*. (2016) zu finden unter www.plasticseurope.de/informations (aufgerufen am 22. Oktober 2023).
- [50] Expanded Polystyrene Market Size Report Overview - zu finden unter <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/expanded-polystyrene-eps-market> (aufgerufen am 22. Oktober 2023).
- [51] Endpoint Protection Platforms (EPP) Market - zu finden unter <https://www.futuremarketinsights.com/reports/endpoint-protection-platforms-market> (aufgerufen am 22. Oktober 2023).
- [52] Expanded Polyethylene Foam (EPE Foam) Market Size in 2023 - zu finden unter <https://www.linkedin.com/pulse/expanded-polyethylene-foam-epe-market-size-2023-new-sxjpf> (aufgerufen am 22. Oktober 2023).
- [53] R.N. Britton, F.A. Hendrikus, C. Van Doormalen, et al., Coated Particulate Expandable Polylactic Acid, US Patent, US 8268901 B2, (2012).
- [54] J. Lohmann, B.D.S. Sampath, P. Gutmann, et al., Process for Producing expandable pelletized Material which comprises Polylactic Acid, US 2013/0345327 A1, (2013). doi:10.1037/t24245-000.
- [55] BASF SE, Infinergy: BASF entwickelt das erste expandierte TPU : BASF Polyurethanes *Press Release*. (2013).
- [56] F. Braun and F. Prissok, Foams based on thermoplastic polyurethanes US20100222442A1 (2010).
- [57] BASF SE, Infinergy® – The first expanded TPU-as elastic as rubber but lighter, (2016).

- [58] P. Gutmann, C. Däschlein, J. Ahlers, et al. Method for the production of expanded thermoplastic elastomers, EP3058018B1, (2013).
- [59] I. Fonseca, J. Bräuer, G. Graessel, et al., Advances in high performance thermoplastic foams Results and discussion, *SPE Foams*. (2018). Montreal , QC: Canada.
- [60] C. Ge, Q. Ren, S. Wang, et al., Steam-chest molding of expanded thermoplastic polyurethane bead foams and their mechanical properties, *Chem. Eng. Sci.* 174 (2017) 337–346.
doi:10.1016/j.ces.2017.09.011.
- [61] V. Romanov, Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung eines Partikelschaumstoffteils, WO2017125412A1, (2016).
- [62] J. Beck, S. Hofmann, G. Hofmann, et al., Verfahren zur Herstellung eines Verbundstrukturbauteils, EP3566845A1, (2018).
- [63] Teubert Maschinenbau GmbH, ATECARMA, zu finden unter <https://www.teubert.de/atecarma-de.html> (aufgerufen am 15. Juni 2021).
- [64] E. Bürkle, T. Schwachulla, Schaumperlen im Aufwind, *Kunststoffe*. (2019) 21-28.
- [65] M. Gude, M. Stegelmann, M. Müller, et al., Prüfmethodik und morphologiebasierte Simulation des Strukturverhaltens zur Auslegung von Partikelschäumen, Conference: VDI Particle Foam. Nürnberg, Düsseldorf: Verlag, (2018) 131-140. ISBN: 978-3-18-234353-0
- [66] J. Kimmig, S. Zechel, U.S. Schubert, Digital Transformation in Materials Science: A Paradigm Change in Material's Development, *Adv. Mater.* 2004940 (2021).
doi:10.1002/adma.202004940.
- [67] S. Nakai, K. Taki, I. Tsujimura, et al., Numerical simulation of a polypropylene foam bead expansion process, *Polym. Eng. Sci.* 48 (2008) 107–115.
doi:10.1002/pen.20895.
- [68] W. Grellmann, S. Seidler, Kunststoffprüfung, Carl Hanser Verlag, München. (2015).

ISBN: 978-3-446-44350-1

- [69] R.E. Lee, Y. Guo, H. Tamber, et al., Thermoforming of Polylactic Acid Foam Sheets: Crystallization Behaviors and Thermal Stability, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 560–567. doi:10.1021/acs.iecr.5b03473.
- [70] N. Weingart, D. Raps, J. Kuhnigk, et al., Expanded Polycarbonate (EPC)—A New Generation of High-Temperature Engineering Bead Foams, *Polymers*. 12 (2020) 2314. doi:10.3390/polym12102314.
- [71] Armacell, ArmaShape, *Tech. Data Sheet*. (2018).
- [72] A. Himmelsbach, T. Standau, J. Meuchelböck, et al., Approach to quantify the resistance of polymeric foams against thermal load under compression, *J. Polym. Eng.* 42 (2022) 277–287. doi:10.1515/polyeng-2021-0312.
- [73] BASF Aktiengesellschaft. Styropor-technical information. (1992) 1-7.
- [74] BASF SE, Neopolen P. Designed for new ideas. (2012).
- [75] G.W. Ehrenstein, S. Pongratz, Beständigkeit von Kunststoffen. Carl Hanser Verlag, München. (2007) 38–42. ISBN: 978-3-446-21851-2.
- [76] PlasticsEurope, Business Data and Charts (2019).
- [77] K. Bernhard, I. Liebl, F. Becker, et al. Foam moulding poly (meth) acrylimide particles in closed moulds for producing rigid foam cores. U.S. Patent Application US20170087750, (2015).
- [78] J-F. Estur, E. Roche, J-F. Briois Production of pearls based on expanded polymers. U.S. Patent Application US20070036967A1, (2013).
- [79] B. Sampath, O. Kriha, H. Ruckdaeschel, et al. Expandable pelletized materials based on polyester. U.S. Patent Application US20120041086A1, (2016).

- [80] K. Paetz-Lauter, J. Li, M. Meller Extrusion expansion of low molecular weight polyal kylene terephthalate for production of expanded beads. CA2783862C, (2010).
- [81] T. Standau, P. Schreiers, K. Hilgert, et al., Properties of bead foams with increased heat stability made from the engineering polymer polybutylene terephthalate (E-PBT), *AIP Conf. Proc.* 2205 (2020) 1–6.
doi:10.1063/1.5142954.
- [82] E.K. Lee, Novel Manufacturing Processes for Polymer Bead Foams, *PhD Thesis, Univ. Toronto.* (2010) 215.
- [83] R. Gendron, Thermoplastic foam processing: Principles and development, CRC Press Taylor and Francis Group Boca Raton (2004). ISBN: 9780367393700.
- [84] C. Hu, Effect of free volume and sorption on membrane gas transport, *J. Memb. Sci.* 226 (2003) 51–61.
doi:10.1016/j.memsci.2003.07.010.
- [85] Y. Mi, S. Zhou, S.A. Stern, Representation of gas solubility in glassy polymers by a concentration-temperature superposition principle, *Macromolecules.* 24 (1991) 2361–2367. doi:10.1021/ma00009a037.
- [86] V. Altstädt, Physik des Schäumens, Treibmittel in: Thermoplast - Schaumspritzgießen, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG München. (2010) ISBN: 978-3-446-41251-4.
- [87] Y. Sato, K. Fujiwara, T. Takikawa, et al., Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrogen in polypropylene, high-density polyethylene, and polystyrene under high pressures and temperatures, *Fluid Phase Equilib.* 162 (1999) 261–276.
doi:10.1016/S0378-3812(99)00217-4.
- [88] Y. Sato, T. Takikawa, S. Takishima, et al., Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene, *J. Supercrit. Fluids.* 19 (2001) 187–198.
doi:10.1016/S0896-8446(00)00092-9.

- [89] W.R. Vieth, K.. Sladek, A model for diffusion in a glassy polymer, *J. Colloid Sci.* 20 (1965) 1014–1033.
doi:10.1016/0095-8522(65)90071-1.
- [90] Y. Tsujita, Gas sorption and permeation of glassy polymers with microvoids, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1377–1401.
doi:10.1016/S0079-6700(03)00048-0.
- [91] P. Kundra, S.R. Upreti, A. Lohi, et al., Experimental Determination of Composition-Dependent Diffusivity of Carbon Dioxide in Polypropylene, *J. Chem. Eng. Data.* 56 (2011) 21–26.
doi:10.1021/je100622u.
- [92] I. Mamaliga, W. Schabel, M. Kind, Measurements of sorption isotherms and diffusion coefficients by means of a magnetic suspension balance, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 43 (2004) 753–763.
doi:10.1016/S0255-2701(03)00077-1.
- [93] J.S. Colton, N.P. Suh, Nucleation of microcellular foam: Theory and practice, *Polym. Eng. Sci.* 27 (1987) 500–503.
doi:10.1002/pen.760270704.
- [94] C.A. Ward, A. Balakrishnan, F.C. Hooper, On the Thermodynamics of Nucleation in Weak Gas-Liquid Solutions, *J. Basic Eng.* 92 (1970) 695–701.
doi:10.1115/1.3425107.
- [95] J.S. Colton, N.P. Suh, The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part I: Theoretical considerations, *Polym. Eng. Sci.* 27 (1987) 485–492.
doi:10.1002/pen.760270702.
- [96] J.S. Colton, The nucleation of microcellular foams in semi crystalline thermoplastics, *Mater. Manuf. Process.* 4 (1989) 253–262.
doi:10.1080/10426918908956288.

- [97] C.A. Ward, A.S. Tucker, Thermodynamic theory of diffusion-controlled bubble growth or dissolution and experimental examination of the predictions, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 233–238.
doi:10.1063/1.321327.
- [98] N.J. Mills, Handbook of polymeric foams and foam technology, *Polymer*. 34 (1993) 2237. doi:10.1016/0032-3861(93)90758-3.
- [99] C.B. Park, D.F. Baldwin, N.P. Suh, Effect of the pressure drop rate on cell nucleation in continuous processing of microcellular polymers, *Polym. Eng. Sci.* 35 (1995) 432–440.
doi:10.1002/pen.760350509.
- [100] S.N. Leung, A. Wong, L.C. Wang, et al., Mechanism of extensional stress-induced cell formation in polymeric foaming processes with the presence of nucleating agents, *J. Supercrit. Fluids*. 63 (2012) 187–198.
doi:10.1016/j.supflu.2011.12.018.
- [101] D. Klempner, K. Frisch, Handbook of polymeric foams and foam technology, Hanser Verlag, München, (2004), ISBN:1-56990-336-0.
- [102] G. Aravinthan, D.D. Kale, Blends of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci.* 98 (2005) 75–82.
doi:10.1002/app.22017.
- [103] D. Raps, T. Köppl, A.R. de Anda, et al., Rheological and crystallisation behaviour of high melt strength polypropylene under gas-loading, *Polymer*. 55 (2014) 1537–1545.
doi:10.1016/j.polymer.2014.01.036.
- [104] C.B. Park, A.H. Behraves, R.D. Venter, Low density microcellular foam processing in extrusion using CO₂, *Polym. Eng. Sci.* 38 (1998) 1812–1823.
doi:10.1002/pen.10351.
- [105] H. Münstedt, Rheological properties and molecular structure of polymer melts, *Soft Matter*. 7 (2011) 2273–2283.
doi:10.1039/C0SM00891E.

- [106] N.S. Ramesh, S.T. Lee, Blowing Agent Effect on Extensional Viscosity Calculated from Fiber Spinning Method for Foam Processing, *J. Cell. Plast.* 36 (2000) 374–385. doi:10.1106/W3LI-MTQY-PJA9-RNJB.
- [107] D. Scherzer, K. Hahn, A. Schaefer, B. Schmied, Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymerisaten, DE19749570A1, (1996).
- [108] BASF SE 67056 Ludwigshafen, Beschichtete expandierbare Polymerpartikel, EP2565225A1, (2011).
- [109] C. Okolieocha, D. Raps, K. Subramaniam, et al., Microcellular to nanocellular polymer foams: Progress (2004-2015) and future directions - A review, *Eur. Polym. J.* 73 (2015) 500–519. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.11.001.
- [110] T. Standau, C. Zhao, S.M. Castellón, et al., Chemical modification and foam processing of polylactide (PLA), *Polymers.* 11 (2019). doi:10.3390/polym11020306.
- [111] N.F.A. van der Vegt, W.J. Briels, M. Wessling, et al., The sorption induced glass transition in amorphous glassy polymers, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 11061–11069. doi:10.1063/1.479042.
- [112] P.S.G. Krishnan, S.T. Kulkarni, Polyester resins, in: *Polyesters Polyam.*, Elsevier, (2008) 3–40. doi:10.1533/9781845694609.1.3.
- [113] Polybutylene Terephthalate (PBT) Market. zu finden unter <https://www.factmr.com/report/2406/pbt-market> (aufgerufen am 22.10.2023).
- [114] G. Witt, A. Wegner, J. Sehart, eds., *Neue Entwicklungen in der Additiven Fertigung*, Springer Berlin, (2015) ISBN:978-3-662-48472-2. doi:10.1007/978-3-662-48473-9.
- [115] Extreme Engpässe bei PBT und Polyamiden zu finden unter <https://www.k-zeitung.de/extreme-engpasse-bei-pbt-und-polyamiden> (aufgerufen am 22.10.2023).

- [116] A.S. Goje, Y.P. Chauhan, S. Mishra, Chemical Recycling and Kinetics of Aqueous Alkaline Depolymerization of Poly(Butylene Terephthalate) Waste, *Chem. Eng. Technol.* 27 (2004) 790–799.
doi:10.1002/ceat.200401946.
- [117] H. Domininghaus, *Kunststoffe*, Springer Berlin (2012), ISBN:978-3-642-16172-8.
doi:10.1007/978-3-642-16173-5.
- [118] W. Keim, *Kunststoffe Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, (2006).
- [119] Polybutylenterephthalat – Herstellungsprozess von Polybutylen-terephthalat, (2021). zu finden unter <https://guichon-ventile.de/faqs/pbt-polybutylenterephthalat-herstellungsprozess-von-polybutylenterephthalat/> (aufgerufen am 22.10.2023).
- [120] Y. Yamamoto, H. Hoshina, H. Sato, Differences in Intermolecular Interactions and Flexibility between Poly(ethylene terephthalate) and Poly(butylene terephthalate) Studied by Far-Infrared/Terahertz and Low-Frequency Raman Spectroscopy, *Macromolecules*. 54 (2021) 1052–1062.
doi:10.1021/acs.macromol.0c02049.
- [121] O. Kast, C. Bonten, Calculation of the drying process of hygroscopic polymer pellets in desiccant dryers and with additional microwave application (2019).
doi:10.1063/1.5088295.
- [122] T. Scheirs, T.E. Long, *Modern Polyesters : Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters* Wiley Series in Polymer Science Series Editor, John Wiley & Sons, (2003), ISBN:0471498564.
- [123] A. Demongeot, R. Groote, H. Goossens, et al., Cross-Linking of Poly(butylene terephthalate) by Reactive Extrusion Using Zn(II) Epoxy-Vitrimer Chemistry, *Macromolecules*. 50 (2017) 6117–6127.
doi:10.1021/acs.macromol.7b01141.
- [124] S. Fakirov, *Handbook of Thermoplastic Polyesters*, Wiley-VCH, Weinheim, (2002),

- ISBN:9783527301133. doi:10.1002/3527601961.
- [125] D. Raps, T. Köppl, L. Heymann, et al., Rheological behaviour of a high-melt-strength polypropylene at elevated pressure and gas loading for foaming purposes, *Rheol. Acta*. 56 (2017) 95–111.
doi:10.1007/s00397-016-0988-6.
- [126] G.W. Becker, D. Braun, H. Gausepohl, et al., Kunststoff Handbuch Polystyrol Band 4, Carl Hanser Verlag, München, (1995), ISBN:9783446180048.
- [127] J.S. Colton, N.P. Suh, The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part I: Theoretical considerations, *Polym. Eng. Sci.* 27 (1987) 485–492.
doi:10.1002/pen.760270702.
- [128] D.P.R. Kint, A.M. De Ilarduya, S. Muñoz-Guerra, Poly(ethylene terephthalate) copolymers containing nitroterephthalic units. II. Crystallization and conformational studies, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 40 (2002) 2759–2771.
doi:10.1002/polb.10338.
- [129] D.P.. Kint, E. Rudé, J. Llorens, et al., Crystallization and properties of poly(ethylene terephthalate) copolymers containing 5-tert-butyl isophthalic units, *Polymer (Guildf)*. 43 (2002) 7529–7537.
doi:10.1016/S0032-3861(02)00715-2.
- [130] W. Göltner, Relationship Between Polyester Quality and Processability: Hands-On Experience, John Wiley & Sons, New Jersey, (2003), ISBN:0-471-49856-4.
doi:10.1002/0470090685.ch13.
- [131] K. Pang, R. Kotek, A. Tonelli, Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 1009–1037.
doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.08.008.
- [132] T. Köppl, D. Raps, V. Altstädt, E-PBT - Bead foaming of poly(butylene terephthalate) by underwater pelletizing, *J. Cell. Plast.* 50 (2014) 475–487.
doi:10.1177/0021955X14528524.

- [133] B.J. Jeong, M. Xanthos, Reactive Modification of Pbt With Applications in Low Density Extrusion Foaming, *Polym. Eng. Sci.* 47 (2007) 244–253.
doi:10.1002/pen.20699.
- [134] J.S. Forsythe, K. Cheah, D.R. Nisbet, et al., Rheological properties of high melt strength poly(ethylene terephthalate) formed by reactive extrusion, *J. Appl. Polym. Sci.* 100 (2006) 3646–3652.
doi:10.1002/app.23166.
- [135] P. Cassagnau, V. Bounor-Legaré, F. Fenouillot, Reactive Processing of Thermoplastic Polymers: A Review of the Fundamental Aspects, *Int. Polym. Process.* 22 (2007) 218–258.
doi:10.3139/217.2032.
- [136] K.M. Dean, E. Petinakis, S. Meure, et al., Melt Strength and Rheological Properties of Biodegradable Poly(Lactic Acid) Modified via Alkyl Radical-Based Reactive Extrusion Processes, *J. Polym. Environ.* 20 (2012) 741–747.
doi:10.1007/s10924-012-0461-2.
- [137] Y. Huang, C. Zhang, Y. Pan, et al., Study on the Effect of Dicumyl Peroxide on Structure and Properties of Poly(Lactic Acid)/Natural Rubber Blend, *J. Polym. Environ.* 21 (2013) 375–387.
doi:10.1007/s10924-012-0544-0.
- [138] J. Liu, S. Zhang, L. Zhang, et al., Preparation and rheological characterization of long chain branching polylactide, *Polymer.* 55 (2014) 2472–2480.
doi:10.1016/j.polymer.2014.02.024.
- [139] D.N. Bikiaris, G.P. Karayannidis, Chain extension of polyesters PET and PBT with two new diimidodiepoxides. II, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 34 (1996) 1337–1342.
doi:10.1002/(SICI)1099-0518(199605)34:7<1337::AID-POLA22>3.0.CO;2-9.
- [140] D.N. Bikiaris, G.P. Karayannidis, Effect of carboxylic end groups on thermooxidative stability of PET and PBT, *Polym. Degrad. Stab.* 63 (1999) 213–218.
doi:10.1016/S0141-3910(98)00094-9.

- [141] H. Inata, S. Matsumura, Chain extenders for polyesters. I. Addition-type chain extenders reactive with carboxyl end groups of polyesters, *J. Appl. Polym. Sci.* 30 (1985) 3325–3337.
doi:10.1002/app.1985.070300815.
- [142] M. Villalobos, A. Awojulu, T. Greeley, et al., Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics, *Energy*. 31 (2006) 3227–3234.
doi:10.1016/j.energy.2006.03.026.
- [143] T. Standau, M. Nofar, D. Dörr, et al., A Review on Multifunctional Epoxy-Based Joncryl® ADR Chain Extended Thermoplastics, *Polym. Rev.* 62 (2022) 296–350.
doi:10.1080/15583724.2021.1918710.
- [144] J. Lu, L. Wu, B.G. Li, Long chain branched poly(butylene succinate-co-terephthalate) copolyesters using pentaerythritol as branching agent: Synthesis, thermo-mechanical, and rheological properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 134 (2017) 1–8.
doi:10.1002/app.44544.
- [145] Y.-M. Corre, J. Duchet, J. Reignier, et al., Melt strengthening of poly (lactic acid) through reactive extrusion with epoxy-functionalized chains, *Rheol. Acta.* 50 (2011) 613–629.
doi:10.1007/s00397-011-0538-1.
- [146] B. Jeong, M. Xanthos, Y. Seo, Extrusion foaming behavior of PBT resins, *J. Cell. Plast.* 42 (2006) 165–176.
doi:10.1177/0021955X06060952.
- [147] M. Aksit, S. Gröschel, U. Kuhn, et al., Low-Density Polybutylene Terephthalate Foams with Enhanced Compressive Strength via a Reactive-Extrusion Process, *Polymers*. 12 (2020).
doi:10.3390/polym12092021.
- [148] T. Köppl, Halogenfrei flammgeschütztes Polybutylenterephthalat und seine Verarbeitung zu Polymerschäumen, Bayreuth, (2014).

- [149] T. Standau, K. Hilgert, J. Kuhnigk, et al., Influence of Processing Conditions on the Appearance of Bead Foams Made of the Engineering Thermoplastic Polybutylene Terephthalate (E-PBT), *SPE Foam. 13.-16. Sept. 2021 Virtual Conf.* (2021).
- [150] P. Eyerer, T. Hirth, P. Elsner, *Polymer Engineering*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (2008).
- [151] Kurtz GmbH, Crackspalt-Formwerkzeuge zum Herstellen eines Partikelschaumstoffteils sowie Vorrichtung zum Herstellen eines Partikelschaumstoffteils, DE202017107149U1, (2016).
- [152] BASF SE, Neopolen P - Technical Information, (2017) 1–10.
- [153] R.P. Wool, B. -L Yuan, O.J. McGarel, Welding of polymer interfaces, *Polym. Eng. Sci.* 29 (1989) 1340–1367.
doi:10.1002/pen.760291906.
- [154] F. Yang, R. Pitchumani, Healing of Thermoplastic Polymers at an Interface under Nonisothermal Conditions, *Macromolecules.* 35 (2002) 3213–3224.
doi:10.1021/ma010858o.
- [155] J.N. Anand, H.J. Kabam, Interfacial Contact and Bonding in Autohesion I-Contact Theory, *J. Adhes.* 1 (1969) 16–23.
doi:10.1080/00218466908077369.
- [156] P.G. de Gennes, Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 572–579.
doi:10.1063/1.1675789.
- [157] P. de Gennes, Entangled polymers, *Phys. Today.* 36 (1983) 33–39.
doi:10.1063/1.2915700.
- [158] M. Doi, S.F. Edwards, Dynamics of concentrated polymer systems. Part 1.—Brownian motion in the equilibrium state, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* 74 (1978) 1789–1801.
doi:10.1039/F29787401789.

- [159] R.P. Wool, K.M. O'Connor, Craze healing in polymer glasses, *Polym. Eng. Sci.* 21 (1981) 970–977.
doi:10.1002/pen.760211417.
- [160] R.P. Wool, K.M. O'Connor, Time dependence of crack healing, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 20 (1982) 7–16.
doi:10.1002/pol.1982.130200102.
- [161] C.A. Butler, R.L. McCullough, R. Pitchumani, et al., An Analysis of Mechanisms Governing Fusion Bonding of Thermoplastic Composites, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 11 (1998) 338–363.
doi:10.1177/089270579801100404.
- [162] Schweißbeignung und Kerbunempfindlichkeit von Rohren aus vernetzten Polyethylen (PEXa) Bericht GDT/MAT96319/Sch/052.V, NL-Apeldoorn:Gastec N.V. (1996)
- [163] C. Bonten, E. Schmachtenberg, A new hypothesis to describe the mechanisms acting in a welded joint of semicrystalline thermoplastics, *Polym. Eng. Sci.* 41 (2001) 475–483.
doi:10.1002/pen.10744.
- [164] D.J. Fossey, C.H. Smith, K.B. Wischmann, A New Potting Material — Expandable Polystyrene Bead Foam, *J. Cell. Plast.* 13 (1977) 347–353.
doi:10.1177/0021955X7701300510.
- [165] J. Rossacci, S. Shivkumar, Bead fusion in polystyrene foams, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 201–206.
doi:10.1023/A:1021180608531.
- [166] J. Rossacci, S. Shivkumar, Influence of EPS bead fusion on pattern degradation and casting formation in the lost foam process, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 2321–2330.
doi:10.1023/A:1023924211663.
- [167] P.R. Stupak, W.O. Frye, J.A. Donovan, The Effect of Bead Fusion on the Energy Absorption of Polystyrene Foam. Part I: Fracture Toughness, *J. Cell. Plast.* 27 (1991) 484–505. doi:10.1177/0021955X9102700503.

- [168] W. Zhai, Y.-W. Kim, C.B. Park, Steam-Chest Molding of Expanded Polypropylene Foams. 1. DSC Simulation of Bead Foam Processing, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 9822–9829.
doi:10.1021/ie101085s.
- [169] W. Zhai, Y.-W. Kim, D.W. Jung, et al., Steam-Chest Molding of Expanded Polypropylene Foams. 2. Mechanism of Interbead Bonding, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 5523–5531.
doi:10.1021/ie101753w.
- [170] N. Hossieny, A. Ameli, C.B. Park, Characterization of expanded polypropylene bead foams with modified steam-chest molding, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 8236–8247.
doi:10.1021/ie400734j.
- [171] M. Nofar, Y. Guo, C.B. Park, Double crystal melting peak generation for expanded polypropylene bead foam manufacturing, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 2297–2303.
doi:10.1021/ie302625e.
- [172] J. Gensel, C. Pawelski, V. Altstädt, Welding quality in polymer bead foams: An in situ SEM study, *AIP Conf. Proc.* 1914 (2017).
doi:10.1063/1.5016721.
- [173] J. Jiang, F. Liu, X. Yang, et al., Evolution of ordered structure of TPU in high-elastic state and their influences on the autoclave foaming of TPU and inter-bead bonding of expanded TPU beads, *Polymer.* 228 (2021) 123872.
doi:10.1016/j.polymer.2021.123872.
- [174] K.-H. Illers, Heat of fusion and specific volume of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate), *Colloid Polym. Sci.* 258 (1980) 117–124.
doi:10.1007/BF01498267.
- [175] Y.P. Khanna, W.P. Kuhn, Measurement of crystalline index in nylons by DSC: Complexities and recommendations, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 35 (1997) 2219–2231. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(199710)35:14<2219::AID-POLB3>3.0.CO;2-R.

- [176] M. Mihai, M.A. Huneault, B.D. Favis, Crystallinity development in cellular poly(lactic acid) in the presence of supercritical carbon dioxide, *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009) 2920–2932.
doi:10.1002/app.30338.
- [177] J. van Meerveld, G.W.M. Peters, M. Hütter, Towards a rheological classification of flow induced crystallization experiments of polymer melts, *Rheol. Acta.* 44 (2004) 119–134.
doi:10.1007/s00397-004-0382-7.
- [178] S. Rathi, E. Coughlin, S. Hsu, et al., Maintaining Structural Stability of Poly(lactic acid): Effects of Multifunctional Epoxy based Reactive Oligomers, *Polymers.* 6 (2014) 1232–1250. doi:10.3390/polym6041232.
- [179] W. Zeng, J. Liu, J. Zhou, et al., A comparison study on the melt crystallization kinetics of long chain branched and linear isotactic polypropylenes, *Chinese Sci. Bull.* 53 (2008) 188–197.
doi:10.1007/s11434-007-0491-7.
- [180] S.H. Tabatabaei, P.J. Carreau, A. Ajji, Rheological and thermal properties of blends of a long-chain branched polypropylene and different linear polypropylenes, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 4719–4731.
doi:10.1016/j.ces.2009.04.009.
- [181] M.G. McKee, S. Unal, G.L. Wilkes, et al., Branched polyesters: recent advances in synthesis and performance, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 507–539.
doi:10.1016/j.progpolymsci.2005.01.009.
- [182] T. Schaible, Inline-Charakterisierung und Vorhersage der Viskosität sowie des initialen Blasenwachstumsverhaltens beim Schäumen von treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen, Institut für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart, (2022).
- [183] J.R. Dorgan, H. Lehrermeier, M. Mang, Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly (Lactic Acid)s, *J. Polym. Environ.* 8 (2000) 1–9.
doi:10.1023/A:1010185910301.

- [184] M. Avrami, Kinetics of Phase Change. I General Theory, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103–1112. doi:10.1063/1.1750380.
- [185] M. Avrami, Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 212–224. doi:10.1063/1.1750631.
- [186] A. Jeziorny, Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c., *Polymer.* 19 (1978) 1142–1144. doi:10.1016/0032-3861(78)90060-5.
- [187] K. Rinava, S.N. Maiti, R. Sonnier, et al., Non-isothermal crystallization kinetics and thermal behaviour of PA12/SEBS-g-MA blends, *Bull. Mater. Sci.* 38 (2015) 1315–1327. doi:10.1007/s12034-015-1016-7.
- [188] B. Lehmann, J. Karger-Kocsis, Isothermal and non-isothermal crystallisation kinetics of pCBT and PBT: PPolymer as studied by DSC, *J. Therm. Anal. Calorim.* 95 (2009) 221–227. doi:10.1007/s10973-007-8939-1.
- [189] J.-W. Huang, Poly(butylene terephthalate)/clay nanocomposite compatibilized with poly(ethylene- co -glycidyl methacrylate). I. Isothermal crystallization, *J. Appl. Polym. Sci.* 110 (2008) 2195–2204. doi:10.1002/app.28819.
- [190] E. Piorkowska, A. Galeski, Overall Crystallization Kinetics, in: *Handb. Polym. Cryst.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, (2013) 215–236. doi:10.1002/9781118541838.ch7.
- [191] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Wiley-VCH, Weinheim, (2000), ISBN:9783527299607. doi:10.1002/9783527626496.
- [192] Y.S. Yadav, P.C. Jain, V.S. Nanda, Use of differential scanning calorimetry to study polymer crystallization kinetics with longer half times, *Thermochim. Acta.* 71 (1983) 313–321. doi:10.1016/0040-6031(83)80064-1.

- [193] F. Wang, H. Wang, K. Zheng, et al., Isothermal crystallization kinetics and mechanical properties of poly(butylene terephthalate)/attapulgitite nanocomposites, *Colloid Polym. Sci.* 292 (2014) 953–963.
doi:10.1007/s00396-013-3142-3.
- [194] X. Yao, X. Tian, X. Zhang, et al., Preparation and characterization of poly(butylene terephthalate)/silica nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.* 49 (2009) 799–807.
doi:10.1002/pen.21318.
- [195] B. Kulshreshtha, A.K. Ghosh, A. Misra, Crystallization kinetics and morphological behavior of reactively processed PBT/epoxy blends, *Polymer*. 44 (2003) 4723–4734.
doi:10.1016/S0032-3861(03)00347-1.
- [196] W. You, B. Duan, M. Wang, et al., Isothermal and Non-isothermal Crystallization Kinetics of Poly(L-Lactide)/Carbonated Hydroxyapatite Nanocomposite Microspheres, *Adv. Divers. Ind. Appl. Nanocomposites* (2011).
doi:10.5772/14715.
- [197] Y. Xu, S.-R. Ye, J. Bian, et al., Crystallization kinetics analysis of poly(trimethylene terephthalate) including the secondary crystallization process, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5551–5555.
doi:10.1023/B:JMSC.0000039285.56017.c6.
- [198] H.G. Zachmann, New insights into the structure and phase transitions of polymers, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 97 (1995) 209–215. doi:10.1016/0168-583X(94)00729-2.
- [199] Z.-G. Wang, B.S. Hsiao, B.B. Sauer, et al., The nature of secondary crystallization in poly(ethylene terephthalate), *Polymer*. 40 (1999) 4615–4627.
doi:10.1016/S0032-3861(99)00067-1.
- [200] J.D. Hoffman, J.J. Weeks, Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* 66A (1962) 13. doi:10.6028/jres.066A.003.

- [201] H. Zhang, M. Ren, Q. Chen, et al., Miscibility and crystallization behavior of PBT/epoxy blends, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 44 (2006) 1320–1330.
doi:10.1002/polb.20785.
- [202] X. Xiao, Z. Zeng, W. Xue, et al., Isothermal crystallization kinetics and melting behaviors of poly(butylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate-co-fumarate) copolymer, *Polym. Eng. Sci.* 53 (2013) 482–490.
doi:10.1002/pen.23287.
- [203] X. Chen, J. Xu, H. Lu, et al., Isothermal crystallization kinetics of poly(butylene terephthalate)/attapulgite nanocomposites, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 44 (2006) 2112–2121. doi:10.1002/polb.20870.
- [204] M.L. di Lorenzo, M.C. Righetti, Crystallization of poly(butylene terephthalate), *Polym. Eng. Sci.* 43 (2003) 1889–1894.
doi:10.1002/pen.10160.
- [205] B.A. Rodeheaver, J.S. Colton, Open-celled microcellular thermoplastic foam, *Polym. Eng. Sci.* 41 (2001) 380–400.
doi:10.1002/pen.10736.
- [206] B. Li, G. Zhao, G. Wang, et al., Fabrication of high-expansion microcellular PLA foams based on pre-isothermal cold crystallization and supercritical CO₂ foaming, *Polym. Degrad. Stab.* 156 (2018) 75–88.
doi:10.1016/j.polymdegradstab.2018.08.009.
- [207] M. Lutomski, B. Gawdzik, B. Podkościelna, Temperature-modulated thermomechanical analysis as a potential technique for irreversible stress relaxation measurement in various cables, *J. Therm. Anal. Calorim.* 125 (2016) 1425–1430.
doi:10.1007/s10973-016-5616-2.
- [208] R.H. Colby, L.J. Fetters, W.W. Graessley, The melt viscosity-molecular weight relationship for linear polymers, *Macromolecules.* 20 (1987) 2226–2237.
doi:10.1021/ma00175a030.

- [209] S. Yao, Y. Chen, Y. Ling, et al., Analysis of Bubble Growth in Supercritical CO₂ Extrusion Foaming Polyethylene Terephthalate Process Based on Dynamic Flow Simulation, *Polymers*. 13 (2021) 2799.
doi:10.3390/polym13162799.
- [210] G.J. Nam, J.H. Yoo, J.W. Lee, Effect of long-chain branches of polypropylene on rheological properties and foam-extrusion performances, *J. Appl. Polym. Sci.* 96 (2005) 1793–1800.
doi:10.1002/app.21619.
- [211] R. Pop-Iliev, F. Liu, G. Liu, et al., Rotational foam molding of polypropylene with control of melt strength, *Adv. Polym. Technol.* 22 (2003) 280–296.
doi:10.1002/adv.10056.
- [212] L. Xu, V. Selin, A. Zhuk, et al., Molecular Weight Dependence of Polymer Chain Mobility within Multilayer Films, *ACS Macro Lett.* 2 (2013) 865–868.
doi:10.1021/mz400413v.
- [213] N. Najafi, M.C. Heuzey, P.J. Carreau, et al., Rheological and foaming behavior of linear and branched polylactides, *Rheol. Acta.* 53 (2014) 779–790.
doi.org/10.1007/s00397-014-0801-3.
- [214] S. Coppola, S. Acierno, N. Grizzuti, et al., Viscoelastic Behavior of Semicrystalline Thermoplastic Polymers during the Early Stages of Crystallization, *Macromolecules*. 39 (2006) 1507–1514.
doi:10.1021/ma0518510.
- [215] J. Tian, W. Yu, C. Zhou, The preparation and rheology characterization of long chain branching polypropylene, *Polymer*. 47 (2006) 7962–7969.
doi:10.1016/j.polymer.2006.09.042.
- [216] M.C. Montoya-Ospina, H. Verhoogt, T.A. Osswald, Processing and rheological behavior of <sc>cross-linked</sc> polyethylene containing disulfide bonds, *SPE Polym.* 3 (2022) 25–40.
doi:10.1002/pls2.10062.

- [217] F. Chambon, H.H. Winter, Stopping of crosslinking reaction in a PDMS polymer at the gel point, *Polym. Bull.* 13 (1985).
doi:10.1007/BF00263470.
- [218] R.N. Haward, Strain hardening of thermoplastics, *Macromolecules.* 26 (1993) 5860–5869. doi:10.1021/ma00074a006.
- [219] C. G'Sell, A. Souahi, Influence of Crosslinking on the Plastic Behavior of Amorphous Polymers at Large Strains, *J. Eng. Mater. Technol.* 119 (1997) 223–227.
doi:10.1115/1.2812248.
- [220] M. Wendlandt, T.A. Tervoort, U.W. Suter, Strain-hardening modulus of cross-linked glassy poly(methyl methacrylate), *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 48 (2010) 1464–1472. doi:10.1002/polb.21979.
- [221] T. Standau, S. Murillo Castellón, A. Delavoie, et al., Effects of Chemical Modifications on the Rheological and the Expansion Behavior of Polylactide (PLA) in Foam Extrusion, *E-Polymers.* (2019).
doi:10.1515/epoly-2019-0030.
- [222] C. Mielke, D. Pospiech, J. Kuhnigk, et al., Partially Bio-Based Polyester Bead Foams via Extrusion Foaming of Poly(Butylene Terephthalate)/Poly(Butylene Furanoate) Blends, *Macromol. Mater. Eng.* (2023).
doi:10.1002/mame.202300281.

Lebenslauf

Persönliche Daten Justus Kuhnigk
geboren am 16. Dezember 1995 in Wetzlar

Familienstand ledig

Nationalität Deutsch



Schulbildung 08/2001 - 07/2005 Grundschule Franz-Leuninger-Schule,
Mengerskirchen
08/2005 - 06/2013 Gymnasium Tilemannschule, Limburg
Allgemeine Hochschulreife

Studium 10/2013 - 09/2016 Studium der Chemie an der Justus-Liebig-
Universität, Gießen
Abschluss 09/2016: **B.Sc. Chemie**
09/2016 - 02/2017 Auslandsstudium der Chemie an der School
of Chemistry der Newcastle University,
Newcastle upon Tyne, United Kingdom
03/2017 - 07/2017 Auslandsstudium der Chemie an der Uni-
versità degli Studi di Padova, Italien
10/2017 - 10/2019 Studium der Polymerchemie an der Uni-
versität Bayreuth
Abschluss 10/2019: **M.Sc. Polymer Science**

Beruf 11/2019 - 04/2023 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl
für Polymere Werkstoffe der Universität Bay-
reuth
05/2023 - heute Forschungsingenieur bei Robert Bosch GmbH
Zentralbereich Forschung und Entwicklung
Angewandte Material und Herstellungstechno-
logien für Polymere

Publikationen

- 2020** Weingart, N.; Raps, D.; **Kuhnigk, J.**; Klein, A.; Altstädt, V. Expanded Polycarbonate (EPC)—A New Generation of High-Temperature Engineering Bead Foams. *Polymers* **2020**.
- Hübner, F.; Szpoganicz E.; Demleitner, M.; **Kuhnigk, J.**; Altstädt, V. and Rios de Anda, A. Time Domain 1H NMR, Thermomechanical, and Rheology Multiscale Structural Characterization of Polydimethylsiloxane-Toughened Epoxy Nanocomposites for Liquid Composite Molding. *ACS Applied Polymer Materials* **2020**.
- 2021** **Kuhnigk, J.**; Raps, D.; Standau, T.; Luik, M.; Altstädt, V.; Ruckdäschel, H. Insights into the Bead Fusion Mechanism of Expanded Polybutylene Terephthalate (E-PBT). *Polymers* **2021**.
- Standau, T.; Hilgert, K.; **Kuhnigk, J.**; Altstädt, V.; Ruckdäschel, H. Influence of Processing Conditions of Bead Foams made from Engineering Thermoplastics. *Conference Proceedings* **2021**.
- 2022** **Kuhnigk, J.**; Standau, T.; Dörr, D.; Brütting, C.; Altstädt, V.; Ruckdäschel, H. Progress in the Development of Bead Foams – A Review. *Cellular Plastics* **2022**.
- Dörr, D.; **Kuhnigk, J.**; Altstädt, V. Polymeric Foams, Chapter Bead Foams. *CRC Press* **2022**.
- Mielke, C.; **Kuhnigk, J.**; Pospiech, D.; Komber, H.; Boldt, R.; Lederer, A.; Fray, M.; Standau, T.; Altstädt, V.; Ruckdäschel, H.; Voit, B. Structure-property-processing relations of short-chain branched poly(butylene terephthalate) (PBT) with biobased comonomers. *Macromolecular Materials and Engineering* **2022**.
- Kuhnigk, J.**; Krebs, N.; Standau, T.; Dippold, M.; Ruckdäschel, H. Evaluation of the Fusion Quality of Bead Foams Made from Polybutylene Terephthalate (E-PBT) Depending on the Processing Temperature. *Macromolecular Materials and Engineering* **2022**.
- Kuhnigk, J.**; Krebs, N.; Mielke, C.; Standau, T.; Pospiech, D.; Ruckdäschel, H. Influence of the Molecular Weight on the Bead Fusion behavior of Polybutylene Terephthalate (PBT). *ACS Industrial & Engineering Chemistry Research* **2022**.

Kuhnigk, J.; Brütting, C.; Dippold, M.; Ruckdäschel, H. Partikelschäume – Entwicklungsfortschritt der letzten Jahre, Jahresmagazin Ingenieurwissenschaften – Im Fokus: Kunststofftechnik **2022**.

Yatsenko, S.; Bethke, C.; **Kuhnigk, J.;** Rudloff, J.; Baudrit, B.; Hochrein, T.; Ruckdäschel, H.; Bastian, M. Naturfaserverstärkte, bio-basierte Polymerschäume und kompakte Profile. Reihe: SKZ-Forschung und Entwicklung. Shaker Verlag GmbH **2022**.

2023

Himmelsbach, A.; Standau, T.; **Kuhnigk, J.;** Bubmann, T.; Akdevelioglu, Y.; Nofar, M.; Ruckdäschel, H. Investigation of the Reaction Kinetic of Polybutylene Terephthalate and Epoxide Chain Extender. *Macromolecular Materials and Engineering* **2023**.

Mielke, C.; Pospiech, D; **Kuhnigk, J.;** Korwitz, A.; Komber, H.; Bernhardt, R.; Krebs, N.; Boldt, R.; Ruckdäschel, H. Partially Bio-Based Polyester Bead Foams via Extrusion Foaming of Poly(Butylene Terephthalate) Poly(Butylene Furanoate) Blends. *Macromolecular Materials and Engineering* **2023**.