

# **Untersuchung des Schäumverhaltens von Polylactid und Polylactid/Poly(hydroxybutyrat-co- hydroxyvalerat)-Blends in der Partikelschaumextrusion**

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

von  
*M.Sc. Brütting, Christian*  
aus  
*Eschenbach i. d. OPf.*

Erstgutachter:

Prof. Dr.-Ing. Holger Ruckdäschel

Zweitgutachter:

Prof. Dr.-Ing. Christian Bonten

Tag der mündlichen Prüfung:

12.06.2024

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe

Universität Bayreuth

2024



Es ist ein großer Vorteil im Leben, die  
Fehler, aus denen man lernen kann,  
möglichst früh zu begehen.

---

*Winston Churchill*



## Kurzfassung

Partikelschaumstoffe finden unter anderem Anwendung in der Verpackungsindustrie, dem Sportbereich oder dem Transportsektor. Bisher konnten sich allerdings noch keine Partikelschäume aus nachwachsenden Rohstoffen auf dem Markt etablieren. Aktuelle Ansätze beschäftigen sich weitestgehend mit diskontinuierlichen Autoklavprozessen und weniger mit der kontinuierlichen Herstellung dieser Partikelschäume. In der vorliegenden Arbeit wurden Polylactid (PLA) und Polylactid/Poly(hydroxybutyrat-co-hydroxyvalerat) (PHBV) Blends auf die Verarbeitbarkeit zu Schaumpartikeln untersucht. Hierzu wurden die Materialien zunächst compoundiert und die Materialeigenschaften untersucht. Es wurde gezeigt, dass die Materialien einen nicht mischbaren Blend ausbilden. Aufgrund der Blendstruktur wurde unter anderem das thermische Verhalten beeinflusst, sodass die beiden Phasen sich gegenseitig an der Kristallisation hindern. Zudem führt eine Zunahme an PHBV zu einer geringeren Viskosität, die den Verarbeitungsprozess beeinflusst.

Es wurde gezeigt, dass die erzielbare Dichte der Schaumpartikel maßgeblich vom Temperaturprofil während der Verarbeitung abhängt. So konnte beispielsweise durch systematische Variation der Düsentemperatur eine Dichte von  $63 \text{ kg/m}^3$ , bei einer hohen Zelldichte von  $1 \cdot 10^7$  Zellen pro  $\text{cm}^3$  und engen Zellgrößenverteilung erzielt werden. Bei der Verarbeitung der Blends hat sich herausgestellt, dass mit steigendem PHBV-Anteil eine höhere Dichte erzielt wird, was an einer geringeren Löslichkeit des Treibmittels und der geringeren Viskosität mit steigendem PHBV-Anteil begründet werden kann. Abschließend wurden aus den hergestellten Partikeln durch ein dampfbasiertes Verfahren Formteile hergestellt. Hierbei zeigt sich noch weiterer Entwicklungsbedarf, da keine hohe Formteilmüte erzielt wurde.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit wurden den bisherigen Kenntnissen der Literatur gegenübergestellt, um den Prozess zur Herstellung von Schaumpartikeln besser zu verstehen und einen Beitrag zur Forschung an biobasierten Partikelschaumstoffen zu leisten. In dieser Arbeit wurden erste Zusammenhänge zwischen PLA und PLA-PHBV Blends mit den Prozessparametern und den Eigenschaften in der Partikelschaumextrusion hergestellt.



## Abstract

Particle foams are widely used, for instance in packaging, in sports or in transportation. However, particle foams based on renewable raw materials are not established in the market yet. Current approaches are mainly targeting discontinuous autoclave processes and do not exploit the continuous production routes of such particle foams. In the present work, the particle foaming behavior of polylactide (PLA) and poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) blends were investigated. For this purpose, the materials were first compounded and their characteristics were investigated. It was shown that the materials form an immiscible blend. Due to the blend structure, the thermal behavior was strongly influenced, for instance the two phases hinder each other in crystallization. In addition, an increase in PHBV leads to lower viscosity, which affects the processing routes.

It has been shown that the achievable density of the foam particles depends significantly on the temperature profile during processing. For example, by systematically varying the nozzle temperature, a density of 63 kg/m<sup>3</sup> could be achieved at a high cell density of  $1 \cdot 10^7$  cells per cm<sup>3</sup> and a narrow cell size distribution. Processing of the blends showed that the density increased with PHBV content, which was attributed to the lower solubility of the blowing agent and lower viscosity with increasing PHBV content. Finally, molded parts were produced from the manufactured particles by a steam-based process. There is still a need for further development in this area, as molding quality was not sufficient.

The results of the present work were compared with previous findings in the literature in order to better understand the foam particle production process on the one hand, and to contribute to research on bio-based particle foams on the other hand. In this work, first correlations between PLA and PLA-PHBV blends with process parameters and properties in particle foam extrusion were established.



# Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Holger Ruckdäschel für die kontinuierliche Unterstützung, die Möglichkeit die Arbeit am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe anfertigen zu können und für die Übernahme des Erstgutachtens.

Weiterhin danke ich Prof. Dr.-Ing. Christian Bonten für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Hinweise, die zur Verbesserung der Arbeit beigetragen haben.

Des Weiteren danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung des Projektes AL 474/34-1, in dessen Rahmen diese Arbeit entstanden ist. Zudem möchte ich mich auch bei dem Institut für Kunststofftechnik und namentlich Herrn Prof. Dr.-Ing. Christian Bonten und Frau M.Sc. Julia Dreier für die erfolgreiche Zusammenarbeit und die zahlreichen Diskussionen bedanken.

Meinen Kollegen und Kolleginnen am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe sowie der Neuen Materialien Bayreuth GmbH danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre, die anregenden Diskussionen und die hilfreiche Unterstützung. Besonders möchte ich Tobias Standau, Sebastian Gröschel, Andreas Himmelsbach, Ute Kuhn sowie Kerstin Mosig erwähnen, deren fachliche und persönliche Unterstützung mir stets eine große Hilfe war. Des Weiteren möchte ich mich bei meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen und Kolleginnen der Arbeitsgruppe (Tobias Standau, Dominik Dörr, Nick Weingart, Justus Kuhnigk, Christian Bethke, Johannes Meuchelböck, Marcel Dippold, Andreas Himmelsbach, Christian Töpfer, Karim Ali Shah, Malvina Boutigny) für die Diskussionen im Bereich der Schaumstoffe danken. Darüber hinaus danke ich noch allen Studenten und Studentinnen, die ich betreue durfte, die auch einen Beitrag zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuletzt, aber keineswegs am wenigsten, danke ich meiner Familie. Meinen Eltern, die mich stets ermutigt und unterstützt haben. Ihr Glaube an mich hat mir in schwierigen Zeiten Kraft gegeben. Maria, dir danke ich für deine Geduld und Unterstützung während der gesamten Dauer.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vii</b>
<b>Danksagung</b>	<b>ix</b>
<b>Abkürzungen und Symbole</b>	<b>xiii</b>
<b>1 Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
1.1 Einleitung . . . . .	1
1.2 Motivation . . . . .	2
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1 Herstellung von Schaumstoffen . . . . .	3
2.1.1 Sorption und Diffusion von Treibmitteln . . . . .	3
2.1.2 Zellnukleierung . . . . .	6
2.1.3 Zellwachstum und Stabilisierung . . . . .	9
2.2 Polymere Blendsysteme . . . . .	10
2.2.1 Thermodynamische Betrachtung . . . . .	10
2.2.2 Thermisches Verhalten . . . . .	12
2.2.3 Rheologische Eigenschaften . . . . .	14
<b>3 Stand der Forschung</b>	<b>19</b>
3.1 Übersicht zur Herstellung und Verarbeitung von Partikelschäumen . . . . .	19
3.1.1 Methoden zur Herstellung von expandierbaren Partikeln . . . . .	19
3.1.2 Methoden zur Herstellung von expandierten Partikeln . . . . .	21
3.1.3 Verfahren zum Konsolidieren von Partikelschaumstoffen . . . . .	23
3.1.4 Übersicht von biobasierten Partikelschaumstoffen . . . . .	23
3.2 Stand der Technik zur Partikelschaumextrusion . . . . .	25

3.2.1	Herstellung von expandierten Schaumpartikeln mittels Schaumextrusion . . . . .	25
3.2.2	Materialspezifische Einflussgrößen . . . . .	27
3.2.3	Einflussgrößen der Schaumextrusionseinheit . . . . .	30
3.2.4	Einflussgrößen der Unterwassergranuliereinheit . . . . .	32
3.3	Konsolidierung von Partikelschaumstoffen . . . . .	35
3.3.1	Grundlagen zum Schweißen von Thermoplasten . . . . .	35
3.3.2	Formteilprozess von Partikelschaumstoffen . . . . .	37
3.4	Schäumverhalten von PLA, PHBV und PLA/PHBV-Blends . . . . .	39
3.4.1	Polylactid (PLA) . . . . .	39
3.4.2	Poly(hydroxybutyrat-co-hydroxyvalerat) (PHBV) . . . . .	42
3.4.3	PLA/PHBV-Blends . . . . .	44
3.5	Fazit zum Stand der Technik . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Zielsetzung und Struktur der Arbeit</b>	<b>49</b>
<b>5</b>	<b>Materialien und Methoden</b>	<b>51</b>
5.1	Materialien . . . . .	51
5.2	Methoden . . . . .	52
5.2.1	Verarbeitung . . . . .	52
5.2.2	Analytische Methoden . . . . .	54
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>63</b>
6.1	Analyse der verwendeten Materialien . . . . .	63
6.1.1	Untersuchung der Mischbarkeit und Blendstruktur . . . . .	63
6.1.2	Aufklärung des Schmelzverhaltens . . . . .	67
6.1.3	Rheologische Charakterisierung . . . . .	71
6.1.4	Nichtisothermes Kristallisationsverhalten . . . . .	78
6.1.5	Untersuchung der Sorptionseigenschaften . . . . .	83
6.2	Untersuchung des Schäumverhaltens in der Partikelschaumextrusion . . . . .	86
6.2.1	Funktionsweise einer Unterwassergranulierung (UWG) . . . . .	86
6.2.2	Variation der CO <sub>2</sub> -Konzentration . . . . .	88
6.2.3	Einfluss der Wassertemperatur . . . . .	91

6.2.4	Auswirkung der Messerdrehzahl . . . . .	97
6.2.5	Variation des Wasserdrucks . . . . .	101
6.2.6	Auswirkung des Düsenprofils . . . . .	104
6.2.7	Einfluss der Düsentemperatur . . . . .	112
6.2.8	Auswirkung des PHBV-Anteils . . . . .	115
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>127</b>
7.1	Zusammenfassung . . . . .	127
7.2	Ausblick . . . . .	130
<b>A</b>	<b>Abbildungen</b>	<b>xix</b>
<b>B</b>	<b>Tabellen</b>	<b>xxiii</b>
<b>C</b>	<b>Gleichungen</b>	<b>xxv</b>
<b>D</b>	<b>Berechnungen</b>	<b>xxvii</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>xxxv</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xxxvi</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>lxviii</b>
	<b>Publikationen</b>	<b>lxviii</b>

## Abkürzungen und Symbole

---

<b>Abkürzung</b>	<b>Bezeichnung</b>
AFM	Atomic Force Microscopy / Rasterkraftmikroskop
CE	Chain Extender / Kettenverlängerer
DMA	Dynamisch mechanische Analyse
EPBT	Expandiertes Polybutylenterephthalat
EPP	Expandiertes Polypropylen
EPS	Expandierbares Polystyrol
iPB	Isotaktisches Polybutylen
iPP	Isotaktisches Polypropylen
LDPE	”Low density” Polyethylen
HDPE	”High density” Polyethylen
PBSA	Polybutylensuccinat
PBT	Polybutylenterephthalat
PE	Polyethylen
PHA	Polyhydroxyalkanoat
PHBV	Poly(hydroxybutyrat-co-hydroxyvalerat)
PLA	Polylactid
POM	Polarisationsmikroskop
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PUR	Polyurethan
RF	Radiofrequenz
RT	Raumtemperatur
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
UWG	Unterwassergranuliereinheit
XPS	Extrudiertes Polystyrol

---

<b>Symbol</b>	<b>Bezeichnung</b>
$\alpha_1$	Längste Achse einer Domäne im nicht-mischbaren Blend
$\alpha_2$	Orthogonale zur längsten Achse einer Domäne im nicht-mischbaren Blend
$\alpha_C$	Shift-Faktor der komplexen Viskosität unter Einfluss eines Treibmittels
$\alpha_m$	Wärmeübergangskoeffizient
$\alpha_P$	Shift-Faktor der komplexen Viskosität mit dem Druck
$\alpha_T$	Shift-Faktor der komplexen Viskosität mit der Temperatur
$\beta$	Kettenunbeweglichkeit
$\gamma$	Auslenkung / Scherung
$\dot{\gamma}_m$	mittlere Scherrate
$\dot{\gamma}_r$	Scherrate bei Radius r
$\delta$	Wechselwirkungsparameter zwischen zwei Phasen
$\Delta G_{\text{het}}^*$	Gibbs-Energie der heterogenen Nukleierung
$\Delta G_{\text{homo}}^*$	Gibbs-Energie der homogenen Nukleierung
$\Delta G_m$	Gibbs'sche Mischungsenthalpie
$\Delta P$	Druckabfall
$\eta$	Viskosität
$\eta_0$	Nullscherviskosität
$\eta_d$	Viskosität der dispergierten Phase
$\eta_m$	Viskosität der Matrix
$\vartheta_{\text{Diss}}$	Dissipative Erwärmung
$\lambda$	Viskositätsverhältnis
$\lambda_{\text{Leitfähigkeit}}$	Wärmeleitfähigkeit
$\kappa$	Kapillarzahl
$\kappa^*$	Reduzierte Kapillarzahl
$\kappa_{\text{crit}}$	Kritische Kapillarzahl

<b>Symbol</b>	<b>Bezeichnung</b>
$\nu_i$	Molares Volumen der Komponente i
$\nu_{12}$	Grenzflächenspannungskoeffizient
$\pi$	Kreiszahl Pi
$\rho$	Dichte
$\rho_\alpha$	Dichte der amorphen Phase
$\sigma_{\text{lokal}}$	Lokale Spannung
$\sigma_{\text{OF}}$	Oberflächenspannung
$\tau_T$	Turtuosität
$\tau$	Schubspannung
$\tan\delta$	Verlustfaktor
$\tau_m$	Mittlere Schubspannung / Scherspannung
$\chi_{12}$	Interaktionsparameter
$\Delta H_s$	Sorptionsenthalpie
$\Phi_i$	Volumenanteil der Phase i
$\Phi$	Kontaktwinkel zwischen der Gasphase und einem Nukleierungsmittel

<b>Symbol</b>	<b>Bezeichnung</b>
$A$	Fläche
$A_\rho$	Masse an Luft
$c_p$	Spezifische Wärmekapazität
$C$	Gelöstes Treibmittel
$d$	Durchmesser
$D$	Diffusionskoeffizient
$E_a$	Aktivierungsenergie
$F$	Teilchenstromdichte
$G$	Gibb's Energie
$G'$	Speichermodul
$G''$	Verlustmodul
$G_N$	Plateau-Modul
$H_m$	Mischungsenthalpie
$k_B$	Boltzmannkonstante
$k_{GT}$	Gordan-Taylor-Konstante
$l$	Länge der Düse
$m$	Nullscherviskosität
$M_t$	Masse zum Zeitpunkt $t$
$M_{eq}$	Masse im Equilibrium
$n$	Scherverdünnungsexponent
$n_{Loch}$	Anzahl der geöffneten Löcher in der Lochplatte
$n_{Messer}$	Messerdrehzahl in der UWG
$N_0$	Anzahl an Zellen
$N_f$	Zelldichte
$N_{homo}$	Nukleierungsrate bei der homogenen Nukleierung
$N_{het}$	Nukleierungsrate bei der heterogenen Nukleierung
$N_N$	Nukleierungsdichte
$N_u$	Nußelt-Zahl
$p$	Druck
$P_\rho$	Auftrieb

<b>Symbol</b>	<b>Bezeichnung</b>
$Pr$	Prandtl-Zahl
$\dot{Q}$	Volumenstrom
$\dot{Q}_{\text{Durchsatz}}$	Durchsatz während der Extrusion
$\dot{Q}_{\text{Wärme}}$	Wärmestrom
$Q_{\text{Loch}}$	Lochbelastung in der UWG
$r$	Radius
$R$	Universelle Gaskonstante
$Re$	Reynolds-Zahl
$S$	Löslichkeitskoeffizient
$S_{i\alpha}$	Löslichkeit der amorphen Phase
$S_m$	Mischungsentropie
$t_0$	Zeitpunkt 0
$t_e$	Charakteristische Rouse-Relaxationszeit
$t_{\text{rep}}$	Charakteristische Reptationszeit
$t_R$	Charakteristische Rouse-Relaxationszeit einer Polymerkette
$T$	Temperatur
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_{gi}$	Glasübergangstemperatur der Komponente i
$U$	Umfang
$v$	Geschwindigkeit
$V$	Volumen
$V_m$	Volumen einer Mischung
$V_b$	Volumen Nuklei
$VER$	Volumenexpansionsverhältnis
$w_i$	Massenanteil der Komponente i
$X_{\text{cmin}}$	Minimaler Partikeldurchmesser



# 1 Einleitung und Motivation

## 1.1 Einleitung

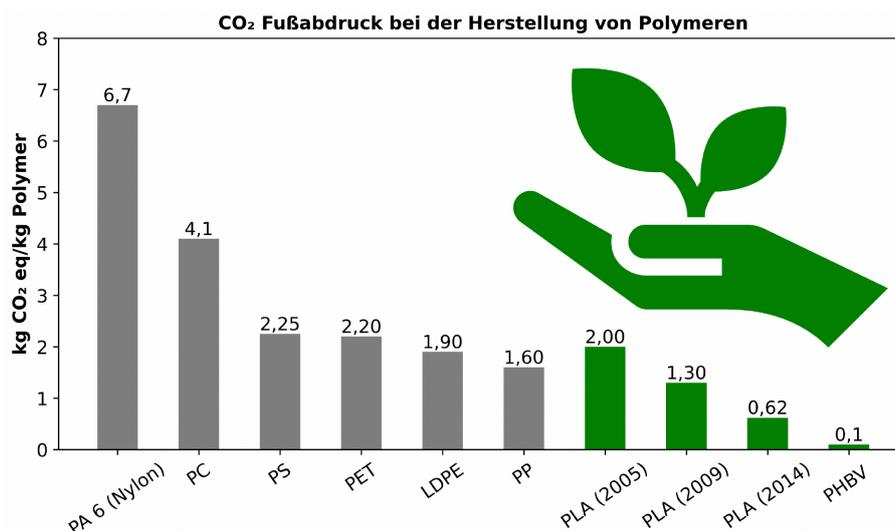
Die Klimaerwärmung ist die Herausforderung des 21. Jahrhunderts. Steigende Temperaturen führen zu einem Anstieg an Umweltkatastrophen wie Hitze- und Dürreperioden, Überschwemmungen oder dem Schmelzen der Gletscher. Daraus resultierende Desertifikation und Überschwemmung von küstennahen Regionen führt zum Verlust von Lebensräumen und einer Minderung der Artenvielfalt. Um die fortschreitende Erderwärmung zu stoppen, ist es unabdingbar die CO<sub>2</sub>-Emissionen zu reduzieren. Dazu werden unter anderem bereits erneuerbare Energien eingesetzt, um den Anteil an fossilen Energieträgern zu reduzieren.

Allerdings wird derzeit noch bei der Herstellung von Kunststoffen auf erdölbasierte Rohstoffe gesetzt. Das Rezyklieren von Kunststoffen bietet allerdings nur begrenzte Möglichkeiten, um den Ausstoß von CO<sub>2</sub> zu mindern. Problematisch sind komplexe Rezyklierprozesse von Polymerverbunden und der thermische Abbau von Polymeren mit jedem Aufarbeitungsschritt. Durch diese Degradation können Kunststoffe nicht beliebig oft recycelt werden, wodurch mittelfristig nicht auf neu produzierte Kunststoffe verzichtet werden kann. Eine weitere Möglichkeit, den Verbrauch von erdölbasierten Polymeren zu reduzieren, ist der Einsatz von biobasierten und bioabbaubaren Polymeren. Polylactid ist hierbei ein vielversprechendes Biopolymer, welches ähnliche Eigenschaften wie Polystyrol oder Polypropylen aufweist.

Neben dem Einsatz von biobasierten Materialien spielt die Reduzierung des Energieverbrauchs eine zentrale Rolle sowohl in der Wirtschaft als auch in privaten Haushalten. Hierbei sind vor allem der Leichtbau sowie der Einsatz von Isolationswerkstoffen von hohem Stellenwert für den Transport- und den Bausektor. Aus diesem Grund sind vor allem die Partikelschaumstoffe expandierbares Polystyrol (EPS) und expandiertes Polypropylen (EPP) weit verbreitet. Diese sind jedoch erdölbasiert und können potentiell durch Biopolymere ersetzt werden. Erste Ansätze zur Herstellung von biobasierten Partikelschäumen auf Basis von Polylactid (PLA) und Poly(hydroxybutyrat-co-hydroxyvalerat) (PHBV) wurden bereits umgesetzt. Allerdings konnten diese Schaumstoffe gegenüber den fossilbasierten Marktführern nicht etabliert werden.

## 1.2 Motivation

Schaumstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe konnten sich bisher kaum gegenüber erdöl-basierten Polymeren durchsetzen. Aus regulatorischen und umwelttechnischen Aspekten ist es jedoch essentiell, Biopolymere als Alternativen zu erdölbasierten Polymeren einzusetzen. Allen voran wird PLA als potentielle Alternative zu Polypropylen (PP) oder Polystyrol (PS) gehandelt. Außerdem weist PLA mit 200 000 t/Jahr eines der größten industriellen Produktionsvolumen von Biopolymeren auf [1]. Eine weitere Klasse von Biopolymeren, die Polyhydroxyalkanoate (PHA), besitzen ähnliche Eigenschaften wie isotaktisches Polypropylen (iPP), wodurch es zukünftig eine Alternative zu PP darstellen kann. [2] Biopolymere weisen grundsätzlich einen guten CO<sub>2</sub>-Fußabdruck auf. Eine Übersicht hierzu ist für verschiedene Polymere in Abbildung 1.1 zusammengestellt.



**Abbildung 1.1** – Gegenüberstellung des CO<sub>2</sub>-Fußabdruckes diverser Polymere [2–4]

Aufgrund des Eigenschaftsprofils von PLA und der verfügbaren Menge hat es als Biopolymer das größte Potential, um langfristig eine Alternative zu EPS oder EPP darzustellen. Bisherige Ansätze mit PLA seitens der BASF SE [5], JSP [6] oder Synbra [7] oder mit PHBV seitens Kaneka [8] konnten sich jedoch nicht etablieren. Aus wissenschaftlicher Sicht wurden außerdem kaum Arbeiten zu Partikelschaumstoffen auf Basis von PLA durchgeführt. Aus dem hohen Einsparpotential von CO<sub>2</sub> gegenüber den aktuell eingesetzten Polymeren sowie der geringen Anzahl an Studien zu biobasierten Partikelschaumstoffen besteht ein hohes Forschungspotential.

## 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen, die für diese Arbeit relevant sind, erläutert. Diese sind notwendig, um die Vorgänge während der Verarbeitung von Schaumstoffen zu verstehen.

### 2.1 Herstellung von Schaumstoffen

Schaumstoffe sind zelluläre Strukturen aus einem Festkörper und einem Gas. Die Herstellung von polymeren Schaumstoffen läuft nach einem gleichbleibenden Schema ab. Zunächst muss ein Treibmittel (wie beispielsweise CO<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>) in der Matrix, dem Polymer, gelöst werden. Dieser Vorgang kann je nach Verarbeitungsmethode in der Schmelze oder im festen Zustand erfolgen. Zum Aufschäumen wird eine Übersättigung durch einen Temperatur- oder Druckwechsel erzeugt. Dadurch entmischt sich die Polymer-Gas-Lösung, es kommt zur Zellnukleierung und Zellwachstum. Abschließend folgt die Stabilisierung des Schaumstoffes. Die physikalischen Grundlagen zu diesen Vorgängen werden im Folgenden erklärt.

#### 2.1.1 Sorption und Diffusion von Treibmitteln

Die Sorption und Diffusion des Treibmittels spielt eine entscheidende Rolle bei der Herstellung von polymeren Schaumstoffen. Ein wichtiger Aspekt ist die Löslichkeit des Treibmittels im Polymer. Die Löslichkeit ist unter anderem von der vorherrschenden Temperatur [9, 10], dem vorherrschendem Druck [10], der Kristallinität [10] und der Kettenstruktur [11] abhängig. Gleichung 2.1 und Gleichung 2.2 beschreiben diese Zusammenhänge.

$$S = \frac{C}{P} \quad (2.1)$$

$$S = S_0 \exp \frac{-\Delta H_s}{RT} \quad (2.2)$$

$S$  steht hierbei für den Löslichkeitskoeffizienten,  $C$  für das absorbierte Treibmittel in Massenprozent (auch bekannt als Henry-Konstante),  $P$  für den Partialdruck,  $\Delta H_s$  für die Sorptionsenthalpie,  $R$  für die universelle Gaskonstante und  $T$  für die vorherrschende Temperatur. Gleichung 2.1, die auch als "Henry's Law" bekannt ist, gilt jedoch nur näherungsweise, wonach

die Löslichkeit direkt proportional zum vorherrschenden Druck ist. [12] In Gleichung 2.2 wird der Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Löslichkeitsparameter beschrieben. Es wurde gezeigt, dass mit steigender Temperatur die Löslichkeit von  $N_2$  zu und die von  $CO_2$  abnimmt. [13] Diese Zusammenhänge gelten jedoch nicht für alle Polymere. Die Aufnahme von Treibmittel wird grundsätzlich reduziert, sofern sich das freie Volumen im Polymer verringert. [11] Folglich weist beispielsweise "low-density polyethylene" (LDPE) eine höhere  $CO_2$ -Löslichkeit als "high-density polyethylene" (HDPE) auf. [13]

Treibmittel, z.B. wie  $CO_2$ , lagert sich hauptsächlich in amorphen Bereichen an [10], da die kristallinen Bereiche zu dicht gepackt sind und kein  $CO_2$  zwischen die Lamellen diffundieren kann. Folglich ist die Löslichkeit stark vom Anteil der amorphen Phase abhängig. Die Löslichkeit in Abhängigkeit vom Kristallinitätsgrad kann nach Gleichung 2.3 beschrieben werden.

$$S_\alpha = \frac{S_0}{\rho_\alpha} \quad (2.3)$$

Hierbei steht  $S_\alpha$  für die Löslichkeit in der amorphen Phase,  $S_0$  für die Löslichkeit im gesamten Polymer und  $\rho_\alpha$  für den Anteil der amorphen Phase. Aus Gleichung 2.3 zeigt sich, dass ein höherer Anteil an Kristallinität zu einer geringeren Treibmittelaufnahme führt.

Diffusion basiert auf Konzentrationsunterschieden. Ein Konzentrationsunterschied gleicht sich aufgrund der Eigenbewegung der Moleküle bzw. der Teilchen aus. Die Diffusion wird mit dem Fick'schen Gesetz beschrieben:

$$F = -D \frac{\delta C}{\delta x} \quad (2.4)$$

$F$  steht für die Teilchenstromdichte [ $m^2/s$ ],  $D$  für den Diffusionskoeffizient [ $m^2/s$ ] und  $\frac{\delta C}{\delta x}$  für den Konzentrationsgradient. Im Equilibrium ist die Stoffmengenkonzentration ausgeglichen, sodass Gleichung 2.5 erfüllt ist und makroskopisch keine Diffusion stattfindet.

$$\frac{d^2 C}{dx^2} = 0 \quad (2.5)$$

Während der Diffusion bei Polymer-Gas-Gemischen korreliert die Teilchenstromdichte mit dem Konzentrationsgradienten. Der Konzentrationsgradient verringert sich mit der Prüfkör-

perdicke, wodurch sich auch die Teilchenstromdichte reduziert. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 2.6 beschrieben.

$$F = \frac{D * (C_g - C_0)}{l} \quad (2.6)$$

$C_g$  steht für die Konzentration in der Gasphase und  $C_0$  für die Konzentration im Polymer. Durch Kombination der Gleichung 2.1 und 2.6 ergibt sich Gleichung 2.7.

$$F = \frac{P(p_1 - p_2)}{l} \quad (2.7)$$

$P$  entspricht hier der Permeabilität,  $p_1$  und  $p_2$  den Partialdrücken im Polymer.

Des Weiteren beeinflussen die chemische Struktur von Polymeren [11], die Kristallinität [14, 15] und der Anteil an Füllstoffen die Diffusionsgeschwindigkeit von Gasen in Polymeren. Es wurde bereits gezeigt, dass die Diffusion von Gasen in größeren Molekülen verlangsamt abläuft. [11] Ebenso verringert sich die Diffusionsgeschwindigkeit bei vernetzten oder teilvernetzten Polymeren. [13] Außerdem führen kristalline Phasen zur Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit, da diese als Diffusionsbarrieren vorliegen. [14, 15] Der Einfluss kristalliner Bereiche auf die Diffusion wird in den Gleichungen 2.8, 2.9 und 2.10 beschrieben.

$$D_\alpha = D_0 \tau_T \beta \quad (2.8)$$

$$\tau_T = (1 - \rho_c)^n \quad (2.9)$$

$$D_\alpha = \frac{D_0}{\rho_\alpha} \quad (2.10)$$

Hierbei stehen  $D_0$  für den Diffusionskoeffizienten,  $\tau_T$  für die Tortuosität und  $\beta$  für die Kettenunbeweglichkeit. Die Tortuosität beschreibt einen geometrischen Faktor für die Distanz zwischen den Kristalliten und den Weg, den die Moleküle um die Kristallite herum diffundieren müssen. Die Kettenunbeweglichkeit berücksichtigt die Polymerketten an den Grenzen von Kristalliten. Diese Polymerketten weisen eine geringere Mobilität im Vergleich zu Ketten in amorphen Bereichen auf. [16] Die Tortuosität kann über Gleichung 2.9 durch den Anteil der kristallinen

Phase und einem exponentiellen Faktor bestimmt werden. Dieser Faktor beträgt für die meisten Polymer-Gas-Gemische 1, kann jedoch einen Wert von bis zu 1,88 annehmen [11, 17]. Vereinfacht kann Gleichung 2.8 auch durch Gleichung 2.10 approximiert werden [16]. Neben der Struktur und der Zusammensetzung der Polymere wird die Diffusion durch die vorherrschende Temperatur beeinflusst. Der Einfluss der Temperatur auf die Diffusionsgeschwindigkeit wird über eine Arrheniusfunktion beschrieben (2.11).

$$D = D_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.11)$$

$E_a$  repräsentiert die Aktivierungsenergie für die Diffusion. Aus Gleichung 2.11 geht hervor, dass die Diffusionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Neben der Treibmittelaufnahme und der Diffusion spielt die Nukleierung von Zellen eine zentrale Rolle bei der Herstellung von Schaumstoffen. Die Grundlagen hierzu sind im folgenden Kapitel beschrieben.

### 2.1.2 Zellnukleierung

Während der Sättigungsphase liegt ein einphasiges Polymer-Gas-Gemisch vor, welches sich thermodynamisch im Gleichgewicht befindet. Ein rapider Druckabfall oder eine Änderung der Temperatur überführt das System in einen thermodynamisch instabilen Zustand. Dadurch kann das Gas nicht mehr vollständig gelöst werden und bildet eine zweite Phase aus. Durch die Bildung von Grenzflächen (zweite Phase) wird die Energie des Systems verringert und Nuklei (Zellen) werden gebildet. Dieser Vorgang kann mathematisch nach Gleichung 2.12 beschrieben werden.

$$\Delta G = -V_b \Delta G_v + A \sigma_{OF} \quad (2.12)$$

$V_b$  steht hierbei für das Volumen der Nuklei,  $\Delta G$  für die Differenz der freien Gibb'schen Energie der Gas- und Polymerphase,  $A$  für die Größe der Grenzfläche und  $\sigma_{OF}$  für die Oberflächenspannung zwischen dem Polymer und der Gasphase. Nach Gleichung 2.12 führt eine Reduzierung der Grenzflächenspannung zu einer energetisch gesehen einfacheren Nukleierung. Die Nukleierung wird oft in homogene und heterogene Nukleierung unterteilt. Die homogene Nukleierung findet in einem einphasigem Gemisch ohne bestehende Grenzflächen statt. Auf

Basis der Gleichung 2.12 leitet sich der physikalische Zusammenhang zur freien Gibbs'schen Energie bei homogener Nukleierung ab und ist in Gleichung 2.13 beschrieben.

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 * \Delta p + 4\pi r^2 \sigma_{\text{OF}} \quad (2.13)$$

Der Radius des Nukleus wird durch  $r$ , der Druckabfall durch  $\Delta p$  und die Oberflächenspannung durch  $\sigma_{\text{OF}}$  beschrieben. Der entstehende Nukleus kann sich wieder auflösen, solange dieser unter einem kritischen Radius liegt. Ab diesem kritischen Radius liegt der Nukleus stabil vor und Zellwachstum findet statt. Wird der Differentialquotient der freien Gibbs'schen Energie über den Radius gebildet und mit 0 gleichgesetzt, kann der kritische Radius  $r^*$  bestimmt werden (Gleichung 2.14).

$$r^* = \frac{2\sigma_{\text{OF}}}{\Delta p} \quad (2.14)$$

Durch Einsetzen der Gleichung 2.14 in 2.13 ergibt sich die Aktivierungsenergie der homogenen Nukleierung  $\Delta G_{\text{homo}}^*$ .

$$\Delta G_{\text{homo}}^* = \frac{16\pi\sigma_{\text{OF}}^3}{3\Delta p^2} \quad (2.15)$$

Auf Basis der Aktivierungsenergie der homogenen Nukleierung wurde von Colten und Suh [18] die Nukleierung  $N_{\text{homo}}$  physikalisch in Gleichung 2.16 beschrieben.

$$N_{\text{homo}} = f_0 C_0 e^{\frac{-\Delta G_{\text{homo}}^*}{k_B T}} \quad (2.16)$$

Hierbei steht  $f_0$  für die Rate, mit der Gasmoleküle dem kritischen Nukleus beitreten,  $C_0$  für die Konzentration der Gasmoleküle,  $k_B$  für die Boltzmannkonstante und  $T$  für die absolute Temperatur. Neben der homogenen Nukleierung kann die Nukleierung auch an Grenzflächen stattfinden, was als heterogene Nukleierung bezeichnet wird. Durch Nukleierungsmittel liegen Grenzflächen vor, welche die Nukleierung begünstigen. Dieser Zusammenhang wurde von Uhlmann und Chalmers [19] beschrieben (Gleichung 2.17 - 2.20).

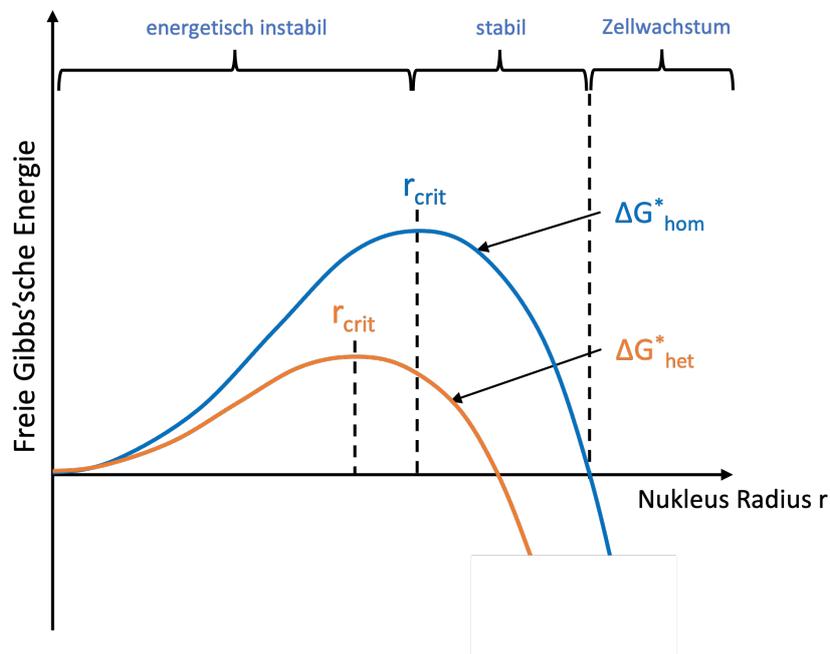
$$\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{homo}}^* f(\Phi) \quad (2.17)$$

$$f(\Phi) = \frac{(2 + \cos\Phi)(1 - \cos\Phi)}{4} \quad (2.18)$$

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta p^2} f(\Phi) \quad (2.19)$$

$$N_{\text{het}} = f_0 C_0 e^{-\frac{\Delta G_{\text{het}}^*}{kT}} \quad (2.20)$$

Hierbei steht  $\Delta G_{\text{het}}^*$  für die freie Gibbs'sche Energie der heterogenen Nukleierung und  $\Phi$  für den Kontaktwinkel zwischen der Gasphase und dem Nukleierungsmittel. Aus den Gleichungen 2.17 bis 2.20 geht hervor, dass die heterogene Nukleierung energetisch betrachtet bevorzugt abläuft. Die Zusammenhänge sind schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Nukleierung ist auch von der Druckdifferenz, der Oberflächenspannung und der freien Gibbs'schen Mischungsenthalpie abhängig.

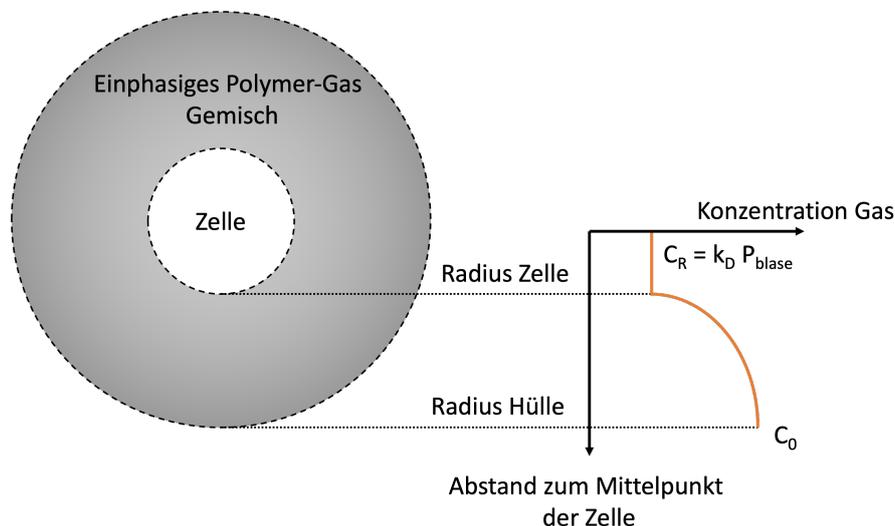


**Abbildung 2.1** – Schematische Gegenüberstellung der freien Gibbs'schen Energie bei der homogenen und heterogenen Nukleierung nach [20]

### 2.1.3 Zellwachstum und Stabilisierung

Sobald der Nukleus größer als der kritische Radius ist, kann das stabile Zellwachstum eintreten. Hierbei spielen die Diffusion, die Konzentration des Treibmittels und die rheologischen Eigenschaften eine große Rolle. Diese Eigenschaften sind zudem abhängig von der Temperatur sowie der Herstellungsmethode.

Zur Beschreibung des Zellwachstums werden vereinfachte Modelle wie das sog. "cell model" herangezogen. Dies wird unter anderem verwendet, um die Zellwachstumsvorgänge für die Schaumextrusion oder Batchschäume zu beschreiben. [21] Eine schematische Abbildung dieses Modells ist in Abbildung 2.2 gezeigt.

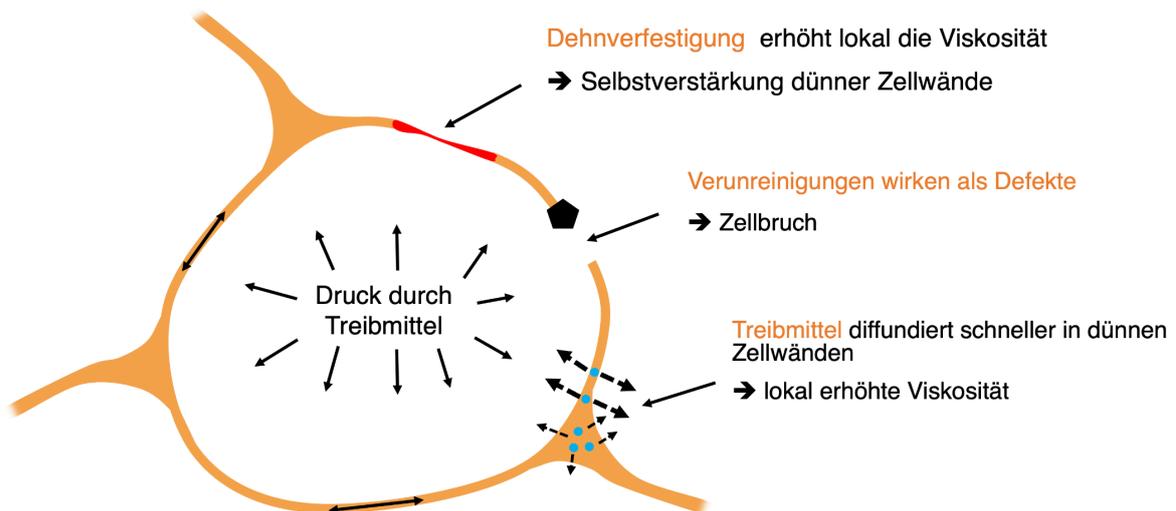


**Abbildung 2.2** – Schematische Darstellung der Gaskonzentration während des Zellwachstums

Viele Arbeiten haben sich mit dem Zellwachstum auseinandergesetzt [22–24]. Eine gute Übersicht wurde von Leung, Li und Park [25] erarbeitet, in der die einzelnen Einflussfaktoren beschrieben werden. Zusammengefasst wurde gezeigt, dass die Schmelzeigenschaften und die Grenzflächenspannung geringen Einfluss auf das Zellwachstum aufweisen, wohingegen die Gaskonzentration und die Diffusion eine zentrale Rolle spielen.

Nach dem Zellwachstum findet die Stabilisierung des Schaumstoffes statt. Hier spielen Effekte wie die Dehnverfestigung, die Vitrifikation durch die Desorption des Gases und die Abkühlung des Schaumstoffes eine Rolle. Während der Stabilisierungsphase kommt es zudem zur Zellkoaleszenz, bei der kleinere Zellen zu größeren zusammenwachsen. Ein weiterer Effekt

der auftreten kann, ist das Aufreißen der Zellen, sofern der Innendruck in den Zellen zu hoch wird. Diese Phänomene werden durch hohe Temperaturen, Inhomogenitäten und hohe Expansionsraten gefördert. Die Effekte, die hierbei auftreten können, sind in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.3** – Schematische Darstellung der Vorgänge bei der Stabilisierung von Schaumzellen [20]

## 2.2 Polymere Blendsysteme

Bei der Herstellung von Blends müssen vor allem die Verträglichkeit der Blendpartner und die Einflüsse auf die thermischen und rheologischen Eigenschaften berücksichtigt werden. Diese Grundlagen zu den Eigenschaften polymerer Blends werden im Folgenden zusammengefasst.

### 2.2.1 Thermodynamische Betrachtung

Im Allgemeinen werden polymere Blends in mischbare, nicht-mischbare und partiell-mischbare Blends unterschieden. Mischbare Polymere liegen in Form eines einphasigen Gemisches vor, bei dem nicht mehr zwischen den einzelnen Blendpartnern unterschieden werden kann. Nicht mischbare Systeme hingegen koexistieren (d.h. die beiden Phasen liegen gleichzeitig vor). Bei partiell mischbaren Blends mischt sich ein Anteil eines Polymers in der Phase des anderen Blendpartners unter bestimmten Voraussetzungen (z.B. spezifische Temperaturregion). Das Phasenverhalten kann durch die freie Gibbs'sche Energiegleichung 2.21 beschrieben werden.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.21)$$

Hierbei stellt  $\Delta G_m$  die freie Gibbs'sche Mischungsenthalpie,  $H_m$  die Mischungsenthalpie,  $S_m$  die Mischungsentropie und  $T$  die Temperatur dar. Die Gleichungen 2.22, 2.23 und 2.24 beschreiben die energetischen Zustände für ein mischbares, ein partiell-mischbares und ein nicht-mischbares System.

$$\text{Mischbar : } \Delta G_m \leq 0 \text{ und } \frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \Phi^2} > 0 \quad (2.22)$$

$$\text{Partiell - mischbar : } \Delta G_m < 0 \text{ und } \frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \Phi^2} < 0 \quad (2.23)$$

$$\text{Nicht - mischbar : } \Delta G_m > 0 \quad (2.24)$$

Zur Beschreibung der Mischbarkeit und zur Erklärung des Verhaltens von Polymer-Lösungen wurde von Flory und Huggins eine erste Modellvorstellung entwickelt. Ein Term der Mischungsenthalpie kann über folgende Gleichung beschrieben werden.

$$\frac{\Delta G_m}{RTV_m} = \left(\frac{\chi_{12}}{\nu_1}\right)\Phi_1\Phi_2 + \left(\frac{\Phi_1}{\nu_1}\right)\ln\Phi_1 + \left(\frac{\Phi_2}{\nu_2}\right)\ln\Phi_2 \quad (2.25)$$

$$(\delta_1 - \delta_2)^2 = \frac{RT}{V_m}\chi_{12} \quad (2.26)$$

Hierbei stehen  $\chi_{12}$  für den Interaktionsparameter,  $\Phi_i$  für den Volumenanteil der Phase  $i$ ,  $V_m$  für das Volumen der Mischung,  $\nu_i$  für das molare Volumen  $i$  und  $\delta$  für die Wechselwirkungsparameter. In Gleichung 2.25 steht der erste Term für die Mischungsenthalpie und die logarithmierten Terme für die Mischungsentropie. Bei Polymeren kann aufgrund der hohen molekularen Massen die Mischungsentropie in der Regel vernachlässigt werden. Mit der Gleichung 2.26 kann die Mischbarkeit von Polymeren abgeschätzt werden. Allerdings ist darauf hinzuweisen, dass unter anderem der Interaktionsparameter  $\chi$  von Druck, Temperatur und der molekularen Struktur abhängt.

## 2.2.2 Thermisches Verhalten

Durch die Mischung zweier Polymere werden die thermischen Eigenschaften, wie die Glasübergangstemperatur bzw. das Kristallisationsverhalten beeinflusst. Bei einem mischbaren Blend liegt nur eine Glasübergangstemperatur vor, die zwischen den  $T_g$  der einzelnen Komponenten liegt. Im Falle eines nicht-mischbaren Blends liegen mehrere Glasübergänge vor. [26–28] Ausnahmen liegen vor, sofern die  $T_g$  der Blendpartner sich in einem engen Temperaturbereich befinden und nicht getrennt ermittelt werden können. [27] Zur Abschätzung der Glasübergangstemperaturen von mischbaren Blends gibt es bereits mehrere Modelle. Die Gordon-Taylor - [29] und die Fox-Gleichung [30, 31] sind die bekanntesten zur Berechnung der Glasübergangstemperaturen.

$$\text{Gordon Taylor} : T_g = \frac{T_{g1} * w_1 + k_{GT} * T_{g2} * w_2}{w_1 + k_{GT} * w_2} \quad (2.27)$$

$$\text{Fox} : T_g = T_{g1} * w_1 + T_{g2} * w_2 \quad (2.28)$$

Hierbei steht  $T_g$  für die Glasübergangstemperatur des Blends,  $T_{gi}$  für die Glasübergangstemperatur der Komponente  $i$ ,  $w_i$  für den Massenanteil der Komponente  $i$  und  $k_{GT}$  für die Gordon-Taylor-Konstante. Die Gordon-Taylor-Konstante ist eine dimensionslose Konstante, die experimentell bestimmt wird. Im Gegensatz zur Gleichung nach Gordon-Taylor berücksichtigt die Gleichung nach Fox keine intermolekularen Wechselwirkungen.

### 2.2.2.1 Kristallisationsverhalten von Blends - amorph und teilkristallin

Neben dem Glasübergang wird das Kristallisationsverhalten durch die Zugabe eines Polymers beeinflusst. Im Falle eines Blends auf Basis eines teilkristallinen und eines amorphen Polymers können sich interspherulitische, interlamelare oder interfibrillare Strukturen ausbilden [32, 33]. Die Ausbildung dieser Strukturen hängt dabei vom Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeit der amorphen Phase und der Kristallwachstumsrate der kristallinen Phase ab [34]. Bei sehr geringen Diffusionsgeschwindigkeiten wird die amorphe Phase im Kristall eingeschlossen. Bei sehr hohen Diffusionsraten bilden sich interspherulitische Domänen aus. Neben der Struktur, die sich bei der Kristallisation ausbildet, beeinflusst die Zugabe eines Polymers den Kristallisa-

tionsprozess. [35] Hierbei spielen die chemischen Potentiale der eingesetzten Polymere, die sich durch die Zugabe eines zweiten Polymers verändern, eine Rolle. Außerdem sind die Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ), die notwendige Energie für die Nukleierung und die Konzentration des kristallisierenden Polymers an der Kristallitgrenze von der Diffusion der zweiten Phase abhängig. [36] Es wurde bereits gezeigt, dass sich durch die Zugabe einer amorphen Phase die Kristallwachstumsgeschwindigkeit mit steigendem amorphem Anteil verringert und die Kristallisationshalbzeit reduziert. [37] Diese Effekte beruhen auf Fehlstellen an der Kristallitgrenze, die durch die amorphen Bereiche hervorgerufen werden. Diese Fehlstellen reduzieren die freie Oberflächenenergie, was wiederum die langsamere Kristallisation erklärt. [36]

### 2.2.2.2 Kristallisation mischbarer Blends - teilkristallin und teilkristallin

Bei mischbaren Polymeren aus zwei teilkristallinen Polymeren können die Kristallite einzeln [38] oder als co-kontinuierliche [26, 38] Struktur vorliegen. Die Ausbildung der kristallinen Strukturen wird hierbei durch die Kinetiken, die Kristallisationstemperaturen der einzelnen Komponenten und die Art der Unterkühlung bestimmt.

In der Literatur wurde die Kristallisation aus isotaktischem PP (iPP) und isotaktischem Polybutylen (iPB) bei verschiedenen Kühlraten untersucht. Eine schnelle Kühlrate führte zur Kristallbildung bei iPP, welches iPB nukleiert. [39] Allerdings wurde die Kristallisationsrate reduziert, was an einer Anlagerung des amorphen iPB an die Kristalle des iPP liegt. Dieser Effekt ist identisch zu amorph-teilkristallinen Blends. Bei geringen Kristallisationstemperaturen wurde gezeigt, dass iPB auch nukleierend auf iPP wirken kann und sich eine bimodale Sphärolithgrößenverteilung ausbildet. [40] Weiter tiefgehend untersuchte Blends sind iPP in Kombination mit PP-Copolymeren. Es wurde bereits gezeigt, dass Polypropylen-Butylen-Copolymere eine geringere Wachstumsrate der Sphärolithe aufweisen als Polypropylen-Ethylen-Copolymere und diese wiederum eine geringere als PP-Homopolymere. Die abweichende Wachstumsrate kann mit der Struktur der Copolymere begründet werden. Durch die Copolymerisation weisen die Polymere einen geringeren kristallisierbaren Anteil auf, wodurch sich die Wachstumsrate verlangsamt. [41] Dieses Verhalten ist ebenfalls in DSC-Messungen der Blends zu erkennen, da sich die Schmelzbereiche von PP über Polypropylen-Ethylen zu Polypropylen-Butylen zu geringeren Temperaturen verschieben.

### 2.2.2.3 Kristallisation nicht mischbarer Blends - teilkristallin und teilkristallin

Bei nicht-mischbaren Blends aus zwei teilkristallinen Polymeren können sich intrasphärolitische oder intersphärolitische Domänen ausbilden. [42] Dies wurde für Blends aus iPP mit LDPE von Bartczak et al. [42] untersucht. Es wurde gezeigt, dass LDPE als Droplet-Struktur in den sich bildenden Sphärolith von iPP eingeschlossen wurde. [42] Blends aus zwei teilkristallinen Polymeren weisen ein ähnliches Verhalten zu amorph-teilkristallinen Blends auf. Die beiden Phasen kristallisieren separat voneinander, allerdings wird die primäre und sekundäre Nukleierung aufgrund von Migrationseffekten und heterogener Nukleierung beeinflusst. [26] Bei nicht-mischbaren Blends auf Basis von iPP und HDPE wurde gezeigt, dass sich die Kristallisationsgeschwindigkeit von iPP durch das HDPE reduziert. Hierbei ändert sich jedoch nicht die Kristallwachstumsrate, sondern lediglich die Nukleierungsrate. [26, 43] Die Reduzierung der Nukleierungsrate wird mit der Migration des Nukleierungsmittels von einer in die andere Phase durch die Compoundierung erklärt. Demnach beeinflussen auch die Anwesenheit und die Lage von Additiven die Kristallisation von teilkristallinen Polymerblends. [44]

Das Kristallisationsverhalten von Blends ist sehr komplex. Hierbei wird die Kristallisation maßgeblich von dem Kristallisationsverhalten der Einzelkomponenten sowie der Viskositäten, der Diffusionsgeschwindigkeit und des Mischverhältnisses beeinflusst.

### 2.2.3 Rheologische Eigenschaften

Die rheologischen Gegebenheiten wirken sich auf die Verarbeitung und die Eigenschaften des Blendsystems aus. Die Änderung der rheologischen Eigenschaften durch das Blenden zweier Polymere wird im Folgenden erläutert.

#### 2.2.3.1 Rheologisches Verhalten mischbarer Blends

Die rheologischen Eigenschaften von polymeren Blends sind sehr komplex. Bei reinen Polymeren wird oft das "Time-Temperature-Superposition" (TTS) - Prinzip angewendet. Hiermit kann das Verhalten von Polymeren als Funktion der Temperatur und der Scherrate modelliert werden. Dies kann allerdings auch bei mischbaren Blends nicht immer angewendet werden, da spezifische Wechselwirkungen der beiden Phasen kaum in einem temperaturbasierten Modell

abgebildet werden können. [45] Grundlegend hierfür sind die unterschiedlichen Relaxationspektren der Polymere, die je nach Temperatur zu unterschiedlichen Verschlaufungsdichten der Polymerketten führen. Zudem ist die Vorhersage der Eigenschaften auf Basis der Ausgangspolymere sehr komplex, da diese von vielen Faktoren abhängen. Hierzu gehören unter anderem die Molekulargewichtsverteilungen, die Relaxationszeiten, die Änderung der freien Volumina mit der Temperatur und die Wechselwirkungen der Polymere miteinander. Allerdings gibt es bereits Modelle zur Vorhersage des Plateau-Moduls und der Viskosität von Blendsystemen. [26]

Die Modelle sind für mischbare Blends etabliert. Die Gleichungen 2.29 - 2.30 wurden von Doi und Edwards postuliert [26]. Dieses Modell vernachlässigt die thermodynamischen Wechselwirkungen der Polymere. Die Gleichungen 2.31 - 2.32 wurden von Tsenoglu entwickelt und berücksichtigten thermodynamische Wechselwirkungen [46].

$$G_N^0 = \sum G_{N_i}^0 \Phi_i \quad (2.29)$$

$$\eta_0^i = \sum \eta_{0i} \Phi_i \quad (2.30)$$

$$G_N^0 = \left[ \sum_{i=1}^2 (G_{N_i}^0)^{1/2} \Phi_i \right]^2 \quad (2.31)$$

$$\eta_0 = \eta_{01} \Phi_1^2 + \eta_{02} \Phi_2^2 + 4(G_{N1}^0 * G_{N2}^0)^{1/2} \Phi_1 \Phi_2 * [(G_{N1}^0/\eta_{01}) + (G_{N2}^0/\eta_{02})]^{-1} \quad (2.32)$$

Hierbei steht  $G_N^0$  für den Plateau-Modul und  $\eta_0$  für die Nullscherviskosität.

### 2.2.3.2 Rheologisches Verhalten nicht-mischbarer Blends

Bei der Betrachtung von nicht-mischbaren Polymerblends wird die rheologische Beschreibung der Systeme noch komplexer. Da die Polymere nicht-mischbar vorliegen, bilden sich Mikrostrukturen aus, die durch das Scherfeld bei der Verarbeitung beeinflusst werden. Während der Verarbeitung kommt es zur Deformation und Aufbrechen der Strukturen. Gleichzeitig findet jedoch die Koaleszenz der Strukturen statt, wodurch sich die Zerteilung und die Koaleszenz während der Verarbeitung überlagern. Tyler [47] stellte erste Gleichungen (2.33) zur Beschrei-

bung des Deformationsverhaltens von Domänen auf.

$$\begin{aligned}\lambda &= \eta_d/\eta_m \\ \kappa &\equiv \sigma_{\text{lokal}}d/\nu_{12}\end{aligned}\tag{2.33}$$

Hierbei ist  $\lambda$  das Viskositätsverhältnis,  $\kappa$  die Kapillarzahl,  $\sigma_{\text{lokal}}$  die lokale Spannung,  $\eta_d$  und  $\eta_m$  repräsentieren die Viskosität der dispergierten Phase bzw. der Matrix,  $d$  den Durchmesser der Strukturen und  $\nu_{12}$  steht für den Grenzflächenspannungskoeffizient. Basierend hierauf postulierte Tyler [47] eine Gleichung 2.34 zur Deformierbarkeit der Strukturen.

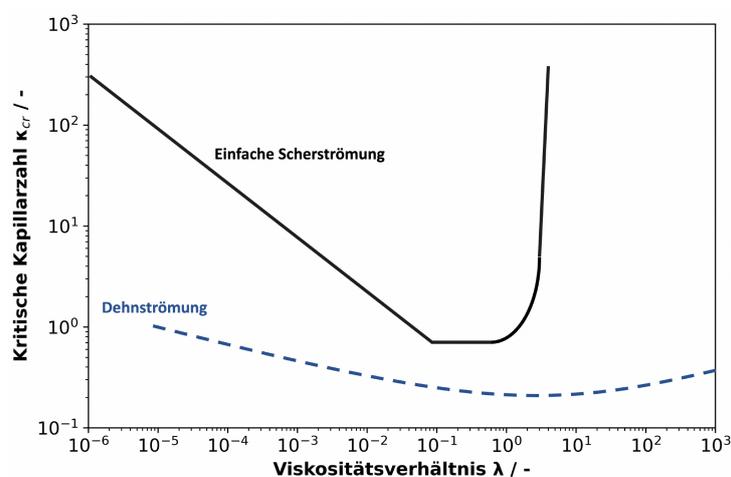
$$D_{\text{shear}} \equiv (\alpha_1 - \alpha_2)/(\alpha_1 + \alpha_2) = (\kappa/2)[(19\lambda + 16)/(16\lambda + 16)];\tag{2.34}$$

$\alpha_1$  beschreibt die längste Achse und  $\alpha_2$  die dazu orthogonale Achse. Zusammen mit der Bedingung für das Aufbrechen der Domänen  $D > D_{\text{crit}} \geq 0,5$  kann ein Viskositätsbereich bestimmt werden, in dem das Aufbrechen stattfinden kann. Basierend auf den Ergebnissen von Taylor zeigt sich, dass die Domänen nur aufgebrochen werden können, wenn das Viskositätsverhältnis unter 3,8 liegt. Die zweite Größe, die zur Betrachtung der Domänengröße herangezogen wird, ist die durch Utracki und Shi [48] eingeführte reduzierte Kapillarzahl  $\kappa^* = \kappa/\kappa_{\text{crit}}$  mit  $\kappa_{\text{crit}}$  als kritische Kapillarzahl. Diese beschreibt, ab wann die Domänen aufgebrochen werden können. Die unterschiedlichen Regime zur Auftrennung der Domänen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

**Tabelle 2.1** – Übersicht zum Verhalten einer Tröpfchenmorphologie unter Scherströmung nach [26] und [48]

Kapillarzahl	Wirkung
$\kappa^* < 0,1$	Keine Verformung
$0,1 < \kappa^* < 1$	Deformation ohne Aufbrechen
$0,1 < \kappa^* < 1$	Deformation und Aufbrechen
$\kappa^* > 1$	Deformation in stabile Filamente

In der Verarbeitung von Blendsystemen herrschen Scher- und Dehnströmungen, die sich stark auf die kritische Kapillarzahl auswirken. Grace [49] hat die kritische Kapillarzahl für Scher- und Dehnströmungen experimentell bestimmt. Die Domänen können nur aufgetrennt werden, wenn die kritische Kapillarzahl überschritten wird. Abbildung 2.4 zeigt die Abhängigkeit der kritischen Kapillarzahl von dem Viskositätsverhältnis für die beiden Strömungsarten. Bei einer Scherströmung müssen demnach deutlich höhere Kapillarzahlen vorherrschen und die Auftrennung von Tröpfchen ist nur bis zu einem Viskositätsverhältnis von 3,8 möglich. Im Falle einer Dehnströmung findet die Auftrennung nahezu über das gesamte Viskositätsverhältnis statt.



**Abbildung 2.4** – Kritische Kapillarzahl als Funktion des Viskositätsverhältnisses für eine einfache Scherströmung und eine Dehnströmung nach [49]

Neben den Kriterien zum Aufbrechen der Tröpfchen können über das Viskositätsverhältnis die Mechanismen des Aufbrechens bestimmt werden. Die Unterteilung ist in Tabelle 2.2 zusammengestellt.

**Tabelle 2.2** – Gegenüberstellung des Viskositätsverhältnisses und des Mechanismus zum Aufbrechen der Tröpfchen nach [26] und [48]

Viskositätsverhältnis	Wirkung
$\lambda \ll 0,1$	Ablösen kleiner Tröpfchen
$0,1 < \lambda < 1$	Aufbrechen in Tröpfchen
$1 < \lambda < 3,8$	Deformation und aufbrechen
$\lambda > 3,8$	Deformation ohne aufbrechen

Neben der Zerteilung der Domänen spielt die Koaleszenz eine enorme Rolle. Hierzu wurde bereits gezeigt, dass die Koaleszenz der Domänen mit der Größe der Tröpfchen abnimmt [50] und eine hohe Viskosität der Matrix der Koaleszenz entgegenwirkt. [51]



## **3 Stand der Forschung**

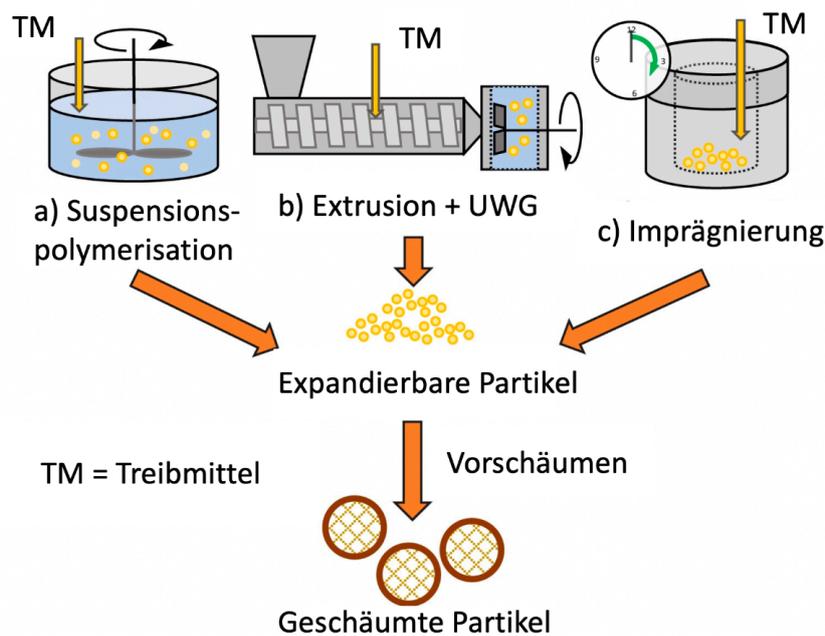
### **3.1 Übersicht zur Herstellung und Verarbeitung von Partikelschäumen**

In den letzten Jahrzehnten wurden zahlreiche Entwicklungen im Bereich von Partikelschäumen, mit dem Ziel neue Partikelschaumstoffe und Verarbeitungstechnologien zu etablieren, durchgeführt. Dieser Trend ist auf die allgemein hervorragenden Eigenschaften von Partikelschaumstoffen zurückzuführen. Diese zeichnen sich vor allem durch eine niedrige Dichte (vergleichbar mit extrudierten Schaumstoffen) bei relativ freier Formgebung (ähnlich zum Spritzgießprozess) aus. Daher weisen Partikelschäume ein einzigartiges Eigenschaftsspektrum auf. [52] Darüber hinaus haben Schaumstoffe im Allgemeinen ein hohes Wärmedämmungsvermögen und hohe spezifische mechanische Eigenschaften, die vor allem für den Bau- und Transportsektor bedeutend sind.

Partikelschäume werden häufig in expandierbare und expandierte Partikel eingeteilt. Verschiedene Verfahren zur Herstellung von expandierbaren und expandierten Partikeln haben sich etabliert. Im Folgenden werden die einzelnen Partikel als Schaumperlen oder Schaumpartikel und ein Bauteil als Partikelschaum bezeichnet. Eine Übersicht der Herstellungsprozesse ist im Folgenden zusammengestellt.

#### **3.1.1 Methoden zur Herstellung von expandierbaren Partikeln**

Der wichtigste kommerzielle Vertreter expandierbarer Partikelschaumstoffe ist expandierbares Polystyrol (EPS). Der Verarbeiter schäumt die Partikel selbst auf die gewünschte Dichte und verarbeitet die geschäumten Partikel weiter zu Bauteilen. Dies ermöglicht hohe Flexibilität sowie geringe Transportkosten. Expandierbare Schaumpartikel können durch Suspensionspolymerisation, Extrusion mit gekoppelter Unterwassergranuliereinheit oder durch Imprägnierung mit einem Treibmittel hergestellt werden. Eine schematische Darstellung dieser verschiedenen Verfahren ist in Abbildung 3.1 dargestellt.



**Abbildung 3.1** – Grafische Darstellung der Herstellungsprozesse von expandierbaren Partikeln [52]

Expandierbare Partikelschaumstoffe werden hergestellt, indem Treibmittel in einem Partikel absorbiert und eingeschlossen wird. Dadurch werden diese in expandierbarem Zustand transportiert und direkt vor der Weiterverarbeitung aufgeschäumt. Die drei in Abbildung 3.1 dargestellten Verfahren sind im Folgenden kurz beschrieben.

#### a) Suspensionspolymerisation

EPS ist der erste Partikelschaumstoff, der in den 1950er Jahren durch Suspensionspolymerisation hergestellt wurde. Bei diesem Verfahren wird der Suspension ein organisches Treibmittel (z.B. Pentan) zugesetzt, das während des Polymerisationsprozesses absorbiert und eingeschlossen wird. [53] Der daraus resultierende expandierbare Partikel wird meist durch Heißdampf vorgeschäumt und anschließend in einem Formteilautomat konsolidiert. [53]

#### b) Extrusion expandierbarer Partikel

Bei diesem Prozess wird das Basispolymer im Extrusionsprozess direkt mit dem Treibmittel versetzt und anschließend über eine Unter-Wasser-Granuliereinheit (UWG) granuliert. Die Herstellung mittels UWG muss bei einem Wasserdruck stattfinden, der über dem Dampfdruck des eingesetzten Treibmittels liegt. [54] Damit wird verhindert, dass die austretende (gasbeladene) Schmelze während der Herstellung aufschäumt. Die Weiterverarbeitung erfolgt analog zu expandierbaren Partikeln aus der Suspensionspolymerisation. Die Verarbeitung von expandierbaren

Partikeln mittels Extrusion zeichnet sich aufgrund des kontinuierlichen Prozesses durch geringe Kosten, eine gute Skalierbarkeit und eine einfache Zugabe von Additiven aus. Mit diesem Verfahren sind bereits biobasierte und biologisch abbaubare Partikelschaumstoffe entwickelt worden. [5, 55] Diese haben sich jedoch nicht auf dem Markt gegenüber EPP oder EPS etablieren können.

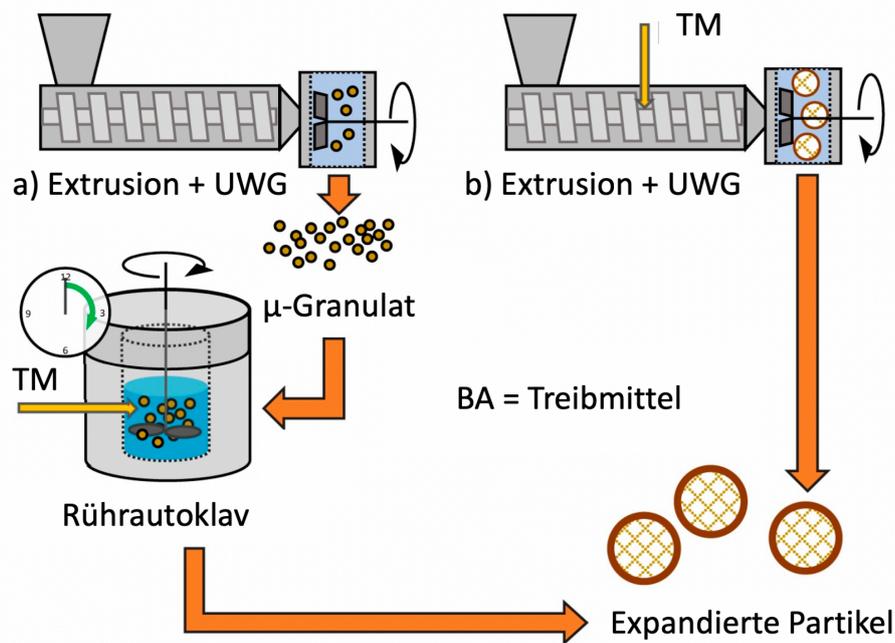
#### c) Imprägnierung von Partikeln

Die Imprägnierung zur Herstellung expandierbarer Partikelschäume basiert auf einem Sättigungsprozess in einem Autoklavsystem. Hierbei findet die Sättigung des Polymers bei relativ niedrigen Temperaturen (unterhalb  $T_m$ ) statt. Nach der Sättigungsphase wird das Polymer aus dem Autoklav entnommen und kann mittels Temperatursprung (analog zu Verfahren bei EPS) weiterverarbeitet werden. [56, 57] Dieses Verfahren ist zeit- und kostenintensiv und wird nicht kommerziell zur Herstellung von Partikelschaumstoffen eingesetzt.

### 3.1.2 Methoden zur Herstellung von expandierten Partikeln

Expandierte Partikel werden direkt bei der Herstellung auf die gewünschte Dichte geschäumt. Somit nehmen diese während des Transportes ein höheres Volumen als expandierbare Partikel ein. Daher weisen expandierte Schaumpartikel im Vergleich zu expandierbaren Partikeln höhere Transportkosten auf. Expandierte Schaumpartikel wie EPP weisen eine  $T_g$  unter Raumtemperatur (RT) auf, weshalb diese i.d.R. nur expandiert hergestellt werden. Dies liegt daran, dass bei einem Transport das Treibmittel, aufgrund der geringen  $T_g$ , bis zur Verarbeitung entweicht und die Partikel somit nicht mehr aufgeschäumt werden können. Alternativ müssten diese in Druckbehältern transportiert werden, um das Entweichen des Treibmittels zu reduzieren. Ein Einsatz von speziellen Druckbehältern führt allerdings zu erhöhten Kosten.

Grundsätzlich werden zwei Verfahren zur Herstellung von expandierten Partikel verwendet. Eine schematische Darstellung dieser beiden Verfahren ist in Abbildung 3.2 gezeigt.



**Abbildung 3.2** – Grafische Darstellung der Herstellungsmethoden von expandierten Partikeln [52]

#### a) Rührautoklav-Verfahren

Die Herstellung von Schaumpartikeln mittels Rührautoklav findet zumeist bei der Herstellung von EPP Anwendung. Zunächst wird mittels Extrusion  $\mu$ -Granulat hergestellt, um die folgende Treibmittelaufnahme über die große Oberfläche zeitlich schnell durchführen zu können. Anschließend wird das  $\mu$ -Granulat in einer Suspension mit Wasser bei erhöhter Temperatur unter Treibmitteleinfluss gesättigt. Während dieser Sättigungsphase diffundiert das Treibmittel in das Polymer und plastifiziert dieses. Dadurch kommt es in Abhängigkeit von den Prozessparametern zur Perfektionierung von Kristalliten, die einen hochschmelzenden Peak ausbilden. Anschließend erfolgt durch einen rapiden Druckabfall das Aufschäumen der gasbeladenen Granulate zu expandierten Partikeln. Während dieses Aufschäumens kühlen die Partikel ab, rekristallisieren und stabilisieren sich. Die Rekristallisation führt zu einem zweiten Schmelzpeak, wodurch die charakteristische Doppelppeak-Struktur von EPP entsteht. Die hergestellten Schaumpartikel werden anschließend analog zu EPS mittels Wasserdampf zu Bauteilen weiterverarbeitet. [54, 58, 59]

#### b) Expandierte Partikelschäume mittels Schaumextrusion

Die Herstellung von Partikeln mittels Extrusion ist ein kontinuierlicher Prozess. Während der Verarbeitung wird der Polymerschmelze ein Treibmittel zugesetzt. Das eingesetzte Polymer

wird in der Extrusionseinheit aufgeschmolzen, das Treibmittel und Additive dispergiert und die Schmelze homogenisiert. Dabei bilden das Polymer und das Treibmittel ein einphasiges Gemisch. Während des Prozesses wird ein hoher Druck bei geringen Temperaturen angestrebt, da dies die Löslichkeit des Treibmittels begünstigt. Abschließend wird die gasbeladene Schmelze durch eine Lochplatte in einer UWG zu Partikeln verarbeitet.

### 3.1.3 Verfahren zum Konsolidieren von Partikelschaumstoffen

Nach der Herstellung von expandierten Partikeln werden diese nach dem Stand der Technik über den sog. Formteilprozess zu einem Bauteil konsolidiert. Der Formteilprozess ist ein dampfbasiertes Verfahren, bei dem gesättigter Wasserdampf eingesetzt wird. [54, 60]

Die Verarbeitung kann in fünf Schritte unterteilt werden: (i) Schließen der Kavität, (ii) Einfüllen der Schaumpartikel, (iii) Konsolidierung mittels Heißdampf, (iv) Kühlen/ Stabilisieren und (v) Auswerfen des Formteils. [54] Nach dem Schließen der Kavität werden die losen Schaumperlen mittels Luftdruck in die Kavität injiziert. Anschließend wird die Kavität durch Wasserdampf vorgewärmt. Hierauf folgt eine sog. Querdampfphase, in welcher Wasserdampf horizontal in zwei Richtungen durch die gefüllte Kavität strömt und die nötige thermische Energie zum Verschweißen einbringt. Im Anschluss wird ein Autoklavdampf appliziert, bei dem die Kavität unter Druck und Temperatur gehalten wird. Nach dem Bedampfen folgt ein Kühschritt, wobei mittels Düsen kaltes Wasser eingesprüht wird, um das Bauteil zu stabilisieren. [54]

### 3.1.4 Übersicht von biobasierten Partikelschaumstoffen

Kommerziell verfügbare Partikelschäume basieren bis heute auf Standardpolymeren (z.B. PS und PP), die hauptsächlich in Verpackungen, Wärmedämmung (z.B. im Bauwesen) und Stoßdämpfung (z. B. im Transportwesen) eingesetzt werden. Vor allem in den letzten zwei Jahrzehnten wurde an neuen Partikelschäumen geforscht, um nachhaltige, flammgeschützte oder verbesserte mechanische Eigenschaften zu erzielen. [60] Besonders die Entwicklung von nachhaltigen Partikelschaumstoffen steht im Vordergrund der Arbeit, weshalb der Fokus im Folgenden auf biobasierte Partikelschaumstoffe gelegt wird. Eine Übersicht von Patenten und Arbeiten zu biobasierten Partikelschäumen ist in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

Die Übersicht der Literatur zu biobasierten Partikelschäumen zeigt, dass viele verschiedene Wissenschaftler und Unternehmen sich damit beschäftigt haben. Es wurden bisher Versuche an verschiedenen Materialien wie PVA, PBAT oder auch PLA durchgeführt und durchaus niedrige Dichten von unter  $50 \text{ kg/m}^3$  erzielt. Allerdings hat sich bisher kein Material gegenüber EPS oder EPP etabliert. Zudem geht aus Tabelle 3.1 hervor, dass viele Untersuchungen zu Autoklavverfahren, jedoch wenige zur Extrusion durchgeführt wurden.

**Tabelle 3.1** – Übersicht von Studien und Patenten zu biobasierten Partikelschäumen

Grundmaterial	Verarbeitung	Dichtebereich	Jahr	Hersteller / Autor	Quelle
PLA	Rührautoklav (expandiert)	37 - 89 $\text{kg/m}^3$	2006	JSP (Patent)	[6]
PHBV	Rührautoklav (expandiert)	30 - 125 $\text{kg/m}^3$	2011	Kaneka (Patent)	[8]
PLA	Autoklav (Temperatursprung)	40 - 180 $\text{kg/m}^3$	2011	Parker et. al (Paper)	[57]
PLA	Autoklav (Temperatursprung)	10 - 100 $\text{kg/m}^3$	2012	Synbra (Patent)	[7]
PLA	Autoklav (Temperatursprung)	40 - 180 $\text{kg/m}^3$	2012	Biopolymer Network (Patent)	[61]
PLA	Extrusion (expandierbar)	8 - 100 $\text{kg/m}^3$	2013	BASF SE (Patent)	[62]
Stärke	Extrusion (expandierbar)	114 - 145 $\text{kg/m}^3$	2006	Zhou et al. (Paper)	[63]
PLA	Rührautoklav (expandiert)	50 - 200 $\text{kg/m}^3$	2015	Nofar et al. (Paper)	[64]
PLA	Autoklav (Temperatursprung)	50 - 200 $\text{kg/m}^3$	2021	Brütting et al. (Paper)	[65]
PVA	Autoklav (Drucksprung)	40 - 180 $\text{kg/m}^3$	2021	Wang et al. (Paper)	[66]
PBAT	Autoklav (Drucksprung)	90 - 517 $\text{kg/m}^3$	2021	Cai et al. (Paper)	[67]

#### *Zusammenfassung des Abschnittes*

Schaumpartikel können in expandierbare und expandierte Partikel eingeteilt werden. Diese können jeweils über verschiedene Verfahren hergestellt werden. Die Schaumextrusion ist

aufgrund der kontinuierlichen Herstellung ein sehr wirtschaftliches Verfahren, welches für expandierbare und expandierte Partikel ein hohes Potential aufweist. Darüber hinaus können die eingesetzten Polymere sehr einfach modifiziert und additiviert werden. Allerdings wurden im Bereich von biobasierten Partikelschäumen wenige Untersuchungen durchgeführt. Aus diesen Gründen soll in dieser Arbeit der Fokus auf der Verarbeitung mittels Schaumextrusion liegen.

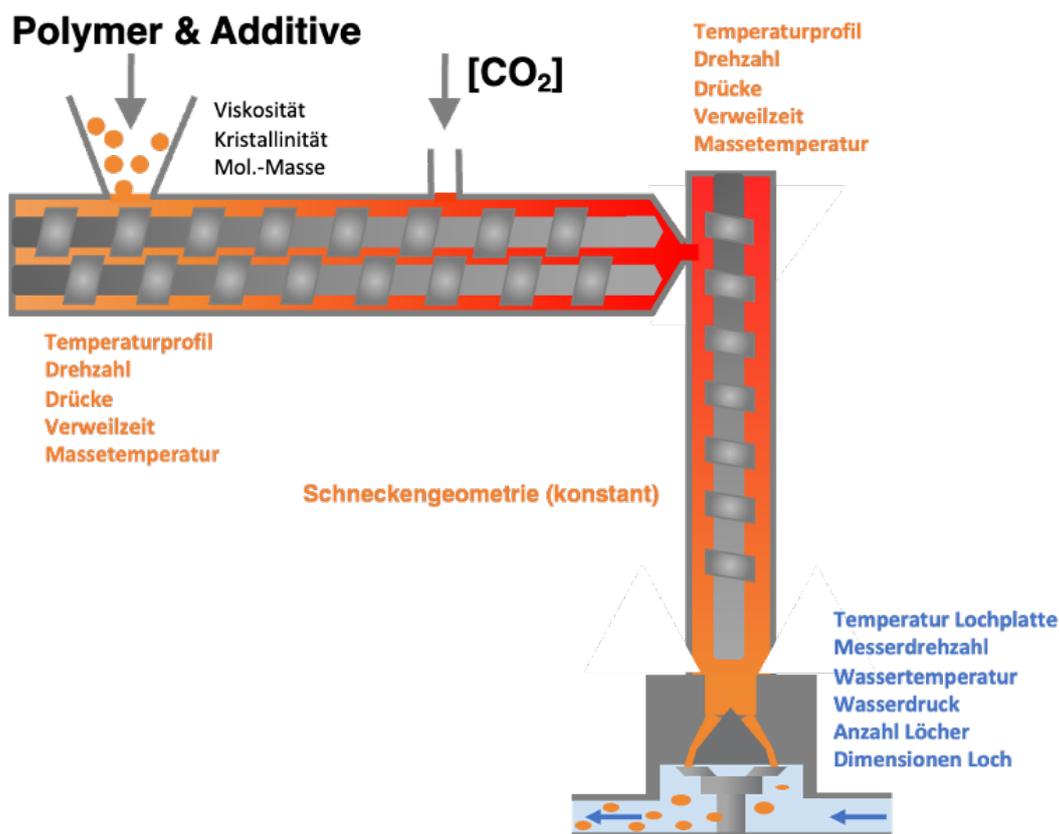
## **3.2 Stand der Technik zur Partikelschaumextrusion**

Zur Herstellung von Schaumpartikeln wird direkt an die Extrusionseinheit eine UWG gekoppelt, welche die treibmittelbeladene Schmelze während des Aufschäumens granuliert. Der Prozess der Partikelschaumextrusion kann durch eine Vielzahl direkt einstellbarer (z.B. Temperaturprofil oder Menge des Treibmittels), aber auch indirekt beeinflussbarer Verfahrensparameter (z.B. Druckprofil oder Massetemperatur), angepasst werden. Die Einflussgrößen und Auswirkungen der Schaumextrusion und der UWG auf die Schaumeigenschaften werden im Folgenden ausführlich dargestellt.

### **3.2.1 Herstellung von expandierten Schaumpartikeln mittels Schaumextrusion**

Die Herstellung von Schaumpartikeln ist ein komplexes Themengebiet der Materialwissenschaften. Aufgrund des Zusammenspiels von Extrusionseinheit und Unterwassergranulierung (UWG) ergeben sich eine Vielzahl an Prozessparametern. Eine schematische Darstellung des Prozesses zeigt Abbildung 3.3. Die Abbildung umfasst eine Tandem-Extrusionseinheit mit gekoppelter UWG. Die erste Extrusionseinheit (Doppelschneckenextruder) schmilzt und homogenisiert das Material, sodass ein einphasiges Gemisch entsteht, welches an einen zweiten Extruder übergeben wird. In diesem Extruder (Einschneckenextruder) wird die Temperatur reduziert und damit die Viskosität und das Druckprofil kontrolliert. In Abbildung 3.3 sind die materialabhängigen Einflussgrößen in schwarz dargestellt. Die Prozessparameter der Extrusionseinheit(en) sind in orange und die der UWG in blau angegeben.

Für die Herstellung von Schaumpartikeln wird das Polymer gravimetrisch dosiert und mit einem Treibmittel versetzt. Die Eigenschaften des Polymers, wie die molare Masse, die Molekulargewichtsverteilung, die Viskosität, das Kristallisationsverhalten, die Art des Treibmittels und die Treibmittel-Affinität, wirken sich auf den Prozess aus.



**Abbildung 3.3** – Schematische Darstellung der Partikelschaumextrusion basierend auf einem Tandem-Extrusionsprozess mit gekoppelter UWG (Reprinted and adapted with permission from [68], Copyright 2018, American Chemical Society.)

Im Extrusionsprozess können das Temperaturprofil und der Materialdurchsatz (abhängig von der Drehzahl der Schnecken) variiert werden. Je nach Polymer, Füllstoff und des eingestellten Temperaturprofils resultiert eine Massetemperatur der Schmelze sowie ein spezifischer Druck in der Extrusionsanlage. Diese beiden Größen können nicht direkt eingestellt, allerdings gezielt durch die Variation der Parameter beeinflusst werden. In der Schaumextrusion wird generell ein hohes Druckprofil bei geringen Temperaturen angestrebt, da hierdurch eine hohe Zellnukleierungsrate und schnelle Stabilisierung des Schaumstoffes gefördert wird.

Die Kunststoffschmelze muss von der Extrusionsanlage in die UWG übergeben und prozessiert werden. Die UWG besteht aus einem Adapter, einem Übergabestück und einer Lochplatte. Die Temperaturen des Adapters, des Übergabestücks zur Lochplatte und die Lochplattentemperatur sind einstellbar. Basierend auf diesem Temperaturprofil, der Massetemperatur und dem Aufbau der Extrusionseinheit wird ein spezifischer Druck erzeugt, welcher das Aufschäumverhalten maßgeblich beeinflusst. Neben dem Temperaturprofil können über die Granuliereinheit noch weitere Einflussparameter wie Messerdrehzahl, Wassertemperatur und Wasserdruck variiert

werden.

Das Resultat der Partikelschaumherstellung ist von all diesen direkten (einstellbare Größen) und indirekten Parametern (resultierende Größen) abhängig. Das Zusammenspiel aller Parameter bildet ein komplexes Gebilde und der Zusammenhang zwischen den einzelnen Parametern und dem Ergebnis wurde bisher nur in wenigen Arbeiten untersucht. [68–71] In den folgenden Abschnitten werden die bisherigen Studien ausführlich zusammengefasst. Grundlegende Erkenntnisse aus Studien zu anderen Herstellungsverfahren (Schaumextrusion, Autoklavverfahren) werden ergänzt, um die Einflussfaktoren auf die Schaumherstellung umfassend zu beschreiben.

### **3.2.2 Materialspezifische Einflussgrößen**

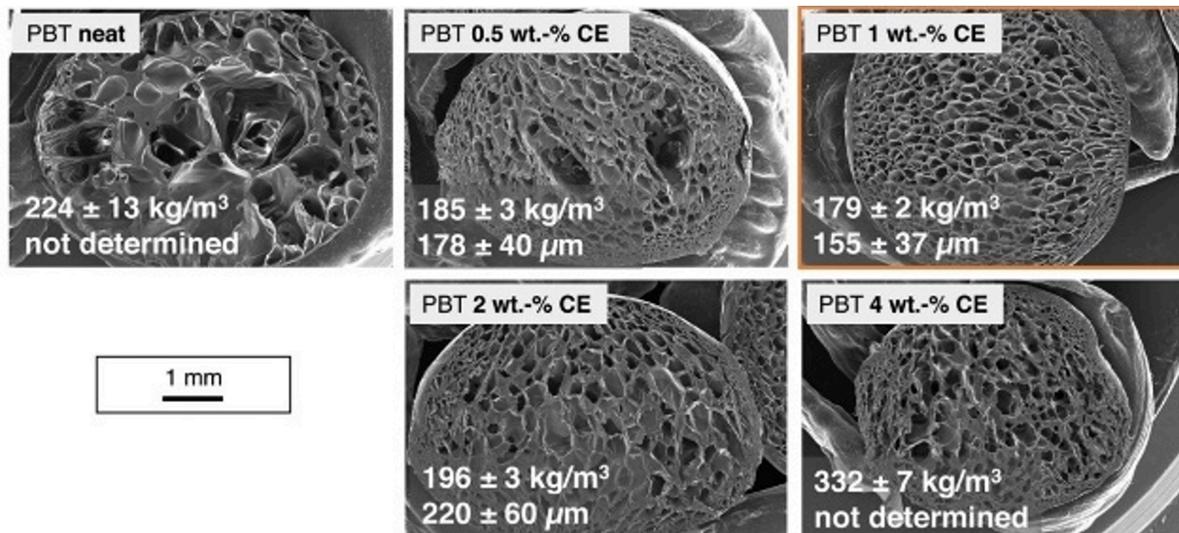
Polymere Werkstoffe, weisen abhängig von ihrer molekularen Struktur, ein breites Spektrum an rheologischen und thermischen Eigenschaften auf. Zudem verändern Additive und das eingesetzte Treibmittel die Eigenschaften des Polymers. Diese Eigenschaften bestimmen maßgeblich die Prozessparameter wie zum Beispiel das einzustellende Temperaturprofil. Diese Einflüsse werden im Folgenden zusammengefasst.

#### **3.2.2.1 Einfluss der rheologischen und thermischen Eigenschaften auf die Herstellung von Schaumstoffen**

Das rheologische Verhalten von Polymerschmelzen während des Verarbeitungsprozesses in der Schaumextrusion beeinflusst maßgeblich den resultierenden Verarbeitungsdruck. Zusätzlich spielen die rheologischen Eigenschaften auch bei der Expansion und der Stabilisierung von Schaumstoffen eine entscheidende Rolle. [72–74] Hierbei sind vor allem die Schmelzefestigkeit sowie die dehnrheologischen Eigenschaften entscheidend.

Standau et. al. [68] untersuchten den Einfluss der rheologischen Eigenschaften auf die Herstellung von Partikelschäumen mittels Schaumextrusion auf Basis von PBT. In Abbildung 3.4 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Es wurde gezeigt, dass durch die Zugabe eines epoxid-basierten Kettenverlängerers (CE) verzweigte Strukturen erzeugt werden können, die zu einer Dehnverfestigung führen und die Schmelzefestigkeit erhöhen. Diese Änderung der rheologischen Eigenschaften wirkt sich signifikant auf die resultierende Schaumstruktur aus. 1 M.-% CE resultierte in der geringsten Dichte ( $179 \text{ kg/m}^3$ ) mit der kleinsten mittleren Zellgröße ( $155 \mu\text{m}$ ).

Eine Erhöhung der CE Konzentration auf 2 M.-% CE führte zu höheren Schmelzefestigkeiten, allerdings auch zu höheren Dichten und größeren Zellen. Dies wurde damit erklärt, dass die hohe Schmelzefestigkeit der Expansion entgegenwirkt und somit das Expansionsverhältnis verringert.



**Abbildung 3.4** – Änderung der Schaummorphologie von EPBT unter Zugabe eines CE (Reprinted and adapted with permission from [68], Copyright 2018, American Chemical Society)

Ähnliche Ergebnisse wurden von Spitael et. al. [75] bei der Schaumextrusion von PP (ohne UWG) gezeigt. Es wurde lineares PP mit verzweigtem PP, welches eine höhere Schmelzefestigkeit aufweist, geblendet und mit  $\text{CO}_2$  geschäumt. Durch das Blenden wurde eine Dehnverfestigung erzeugt. Die Zugabe von verzweigtem PP führt zu einer erhöhten Zelldichte bei geringerer Dichte. Ein zu hoher Anteil an verzweigtem PP erhöht jedoch die Steifigkeit des Materials, wodurch die Expansionsfähigkeit reduziert wird und die Zellgröße abnimmt. [75] Ähnliche Ergebnisse wurden von Jahani et. al. [76] mit n-Pentan als Treibmittel für PP Blends in der Schaumextrusion gezeigt. Des Weiteren zeigten Wu et. al. [77], Wan et. al. [78] als auch Kim et. al. [79], dass die Zugabe von verzweigten Polymeren die Zellkoaleszenz verringern und das Expansionsverhältnis mittels Schaumextrusion erhöhen kann. Im Gegensatz dazu zeigten Lee et. al. [80], dass die Expansion durch die Zugabe eines Polymers mit geringerer Schmelzefestigkeit erhöht werden kann.

### 3.2.2.2 Einfluss des Treibmittels auf die Herstellung von Schaumstoffen

Der Einsatz von Treibmitteln beeinflusst generell die rheologischen [81, 82] und thermischen Eigenschaften [83–87] des Polymers. Die Zugabe des Treibmittels wirkt plastifizierend auf die Polymerschmelze, weshalb das Viskositätsniveau herabgesetzt wird [81]. Außerdem reduzieren sich sowohl die Kristallisations- [82] als auch die Glasübergangstemperatur [83–86]. Aufgrund der Änderung der rheologischen und thermischen Eigenschaften, muss das Temperaturprofil angepasst werden, um ein geeignetes Schäumenfenster einzustellen [88, 89]. Nofar et al. haben durch Untersuchungen an einer Hochdruck-DSC gezeigt, dass der Einfluss auf die thermischen Eigenschaften von dem gewählten Treibmittel abhängig ist. So wurde unter anderem gezeigt, dass CO<sub>2</sub> einen deutlich höheren plastifizierenden Effekt als N<sub>2</sub> aufweist. [90]

Köppl et al. [91] untersuchten bei der Herstellung von Schaumpartikeln aus EPBT, wie sich eine Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Konzentration von 3 M.-% auf 6 M.-% auf die Partikeleigenschaften auswirkt. Die Dichte wurde nicht signifikant beeinflusst, allerdings führte die erhöhte Menge an CO<sub>2</sub> zu einer grobzelligeren Struktur. Diese Änderung wurde auf eine geringe Löslichkeit des Treibmittels und das veränderte rheologische und thermische Verhalten zurückgeführt. So führt eine Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Gehalts zu einer Verringerung der Viskosität und einer Verzögerung der Kristallisation. Beide Effekte verzögern die Stabilisierung des Schaumstoffes und führen zu Zellkoaleszenz und damit zu größeren mittleren Zelldurchmessern. [91]

#### *Zusammenfassung des Abschnittes*

Die rheologischen Eigenschaften haben starken Einfluss auf die Herstellung von Schaumstoffen. Eine ausreichend hohe Schmelzefestigkeit ist vorteilhaft, um hohe Expansionsverhältnisse und geringe Zellgrößen zu erzielen. Verzweigungen können Zellkoaleszenz verringern und damit das Expansionsverhältnis erhöhen. Allerdings kann eine zu hohe Schmelzefestigkeit oder zu hoher Verzweigungsgrad die Expansion reduzieren. Des Weiteren führt der Einsatz von Treibmitteln zur Plastifizierung der Schmelze und somit zur Reduzierung der Glasübergangstemperatur, der Kristallisationstemperatur, der Schmelztemperatur und der Viskosität. Da sich eine Änderung des Treibmittelgehaltes auf die thermischen und rheologischen Eigenschaften auswirkt und diese wichtig bei der Expansion und Stabilisierung des Schaumstoffes sind, muss der Prozess an das zu verwendete Treibmittel und die Menge des Treibmittels angepasst werden.

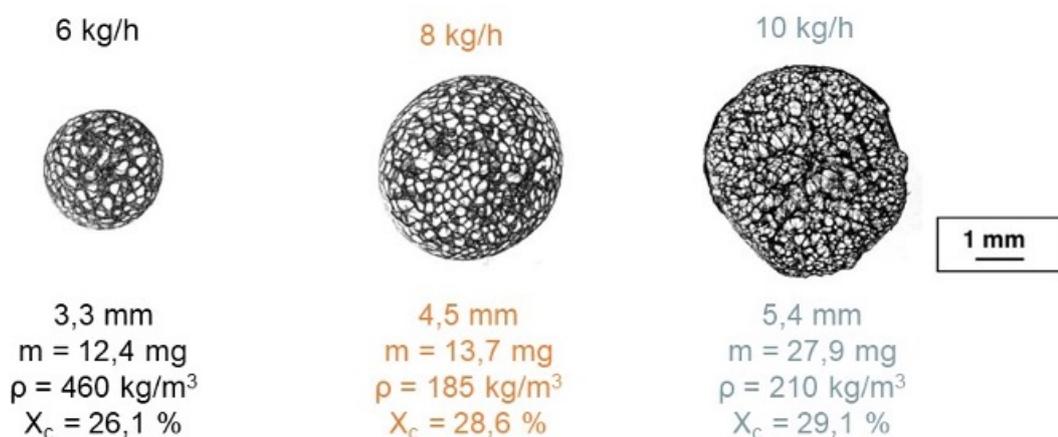
### 3.2.3 Einflussgrößen der Schaumextrusionseinheit

An der Extrusionseinheit können die Temperaturen und Drehzahlen direkt eingestellt werden. Hieraus resultieren die Massetemperatur, die Viskosität und daraus das Druckprofil. Inwiefern das Druckprofil und Temperaturen die Herstellung von Schaumstoffen beeinflussen, ist im Folgenden zusammengefasst.

#### 3.2.3.1 Einfluss des Druckprofils

Das Druckprofil während der Schaumextrusion beeinflusst die Löslichkeit des Treibmittels und wirkt sich somit direkt auf die Nukleierung von Schaumzellen aus. Daher ist das Druckprofil ein entscheidender Faktor bei der Herstellung von polymeren Schäumen.

Standau et al. [70] untersuchten die Herstellung von EPBT mittels Schaumextrusion bei unterschiedlichen Durchsätzen von 6 kg/h, 8 kg/h und 10 kg/h. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.5 zusammengestellt.



**Abbildung 3.5** – Morphologie von EPBT-Partikeln mit variierendem Durchsatz, Wassertemperatur 60 °C [92]

Mit steigendem Durchsatz wurde ein höherer Druck in der Extrusionseinheit erzeugt. Diese Erhöhung führt zu einer erhöhten Druckabfallrate und eines erhöhten absoluten Druckabfalls an der Lochplatte. Es wurde gezeigt, dass ein Durchsatz von 8 kg/h zu einer niedrigeren Dichte führt als 6 kg/h, was an dem erhöhten Druckprofil liegt. Bei einem Durchsatz von 10 kg/h musste die Schneckendrehzahl angepasst werden. Dadurch stellte sich ein niedrigerer Druck ein, wodurch der absolute Druckabfall reduziert ist und dies zu höheren Dichten führte. Außerdem führte die Erhöhung des Durchsatzes zu höheren Partikelgrößen, da der Volumenstrom erhöht, jedoch die

Messerdrehzahl nicht angepasst wurde. Zudem konnte bei der Variation des Durchsatzes eine Änderung der Kristallinität der Schaumstoffe festgestellt werden. Dies wurde auf die absolute Masse der Partikel zurückgeführt. Da die Masse pro Partikel höher liegt, benötigen die Partikel eine längere Zeit, um abzukühlen, weshalb mehr Zeit zur Kristallisation zur Verfügung steht und sich somit die relative Kristallinität mit dem Durchsatz erhöht.

Ähnliche Zusammenhänge wurden auch in Arbeiten zur Schaumextrusion beschrieben. Mihai et al. [93] untersuchten den Einfluss von verschiedenen Durchsätzen bei der Schaumextrusion von PLA (Typ 4032D) mit CO<sub>2</sub>. Der geringste Durchsatz führte aufgrund des verringerten Druckgradienten und vorzeitiger Phasentrennung des Polymer-Gas-Gemischs zu einer bimodalen Zellverteilung. Mit steigendem Durchsatz nahm die Zellgröße ab, die Zellgrößenverteilung wurde homogener und die Kristallinität stieg bei gleichbleibender Dichte an. Mehrere Studien mit unterschiedlichen Polymeren zeigen, dass sich mit erhöhten Druckabfallraten die Zelldichte erhöht. [75, 81, 89, 94, 95]

### 3.2.3.2 Einfluss der Düsentemperatur

Neben dem Druckprofil können in der Extrusionseinheit sämtliche Temperaturzonen und damit indirekt der Schmelzedruck variiert werden. Da auch die Löslichkeit, die Kristallisation und das Abkühlverhalten des Polymers von der Temperatur abhängt, werden diese Einflüsse separat beschrieben.

Die Viskosität der Polymerschmelze nimmt mit sinkender Düsentemperatur zu [79] und, aufgrund der erhöhten Viskosität steigt der Druck an der Düse. [81, 96, 97] Dies beeinflusst die Druckabfallrate [98], wobei gezeigt wurde, dass diese proportional zur Düsentemperatur vorliegen kann. [99, 100] Bei hohen Temperaturen reduziert sich außerdem die Schmelzefestigkeit des Polymers. Dies kann zur Abnahme des Volumenexpansionsverhältnisses und zum Auftreten von Zellkoaleszenz führen. [99, 101–103] Allerdings zeigen Lee und Park [96], dass bei der Schaumextrusion von HDPE mit physikalischem Treibmittel zu keiner Änderung der Dichte bei Variation der Düsentemperatur kommt.

Außerdem beeinflusst die Änderung der Temperatur die Diffusionsgeschwindigkeit des Treibmittels. Durch das verminderte Diffusionsvermögen bei niedrigen Temperaturen diffundiert das Treibmittel langsamer aus dem Schaumstoff und kann länger zur Expansion beitragen. Bis

zur Abkühlung des Schaumstoffes, trägt das Treibmittel somit länger zur Expansion bei und verringert die Dichte. [100] Die Porosität des Schaumstoffes nimmt daher mit abnehmender Düsentemperatur zu. [97, 104–110] Zusätzlich wurde gezeigt, dass die Kristallinität mit dem Expansionsverhältnis ansteigt. [100, 107] Dieser Anstieg der Kristallinität wurde von Keshtkar et al. auf die dehninduzierte Kristallisation zurückgeführt. [107] Chauvet et al. [100] hingegen begründen den Anstieg der Kristallinität dadurch, dass die Düsentemperatur nahe an der Kristallisationstemperatur des zu schäumenden Materials lag.

#### *Zusammenfassung des Abschnittes*

Das Druckprofil während der Herstellung spielt eine enorme Rolle für den Herstellungsprozess von Schaumstoffen. Durch eine Druckerhöhung werden die Druckabfallrate und der absolute Druckabfall erhöht, wodurch eine feinere Zellstruktur und eine geringere Dichte erzielt werden kann. Die Düsentemperatur beeinflusst den Druck in der Extrusion und damit den Schäumprozess immens. Eine zu hohe Düsentemperatur fördert die Zellkoaleszenz und führt zu geringeren Volumenexpansionsverhältnissen. Zudem wurde gezeigt, dass eine geringere Düsentemperatur die Kristallinität erhöhen kann. Bisher wurde der Einfluss der Düsentemperatur allerdings nur für die Schaumextrusion ohne Einsatz einer UWG untersucht.

### **3.2.4 Einflussgrößen der Unterwassergranuliereinheit**

In der UWG, am Austritt aus der Lochplatte, schäumt die gasbeladene Schmelze auf und wird durch einen rotierenden Messerkopf zu Partikeln verarbeitet. Die direkt beeinflussbaren Größen der UWG sind die Messerdrehzahl, die Wassertemperatur und der Wasserdruck. Die hierzu in der Literatur beschriebenen Parameter werden im Folgenden zusammengefasst.

#### **3.2.4.1 Einfluss der Messerdrehzahl**

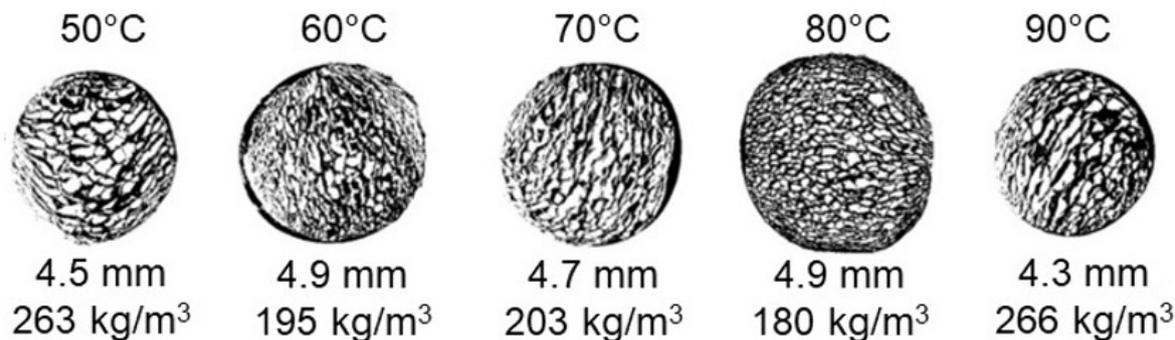
Lediglich die Arbeitsgruppe um Altstädt [91] veröffentlichte bisher eine Studie zum Einfluss der Messerdrehzahl bei der Herstellung von Schaumpartikel aus PBT. Die Variation der Messerdrehzahl erfolgte hier zwischen 2100 U/min und 3000 U/min. Durch die Änderung der Messerdrehzahl variierte die Form von stäbchen- zu kugelförmigen Partikeln. Diese Beobachtung wurden jedoch nicht quantifiziert. Des Weiteren wurden mit höherer Drehzahl kleinere Partikel

mit höheren Dichten erzielt. Hinsichtlich der Zellgröße wurde kein signifikanter Einfluss festgestellt.

### 3.2.4.2 Einfluss der Wassertemperatur

Durch die Änderung der Wassertemperatur wird die Abkühlgeschwindigkeit und damit die Stabilisierung der aufschäumenden Partikel beeinflusst. Shabani et. al. [111] variierten bei der Partikelherstellung von thermoplastischem Polyurethan (TPU) die Wassertemperatur. Eine erhöhte Wassertemperatur führte zu einer Dichtereduktion bei einem Anstieg der Partikelgröße, was auf die längere Expansionszeit der gasbeladenen Schmelze zurückgeführt wird. Eine zu hohe Temperatur führte zum Kollabieren der Zellen, da eine zu hohe Temperatur die Stabilisierung der Partikel und der Zellstruktur verzögert. Die Effekte wurden hierbei phänomenologisch beschrieben und nicht weiter aufgearbeitet. Gleichmaßen stellten Standau et al. [70] bei der Partikelherstellung von PBT eine Verschlechterung der Partikeleigenschaften sowie der Prozessstabilität bei zu hohen oder zu niedrigen Wassertemperaturen fest. Zu niedrige Temperaturen bei teilkristallinen Polymeren fördern die Kristallisation an der Düse, sodass die Schmelze zur Erstarrung neigt und die Düse verschließt. Bei einer Wassertemperatur nahe des Siedepunktes wiederum kommt es im Kontaktbereich der Schmelze vermutlich zum Sieden des Wassers. Dies geschieht, da die Schmelze mit Temperaturen deutlich über 100 °C das Prozesswasser erwärmt. Dies führt wiederum zur Prozessinstabilitäten. Außerdem konnte gezeigt werden, dass bei einer Wassertemperatur zwischen 60 °C und 80 °C ein stabiler Prozess gewährleistet ist. Inwiefern sich die Eigenschaften der Partikel bei unterschiedlichen Wassertemperatur verändern, ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Unter anderem beeinflusst die Wassertemperatur die resultierende Dichte und die Zellstruktur. Im Falle des untersuchten EPBT wurde eine ideale Wassertemperatur von 80 °C festgestellt. [70]

Eine weitere Studie, die die Herstellung von PBT-Schaumpartikeln mittels Schaumextrusion und UWG untersucht, wurde von Kuhnigk et al. [112] veröffentlicht. Diese wurde auf der Arbeit von Standau et al. [70] aufgebaut und der Einfluss der Wassertemperatur auf die Offenzelligkeit und die mechanischen Eigenschaften von konsolidierten Partikelschaumstoff-Bauteilen erarbeitet. Es konnte gezeigt werden, dass die Offenzelligkeit mit steigender Wassertemperatur von 50 °C bis 90 °C abnimmt. Dabei zeigte sich ein ähnlicher Trend zur Dichte. Dieses Verhalten wurde darauf zurückgeführt, dass es bei einem Reißen der Zellwände zu einem Verlust des



**Abbildung 3.6** – Morphologie von Partikelschäumen (EPBT) bei variiertem Wassertemperatur [92]

Treibmittels kommt und dadurch die Expansion limitiert wird. Mit steigender Temperatur wird die Kettenmobilität des Polymers erhöht, wodurch die Partikel länger expandieren können, bis es zum Zellbruch kommt. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Kristallinität mit sinkender Wassertemperatur abnimmt, was auf eine schnellere Abkühlrate und die geringere dehn-induzierte Kristallisation (aufgrund geringerer Expansion) zurückgeführt wurde. Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften der Partikelschäume wurde gezeigt, dass diese von der Herstellung der Partikel abhängen. Eine Wassertemperatur von 80 °C führte zu Bauteilen mit den höchsten Bruchdehnungen ( $5,8 \pm 0,7\%$ ) und Bruchspannungen ( $2,40 \pm 0,22$  MPa).

### 3.2.4.3 Einfluss des Wasserdrucks auf die Partikelschaumherstellung

Der Wasserdruck (nachfolgend immer als Überdruck angegeben) wird in der UWG geregelt und wirkt somit während der Expansion und der Stabilisierungsphase auf die Partikel. Shabani et al. [111] zeigen für die Partikelherstellung von TPU mit steigendem Wasserdruck eine Abnahme der Expansion. Allerdings stellen Köppl et al. [91] gegenteilige Tendenzen fest. Bei einer Erhöhung des Wasserdrucks von 0 auf 2 bar nimmt die Dichte der EPBT-Partikel ab. Dieses Phänomen wurde mit der besseren Stabilisierung durch die schnellere Abkühlung erklärt. Beim Aufschäumen und Abkühlen entsteht nach Köppl et al. eine Wasserdampfschicht an der Partikeloberfläche, da die Partikel eine Temperatur weit über 100 °C aufweisen. Durch eine Erhöhung des Wasserdrucks wird die notwendige Temperatur zur Erzeugung der Dampfschicht erhöht. Bei einem Wasserdruck von 2 bar erhöht sich die benötigte Temperatur um 30 K, wodurch ein besserer Wärmetransfer ermöglicht wird. Diese schnellere Abkühlung wirkt stabilisierend und vermindert die Zellkoaleszenz bei EPBT. Die Zellstruktur wurde minimal beeinflusst und die Form der Partikel wurde durch den Wasserdruck nicht verändert. [91]

*Zusammenfassung des Abschnittes*

Lediglich eine Publikation befasst sich mit dem Einfluss der Messerdrehzahl auf die Herstellung von Schaumperlen. Es wurde gezeigt, dass die Messerdrehzahl die Form, Größe und Dichte der Partikelschaumstoffe beeinflusst. Jedoch wurden diese Beobachtungen nicht vollständig quantifiziert. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die Wassertemperatur die Abkühlgeschwindigkeit der gasbeladenen Polymerschmelze und somit die Stabilisation und die Expansion der Partikel beeinflusst. Dadurch werden die Dichte, Zellgröße, Zellgrößenverteilung, Offenzelligkeit, die Kristallinität und die mechanischen Eigenschaften beeinflusst. Zusätzlich wurde in der Literatur gezeigt, dass der Wasserdruck die Partikelschaumherstellung beeinflusst. Der Wasserdruck beeinflusst die Dichte und die Zellgrößenverteilung der Partikel. Inwiefern sich ein erhöhter Wasserdruck auf die Eigenschaften der Partikel auswirkt, ist materialabhängig und muss bisher für jedes Materialsystem erarbeitet werden. Eine Studie, die den Einfluss des Wasserdruckes auf die Morphologie oder Dichte analysiert, ist bisher nicht durchgeführt worden.

### **3.3 Konsolidierung von Partikelschaumstoffen**

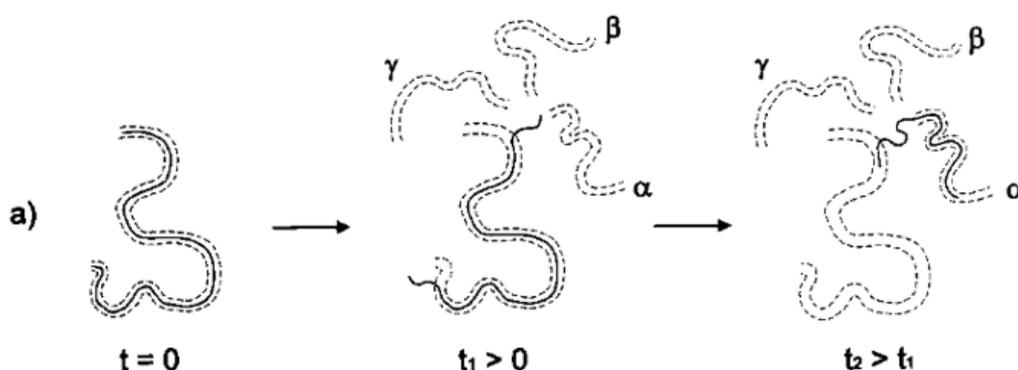
Nach der Herstellung und Expansion von Schaumperlen werden diese nach dem Stand der Technik mittels Wasserdampf zu einem Bauteil konsolidiert. Im Folgenden werden die theoretischen Hintergründe zum Schweißen von Kunststoffen zusammengefasst. Anschließend wird die Literatur zur Verarbeitung von Partikelschaumstoffen näher beschrieben. Hierbei werden die Begriffe Schweißen und Konsolidieren synonym verwendet.

#### **3.3.1 Grundlagen zum Schweißen von Thermoplasten**

Zum Schweißen zweier Polymere muss zunächst eine Kontaktfläche erzeugt werden. Anschließend findet eine Oberflächenumlagerung und Benetzung statt. [113] Das Schweißen selbst basiert auf Diffusionsprozessen an den Grenzflächen der zu schweißenden Polymere. Die Diffusion kleiner Moleküle kann mit dem Fick'schen Gesetz beschrieben werden. Das Schweißen von Polymeren ist jedoch aufgrund der Kettenstruktur und der Verflechtungen dieser Polymere weitaus komplexer. [114] Voyutskii erstellte eine der ersten Beschreibungen des Adhäsionsverhaltens von polymeren Systemen. Unter anderem wurde die Korrelation zwischen der Kontaktzeit von Klebstoff und Fügezeit, die Auswirkung der Verklebungstemperatur und

der Einfluss des Molekulargewichts des Klebstoffs aufgezeigt. [115] Aus diesen Ergebnissen schloss Voyutskii, dass die Diffusion eine wichtige Rolle für das Klebeverhalten von Polymeren spielt. [114–117]

Mit der Zeit haben sich mehrere Modelle, basierend auf Annahmen zur Molekülstruktur, etabliert. Das von Rouse postulierte Modell beschreibt die Diffusion kurzkettiger Moleküle und Polymere unterhalb ihres kritischen Verschlaufungsmolekulargewichts. [113, 118] Ein weiteres etabliertes Modell, das so genannte Tube-Modell (Reptation), wurde von de Gennes [119, 120] entwickelt und von Doi und Edwards weiter modifiziert. [113]



**Abbildung 3.7** – Schematische Darstellung der Reptation einer Polymerkette [114] (Reprinted and adapted with permission from [114], Copyright 1998, American Chemical Society)

Abbildung 3.7 zeigt die Reptationstheorie von de Gennes an einer Grenzfläche. [119, 120] Es wird angenommen, dass die Polymerkette in einem röhrenförmigen Bereich vorliegt. Aufgrund der Brown'schen Bewegung reptiert die Polymerkette vorwärts und rückwärts. Nach einer charakteristischen Zeit ( $t_{\text{rep}}$ ) verlässt die Polymerkette die imaginäre Röhre ohne jegliche Rückstellkräfte zu ihrem Ausgangszustand auszubilden. Bei der Schweißung zweier Polymere müssen diese über die Grenzflächen der zu fügenden Teile miteinander interagieren. Sofern es sich um zwei unterschiedliche Polymere handelt, beeinflussen die Wechselwirkungen der Polymere zusätzlich die Interdiffusion. Für ein hohes Maß an Interdiffusion sollten die Polymere idealerweise mischbar vorliegen. [114]

Der Schweiß-/Interdiffusionsprozess ist zeitabhängig und die entsprechenden Modelle gelten für verschiedene Zeitskalen. Zwischen  $t_0$  und  $t_e$  (charakteristische Rouse-Relaxationszeit) ist das Rouse-Modell für kleine Moleküle gültig. Bei Diffusionszeiten zwischen  $t_e$  und  $t_R$  (charakteristische Rouse-Relaxationszeit für die gesamte Kette) folgt das Verhalten dem Rouse-

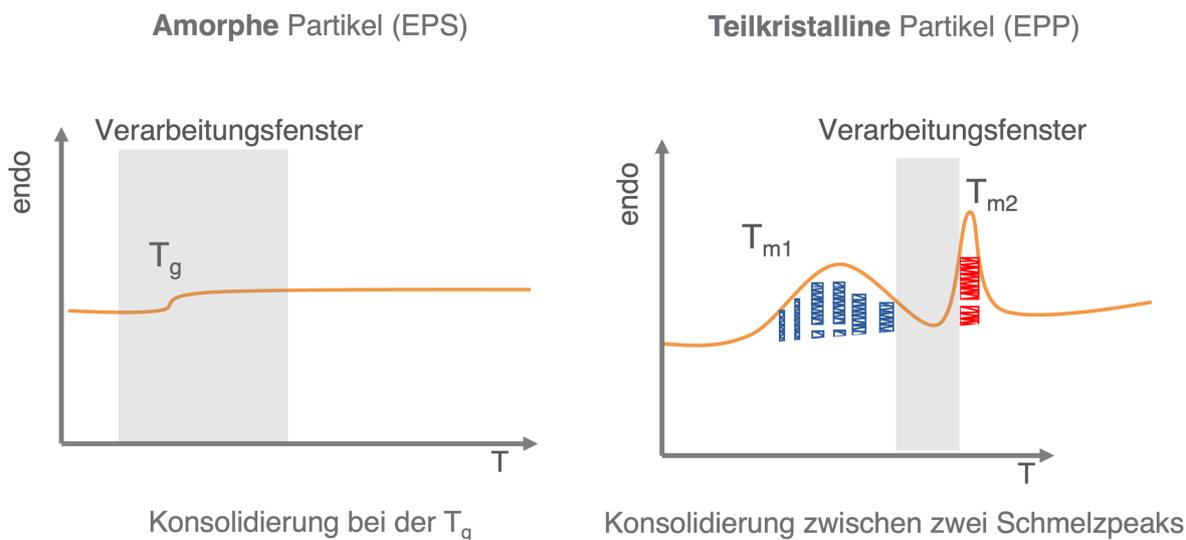
Modell. Der Bereich zwischen  $t_R$  und  $t_{rep}$  folgt der Reptationstheorie von Doi-Edwards und bei einer Diffusionszeit größer als  $t_{rep}$  folgt der Prozess dem Fick'schen Gesetz. [113, 114] Eine detailliertere Beschreibung und entsprechende Gleichungen werden in anderen Publikationen wiedergegeben. [113, 114, 118, 119] Hier ist zu beachten, dass diese Zusammenhänge bei der Beschreibung amorpher Stoffsysteme gültig sind.

### 3.3.2 Formteilprozess von Partikelschaumstoffen

Bei der Verarbeitung von Schaumpartikeln wird nach dem Stand der Technik Dampf eingesetzt, um die Partikel zu erwärmen und miteinander zu konsolidieren. [121] Bei der Verarbeitung von EPS liegt noch Treibmittel im Partikel vor, welches durch die Erwärmung während des Schweißprozesses verdampft und zu einem Nachschäumen des Partikelschaumes führt. [121] Im Falle von EPP liegt kein Treibmittel mehr im Partikel vor, weshalb dieser nicht nachexpandiert. Daher werden die expandierten Partikel vor bzw. während des Konsolidierungsprozesses komprimiert, um Zwickelvolumina zu verringern. [121–124] Als Zwickelvolumen werden Hohlräume in einem Bauteil aus Partikeln bezeichnet.

Im Falle der Konsolidierung von EPS ist somit eine ausreichende Kettenbeweglichkeit durch die Bedampfung zu erzielen. Dazu müssen die Partikel auf eine Temperatur im Bereich der  $T_g$  erwärmt werden. Bei EPP ist dies aufgrund der teilkristallinen Natur weitaus komplexer. Um dennoch eine gute Schweißung bei EPP zu generieren, werden bei der Herstellung i.d.R. zwei Schmelzpeaks erzeugt. Die Schweißung findet in einem Temperaturbereich zwischen den zwei Schmelzpeaks statt. Eine schematische Darstellung der thermischen Eigenschaften und dem Verarbeitungsfenster ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

Anhand Abbildung 3.8 ist zu erkennen, dass die Verarbeitungstemperatur bei teilkristallinen Polymeren zwischen den zwei Schmelzpeaks liegt. Hierbei bietet der zweite hochschmelzende Peak die Stabilität während der Schweißung, wohingegen der niedrigschmelzende Peak die nötige Kettenmobilität ermöglicht. Während des Konsolidierens ist der niedrigschmelzende Peak teilweise aufgeschmolzen, wohingegen der hochschmelzende bestehen bleibt. [64, 122, 123] Eine Untersuchung der Schweißnaht und damit die Entwicklung der kristallinen Strukturen wurde mittels AFM bei EPP durchgeführt. [125] Hier wurde die Grenzfläche eines konsolidierten EPP-Bauteils untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Grenzfläche zwischen



**Abbildung 3.8** – Schematische Darstellung der in der Literatur beschriebenen Mechanismen zur Konsolidierung von amorphen und teilkristallinen Partikelschäumen [54]

den Partikeln homogen vorliegt und durch AFM-Untersuchungen keine Grenzfläche mehr zu erkennen ist. Dies deutet darauf hin, dass eine Interdiffusion und eine Rekristallisation in der Grenzfläche, bei entsprechenden Bedingungen während der Konsolidierung, abläuft. [125] Diese Ergebnisse wurden durch DSC-Untersuchungen bestätigt. [123] Die Konsolidierung teilkristalliner Partikelschäume, auf Basis zweier Schmelzpeaks, wurde von Nofar et al. erstmals auf PLA übertragen. [126] Hierbei wurde E-PLA mittels dem Autoklavverfahren hergestellt. Es wurden zwei Schmelzbereiche in PLA-Partikeln erzeugt, womit eine Schweißung der Partikel ermöglicht wurde. Hier ist darauf hinzuweisen, dass EPBT, ein teilkristalliner Partikelschaum, ohne die "Doppelpeak-Struktur" schweißbar ist. Der hier vorliegende Schweißmechanismus ist noch nicht vollständig aufgeklärt. [127]

Vor allem zur Verarbeitung von EPS wurden mehrere Untersuchungen hinsichtlich der Verschweißqualität durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass die Dampftemperatur und die Bedampfungszeit signifikant die mechanischen Eigenschaften des Bauteils beeinflussen. [121] Während der Konsolidierung erweicht die Oberfläche der Partikel und ermöglicht somit die Interdiffusion von Polymerketten zwischen den beiden Partikeln. [64] Stupak et al. [128] zeigten den Zusammenhang zwischen der Bruchzähigkeit und den Schweißparametern. Die Bruchzähigkeit erhöhte sich mit der Bedampfungszeit proportional zu  $t^{1,25}$  und der Bedampfungsdruck proportional zu  $p^{6,7}$ . Die Abweichung zu den theoretischen Zusammenhängen liegen an der nicht ideal vorherrschenden Benetzung und Interdiffusion. [54, 128] Bei zu langer Bedampfung kollabieren

die Partikel und die Oberfläche sowie die mechanischen Eigenschaften werden nachteilig beeinflusst. [128] Die Qualität der Schweißung wird meist durch mechanische Analyse mittels Zug- oder Biegeversuch ermittelt. [69, 121] Alternativ kann auch der Versagensmechanismus herangezogen werden. Hierbei wird zwischen dem sog. "inter-bead" (mangelnde Verschweißqualität) und "intra-bead" (gute Verschweißqualität) unterschieden. [54]

#### *Zusammenfassung des Abschnittes*

Partikelschäume werden nach dem Stand der Technik über einen dampfbasierten Formteilprozess verarbeitet. Der Schweißprozess basiert an sich auf der Bildung von Kontaktflächen gefolgt von Reptation der Polymerketten hinweg über die Grenzflächen der Partikel, die zu einer Verschlaufung führt. Die Schweißung von amorphen Partikelschäumen wird mit der Reptation erklärt, wohingegen es bei teilkristallinen Partikelschäumen zusätzlich zur Co-Kristallisation an der Grenzfläche kommt. Des Weiteren ist für teilkristalline Partikelschäume anerkannt, dass zwei Schmelzbereiche sich positiv auf die Verarbeitung auswirken.

### **3.4 Schäumverhalten von PLA, PHBV und PLA/PHBV-Blends**

Die Grundlagen zu den verwendeten Materialien und der Verarbeitung zu Schaumstoffen werden im Folgenden beschrieben.

#### **3.4.1 Polylactid (PLA)**

In den letzten Jahrzehnten wurde PLA oft als vielversprechende Alternative zu ölbasierten Kunststoffen wie PS gehandelt. [129] Besonders der geringe CO<sub>2</sub>-Fußabdruck [3] und die guten mechanischen Eigenschaften zeichnen das Potential von PLA aus [129]. PLA ist ein linearer, aliphatischer Polyester auf Basis der Milchsäure. Derzeit wird überwiegend Mais als Ausgangsmaterial für PLA verwendet. Der im Mais enthaltene Zucker (Dextrose) wird in Milchsäure umgewandelt. Dies geschieht durch einen Fermentationsprozess. Dabei dienen die Kohlenhydrate als Nährstoffe für die eingesetzten Bakterien und werden von diesen in Milchsäure umgewandelt. Die Milchsäure wird durch Oligokondensation in niedermolekulare Präpolymere umgesetzt. Diese Oligomere werden in einer Ringöffnungspolymerisation zu Polylactid polymerisiert. Da die Milchsäure ein chirales Molekül ist, können zwei optische

Isomere vorliegen - die L (+) - oder S-Milchsäure und die D (-) - oder R-Milchsäure. Die kommerziell erhältlichen PLA-Typen bestehen jedoch in der Regel aus einer Mischung beider Isomere, wobei die L-Form überwiegt.

#### *Eigenschaften von Polylactid*

Das Verhältnis zwischen den beiden Milchsäure-Isomeren, das Molekulargewicht und die Kristallinität bestimmen die Eigenschaften von PLA. So bilden PLA mit hohen D-Gehalten (über 12 %) keine Kristallite aus und liegen amorph vor. Je niedriger der D-Gehalt ist, desto schneller ist die Kristallisation und höher der Schmelzbereich. [130] Hierbei variiert der Schmelzbereich bei geringen D-Gehalten von unter 1% bei bis zu 180 °C bis zu unter 120 °C bei einem D-Anteil von 10 %. [130] Die Viskositäten von Polylactiden variieren ja nach Typ zwischen unter 300 Pa·s bis über 8000 Pa·s (gemessen bei 180 °C und 5 % Deformation in einem Platte-Platte Rheometer). [95] Generell ist PLA jedoch für eine niedrige Kristallisationsgeschwindigkeit bekannt. [52, 131] Neben den thermischen Eigenschaften, die zum Großteil von den D - Gehalten bestimmt werden, sind die rheologischen Eigenschaften von der Kettenstruktur abhängig. PLA zeigt ein bekanntes Verhalten für thermoplastische Kunststoffe mit einem Newton'schen Plateau bei kleinen Scherraten und einem scherverdünnenden Bereich bei hohen Scherraten. Durch chemische Modifikatoren wie Peroxide oder Epoxide können die rheologischen Eigenschaften zu höheren Viskositäten und früherem scherverdünnendem Verhalten beeinflusst werden. Während der Verarbeitung von PLA kommt es allerdings zu thermischem und hydrolytischem Abbau, der zu geringen Schmelzeigenschaften führt. [132, 133] Um den Abbau und damit die Verringerung der rheologischen Eigenschaften zu kompensieren, werden oft Kettenverlängerer auf Epoxidbasis verwendet. [134]

#### *Schaumherstellung von Polylactid*

Für das Schäumen von PLA ist allgemein bekannt, dass die Erhöhung der Schmelzfestigkeit und der Kristallisationsgeschwindigkeit förderlich für die Schaumherstellung sind. [135] Um diese Eigenschaften zu beeinflussen, werden oft chemische Modifikatoren eingesetzt. [52] In einem Übersichtsartikel zum Schäumen von PLA wurde beschrieben, wie sich Kettenverlängerer, eine Veränderung des Molekulargewichtes, die Variation des L/D Verhältnisses, die Verwendung von Additiven und die Änderung des Kristallisationsverhaltens auf die Schäumbarkeit auswirken. [135]

Oft wird in der Literatur auf den Einsatz von chemischen Modifikatoren zurückgegriffen, um die Schäumbarkeit von PLA zu verbessern. Der am häufigsten verwendete Modifikator ist das kommerzielle Additiv Joncryl® (Basis eines multifunktionellen Epoxidharzes) der BASF SE. [134] Des Weiteren werden unter anderem Peroxide [52], Anhydride [136] oder Oxazoline [136] verwendet. Der Einsatz solcher Modifikatoren beeinflusst die rheologischen sowie thermischen Eigenschaften und damit die weitere Verarbeitung. Es wurde bereits gezeigt, dass der Einsatz dieser Kettenverlängerer feine Zellstrukturen ermöglichen kann, die zu einem verbesserten Kompressionsverhalten führen. [52, 137] Außerdem untersuchten Najafi et al. [74] das rheologische und Schäumverhalten von chemisch modifiziertem PLA. Ein teilkristallines lineares Polylactid wurde mit Joncryl ADR-4368 (epoxidbasiert) modifiziert. Diese Modifikation führte zu einer Erhöhung der Nullscherviskosität und dem Auftreten einer Dehnverfestigung. Diese Eigenschaftsänderungen führten im Batch-Schäumprozess zu geringeren Dichten und kleineren Zellgrößen. Problematisch bei dem Einsatz von chemischen Modifikatoren ist deren Verarbeitbarkeit. Diese reagieren nicht vollständig während der Verarbeitung, wodurch Epoxide vorhanden sind, die potentiell toxisch sind. Außerdem müssen die Materialien in einem zusätzlichen Arbeitsschritt mit dem Modifikator verarbeitet werden, was höheren finanziellen und apparativen Aufwand mit sich bringt. Zudem ist der Einsatz in bioabbaubaren Materialien fragwürdig, da die Abbaubarkeit von vernetzten Polymeren bisher nicht bestätigt wurde.

Eine Arbeit von Nofar et al. [138] befasst sich mit den rheologischen sowie thermischen Eigenschaften und deren Einfluss auf das Schäumverhalten von mehreren PLA-Typen. In beiden Studien führte die Modifizierung von PLA zu einer Erhöhung des Molekulargewichts und gleichzeitig zu einer Dehnverfestigung.

Eine weitere Möglichkeit, Einfluss auf das Schäumverhalten zu nehmen, ist der Einsatz eines zweiten Polymers zur Herstellung eines Blends. [139] Hierbei wurden verschiedene Blendpartner (u.a. PBAT [140, 141], Stärke [142], PBS [143] oder PHBV [144]) untersucht. Es wurde gezeigt, dass das Blenden mit Stärke zu geringen Dichten von bis zu  $25 \text{ kg/m}^3$  führen kann, dies allerdings stark von der Konzentration des Treibmittels und dem Verhältnis des PLA zur Stärke abhängt. [142] Der Einsatz von PBAT als Blendpartner von PLA wurde von Pilla et al. [141] in der Schaumextrusion untersucht. Es wurde gezeigt, dass die Volumenexpansionsrate durch PBAT beeinflusst wird. Trotz einiger Untersuchungen von PLA-Blends, sind die Einflüsse eines Blendpartners auf die Schaumherstellung nicht umfänglich beschrieben. In einem Übersichts-

artikel zu PLA-Blends wird ersichtlich, dass die Verarbeitung zu Schaumstoffen bisher nicht ausführlich untersucht wurde. [139]

#### *Zusammenfassung des Abschnittes*

Die Eigenschaften von Polylactiden hängen sehr von dem Verhältnis der Isomere ab. Ein hoher Anteil an D-Lactid führt zu amorphem PLA. Des Weiteren ist PLA anfällig gegenüber hydrolytischem Abbau und weist üblicherweise eine geringe Viskosität auf. Hinsichtlich der Schaumherstellung sind die Schmelzefestigkeit sowie das langsame Kristallisationsverhalten hinderlich. Die Zugabe von chemischen Modifikatoren [52, 138, 145–148] oder das Blenden mit anderen Polymeren [148–152] kann zur Verbesserung der Eigenschaften und der Schaumverarbeitung führen.

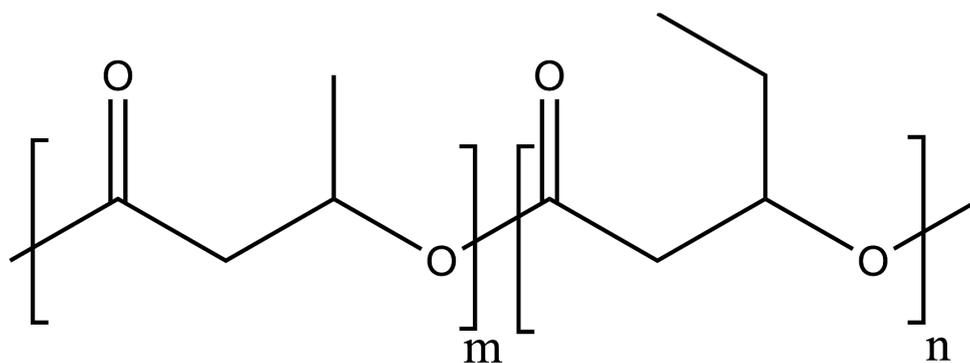
### **3.4.2 Poly(hydroxybutyrat-co-hydroxyvalerat) (PHBV)**

Poly(hydroxybutyrat-co-hydroxyvalerat) (PHBV) gehört zu den Polyhydroxyalkanoaten (PHA), die eine vielversprechende Alternative zu erdölbasierten Kunststoffen darstellen. Im Gegensatz zu anderen Biokunststoffen, deren Monomere über eine Fermentation hergestellt und anschließend polymerisiert werden, können PHA über eine direkte Biosynthese in Bakterien produziert werden. Nach Stärke, Celluloseestern und Polylactid stellen PHA die derzeit viertgrößte Gruppe biobasierter Kunststoffe dar. Insgesamt sind über 150 verschiedene PHA bekannt. In den letzten Jahrzehnten haben sich viele Forschungsgruppen und Unternehmen mit der Herstellung von PHA auseinandergesetzt. [151] Nach wie vor sind jedoch nur wenige Produkte kommerziell erhältlich.

#### *Eigenschaften von Polyhydroxyalkanoaten*

Der häufigste Vertreter der PHA ist das Polyhydroxybutyrat (PHB), mit einer kurzen Methylgruppe als Seitenkette, sowie Polyhydroxyvalerat (PHV). PHB ist allerdings hochkristallin und sehr spröde. Durch den Einbau von längeren Valeratgruppen in die Polymerkette sinken die Kristallinität und der Schmelzbereich, wohingegen sich die Duktilität erhöht. Kommerziell erhältlich sind PHB sowie das Copolymer aus PHB und PHV, Polyhydroxybutyrat-co-hydroxyvalerat (PHBV). Die verschiedenen Vertreter der Untergruppe PHBV unterscheiden sich durch die Länge der Seitenkette (Abbildung 3.9), die großen Einfluss auf die Eigenschaften des jeweiligen

Polymers nimmt. Je höher der PHV-Gehalt, desto geringer der Schmelzpunkt und desto zäher das PHBV. [153] Das Viskositätsniveau von PHBV liegt je nach Literatur im Bereich von 1200 Pa·s [154] bis 1300 Pa·s [155] bei Temperaturen von 180 °C. Allen PHBV gemein ist jedoch, dass sie im Vergleich zu anderen Biopolymeren gute Barriereigenschaften, insbesondere auch gegenüber Wasserdampf, besitzen. Gleichzeitig sind sie beständig gegenüber vielen Chemikalien und UV-Strahlung. Alle Vertreter dieser Polymerfamilie sind zudem biokompatibel. Im Gegensatz zu vielen anderen Biopolymeren sind diese auch in Umgebungsbedingungen mit geringer Bakterienaktivität (wie z. B. Meerwasser) biologisch abbaubar. [156] Problematisch bei der Verarbeitung von PHBV ist jedoch die Anfälligkeit gegenüber thermischem Abbau. [157] Viele Arbeiten, den Abbau betreffend, führen eine nichtradikalische zufällige Kettenspaltungsreaktion, die sogenannte cis-Eliminierung, als Hauptgrund auf. [158]



**Abbildung 3.9** – Strukturformel von PHBV

#### *Schaumherstellung von Polyhydroxyalkanoaten*

Obwohl bereits relativ früh poröse Strukturen aus PHBV hergestellt wurden (im Jahr 1999), gibt es bis heute wenige Arbeiten dazu [159]. So befasst sich eine Arbeit mit der Zugabe von Wasser in einen Doppelschneckenextruder und dem anschließenden Aufschäumen von PHBV-Blends [154]. Bereits 2014 wurde in einer Machbarkeitsstudie PHBV mit überkritischem CO<sub>2</sub> mittels Schaumextrusion verarbeitet. Hierbei wurde der Einfluss der Temperatur an der Düse untersucht, wobei eine Porosität von 70 % (Dichte von 30 %) erreicht wurde. Die erzielten Schäume weisen allerdings noch grobzelluläre Strukturen auf. Eine weitere Arbeit, die sich mit dem Extrusionsschäumen von PHBV beschäftigt, untersuchte den Einfluss von Organoclay als Prozesshilfsmittel. Es konnte gezeigt werden, dass mit dem Einsatz von Organoclay, bei einem Treibmittelgehalt (CO<sub>2</sub>) von 3,5 %, die Zellstruktur verbessert werden konnte. Allerdings weisen

diese immer noch eine sehr unregelmäßige Struktur auf. Die höchste erzielte Porosität unter Einsatz des Organoclays lag bei ca. 60 % [154].

In [160] wurde gezeigt, dass sich PHBV nur in einem engen Temperaturbereich schäumen lässt. Hierbei wurde mittels Autoklaven der Einfluss der Prozessbedingungen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass in einem Prozess, mit einem unvollständigen Aufschmelzen, die Schaumstruktur verbessert werden konnte (homogenere, feiner verteilte Zellen). Dies wurde mit der erhöhten „Schmelzefestigkeit“ durch die noch vorliegenden Kristallite begründet. Allerdings konnte hier keine Dichte unter  $300 \text{ kg/m}^3$  erzielt werden.

**Tabelle 3.2** – Übersicht der Publikationen zu PHBV basierten Schaumstoffen

Prozess	Jahr	Erzielte Dichte $\text{kg/m}^3$	Quelle
Lösungsmittelverdampfung	1999	34	[159]
Gefriertrocknung	2012	220	[161]
Extrusion	2014	630	[97]
Extrusion	2014	680	[154]
Autoklav	2020	314	[160]

Eine Übersicht zur Literatur von PHBV-Schäumen ist in der Tabelle 3.2 dargestellt. Es zeigt sich, dass die bewährten kontinuierlichen Methoden zur Schaumherstellung zu hohen Dichten führen (Vergleichswerte: XPS, EPS und EPP  $< 50 \text{ g/L}$ ). Des Weiteren zeigt die Literatur, dass das Schäumen von PHBV zu unregelmäßigen Zellstrukturen führt und der Zusammenhang zwischen Materialcharakteristika und den resultierenden Schaumeigenschaften nicht vollständig verstanden ist. Es kann angenommen werden, dass die viskoelastischen Eigenschaften (niedriges Viskositätsniveau und gleichzeitig geringe Dehnfähigkeit im kristallisierten Zustand) gepaart mit der schnellen Kristallisation ausschlaggebend für die unregelmäßige Schaumbildung sind.

### 3.4.3 PLA/PHBV-Blends

#### *Eigenschaften von PLA/PHBV-Blends*

Zu Blends auf Basis von PLA und PHBV sind nur wenige Studien durchgeführt worden. Nanda et al. [153] zeigten, dass die Zugfestigkeit und der Zugmodul von PHBV durch die Zugabe von PLA erhöht werden konnten. Die hier untersuchten Blendverhältnisse liegen zwischen 30 und 50 M.-% PLA. Die Blends waren nicht-mischbar und die Kristallisation von PHBV wurde durch

PLA reduziert [153], wohingegen in [152] gezeigt wurde, dass durch PHBV die Kristallisation von PLA beschleunigen konnte. In einer anderen Arbeit wurde anhand  $T_g$ -Bestimmung durch DMA gezeigt, dass das verwendete PLA und PHBV mischbar sind. Außerdem kann die Kombination von PLA und PHBV die Zugfestigkeit und den Zugmodul bis ca. 50 M.-% PHBV im Vergleich zum reinen PLA und PHBV verbessern. [162] Zudem wurden die dynamisch mechanischen Eigenschaften von PLA/PHBV-Nanocompositen untersucht. Hier wurde gezeigt, dass den Modul durch das Blenden erhöht werden konnte. Außerdem veränderten sich die  $T_g$  beider Polymere, was auf eine Mischbarkeit hindeutet. [163] Es zeigt sich in der Literatur, dass die Mischbarkeit von PLA mit PHBV nicht pauschalisiert werden kann und von den verwendeten Typen abhängig ist. Eine Untersuchung, wovon die Mischbarkeit abhängt, wurde noch nicht durchgeführt. Zu PLA/PHB Blends gibt es deutlich mehr Untersuchungen [164]. Bei diesen Blends wurde gezeigt, dass die Mischbarkeit stark vom Molekulargewicht abhängig ist. Ein Blend aus niedermolekularem PLA ist mit hochmolekularem PHB mischbar, wohingegen hochmolekulares PLA nicht mit niedermolekularem PHB mischbar ist. [165]

#### *Schaumherstellung von PLA/PHBV-Blends*

Zum Schäumen von PLA/PHBV-Blends sind bisher nur wenig Arbeiten veröffentlicht. In einer Studie wurde gezeigt, dass PHBV die Wärmeformbeständigkeit von PLA erhöht und die Schaummorphologie verbessert [129]. Richards et al. [166] untersuchten das Aufschäumverhalten von PLA, PHBV und Mischungen aus PLA und PHBV. Die Materialien wurden zunächst mit  $\text{CO}_2$  beladen und anschließend durch Eintauchen in ein temperiertes Wasserbad aufgeschäumt. In dieser Arbeit lagen die PLA- PHBV-Blends als nicht mischbares System vor. Der PHBV-Gehalt wurde in 25 %-Schritten von 0 bis 100 % variiert. Es hat sich gezeigt, dass die Zugabe von PHBV zu PLA zu einer höheren Dichte führt, aber die Zellgröße, aufgrund der hohen Kristallinität der PHBV-Phase, reduziert wird. Bei einem PHBV-Gehalt von über 50 % konnte kein Schaum hergestellt werden. Die Schäumtemperatur ist bei dieser Studie jedoch auf 95 °C, deutlich unter dem Schmelzbereich von PHBV, begrenzt. Eine andere Untersuchung [167] befasste sich mit dem Schaumspritzgießen von PLA/PHBV-Mischungen. Hier wurde der PHBV-Gehalt zwischen 15 %, 30 % und 45 % variiert und es zeigte sich, dass es bis zu einem PHBV-Gehalt von 30 % mischbar ist. Infolgedessen wurde die Kristallisationskinetik verbessert und durch die Zugabe von PHBV konnten niedrigere Zellgrößen bei höheren Zelldichten erreicht werden. Die Dichte der erzielten Proben wurde hierbei nicht angegeben.

### *Zusammenfassung des Abschnittes*

Es sind bisher wenige Untersuchungen zu Blends von PLA mit PHBV und deren Verarbeitungsverhalten durchgeführt worden. Allerdings wurde bisher gezeigt, dass die Zugeigenschaften bei Kompaktmaterialien sowie die Wärmeformbeständigkeit erhöht werden konnten. Außerdem wird durch die Zugabe von PHBV das Schäumverhalten beeinflusst. Dies führt nach bisherigen Erkenntnissen zu geringeren Zellgrößen und Zelldichten, in einer Veröffentlichung auch zu höheren Dichten. Allerdings wurden die Untersuchungen nur im Schaumspritzguss und Autoklavverfahren durchgeführt.

## **3.5 Fazit zum Stand der Technik**

Bisher wurden viele Partikelschaumstoffe erforscht. Allerdings haben sich neben EPS und EPP keine weiteren etablieren können. Neben den Untersuchungen von Partikelschaumstoffen aus technischen Polymeren liegt ein Fokus der Forschung im Bereich nachhaltiger Partikelschäume. Hier wurden mehrere Partikelschäume auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen bereits in Patenten oder Publikationen beschrieben. Dennoch konnten sich bisher keine Partikelschaumstoffe auf nachwachsender Basis etablieren.

Unter den Herstellungsverfahren eignet sich die Extrusion von Partikelschäumen besonders, da mit der kontinuierlichen Herstellung ein finanziell attraktives Verfahren vorliegt. Außerdem können hierbei mit geringem Aufwand die Materialien durch Additive modifiziert werden. Aus wissenschaftlicher Sicht ist der Prozess jedoch nur in geringem Ausmaß untersucht und für die Herstellung von Biopolymeren nur in Patenten beschrieben.

Polylactid gilt aufgrund der Eigenschaften als potentieller Ersatz zu Polystyrol. Bei der Verarbeitung von Polylactid ist bekannt, dass eine Verbesserung der Schmelzeigenschaften und der Kristallisationsfähigkeit sich positiv auf die Schaumbildung auswirkt. Die Nutzung von epoxidhaltigen chemischen Modifikatoren ist in der Wissenschaft weit verbreitet, ist allerdings aus umwelttechnischen Aspekten (potentiell toxisch, Nachreaktionen, nicht untersuchte Abbaubarkeit) fragwürdig. Daher eignet sich der Einsatz eines Blendpartners, der, wie PLA, biobasiert und biologisch abbaubar ist. PHBV eignet sich hierbei gut, da gezeigt wurde, dass der Einsatz von PHBV die Kristallisation von PLA fördern kann und dies bekannterweise die Schaumbildung positiv beeinflusst. Des Weiteren wurde bereits gezeigt, dass die Wärmeformbeständigkeit durch

PHBV erhöht werden kann. Hinsichtlich der Schaumherstellung wurde zudem gezeigt, dass PHBV sich auch positiv auf die Morphologie (geringe Zellgröße, hohe Zelldichte) auswirken kann.

Aus wissenschaftlicher Sicht ist die Herstellung von Partikelschäumen mittels Schaumextrusion auf Basis von PLA bisher kaum untersucht. Auch die Herstellung von Partikelschäumen aus Blends wurden bisher kaum beschrieben. Durch eine systematische Studie auf Basis von PLA und PHBV können Prozess-Eigenschaftsbeziehungen abgeleitet werden, die das Verständnis zur Verarbeitung von Partikelschäumen auf Basis nachwachsender Rohstoffe erweitern. Hergestellte Korrelationen, wie der Einfluss des Blendverhältnisses auf die rheologischen Eigenschaften und den Verarbeitungsprozess, können zudem auf weitere zukünftige Blendsysteme übertragen werden.



## 4 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

In dieser Arbeit soll ein Beitrag zum Verständnis des Schäumverhaltens von PLA und PLA/PHBV-Blends geleistet werden. Hierbei sollen die Eigenschaften der Grundmaterialien mit dem Prozess und den Produkteigenschaften korreliert und der Literatur gegenübergestellt werden. Daraus resultiert das Kernziel der vorliegenden Arbeit:

### **Aufklärung des Partikelschäumverhaltens von Polylactid (PLA) und Poly(lactid-co-hydroxybutyrat)-Blends in Abhängigkeit von den Prozesseigenschaften und der Materialzusammensetzung**

Die Eigenschaften eines Blends hängen von dem Mischungsverhältnis ab. Um eine Korrelation zwischen den Materialeigenschaften, den Prozessgrößen und den Eigenschaften der Schaumstoffe herzustellen, müssen die Eigenschaften ausführlich analysiert werden. Daraus folgt das erste Teilziel:

**Teilziel 1:** Aufstellung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von PLA/PHBV-Blends in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis.

Die Blends werden compoundingiert und anschließend analysiert. Es sollen vor allem die morphologischen, rheologischen und thermischen Eigenschaften untersucht werden, da diese maßgeblich die Prozessführung und das Schäumverhalten beeinflussen. Es sollen folgende Hypothesen geprüft werden.

#### Hypothese 1.1:

Die beiden eingesetzten Polymere sind nicht-mischbar und bilden eine heterogene Blendstruktur aus. Mit der Erhöhung des PHBV-Gehaltes wird eine Zunahme der Dropletgröße erwartet.

#### Hypothese 1.2:

Durch das Blenden von PLA mit PHBV kann das Kristallisationsverhalten kontrolliert werden. Es wird angenommen, dass die Zugabe von PHBV die Kristallisation der PLA-Phase fördert. Durch die Kristallisation beider Phasen werden zwei Schmelzbereiche erzeugt.

**Teilziel 2:** Aufstellen von Prozess-Eigenschaftsbeziehungen bei der Herstellung von PLA- und PLA/PHBV-Schaumpartikel mittels Schaumextrusion

Zur Aufklärung des Einflusses von PHBV auf die Schaumextrusion von PLA wird zunächst das Prozessfenster von PLA untersucht. Auf Basis dieses Prozesses wird PHBV sukzessive hinzugegeben, um die Einflüsse auf den Prozess herauszuarbeiten. Die resultierenden Schaumpartikel werden hinsichtlich der relevanten Eigenschaften (z.B. thermische und morphologische Struktur) untersucht. Das Prozessverhalten sowie die Partikeleigenschaften werden anschließend mit den Materialeigenschaften korreliert. Abschließend sollen die resultierenden Schaumstoffe im Formteilautomat konsolidiert und das Verschweißverhalten bewertet werden.

Hypothese 2.1:

Die Eigenschaften des Schaumstoffes werden maßgeblich durch die Parameter bei der Herstellung bestimmt. Die Einstellungen in der UWG beeinflussen auch bei Biokunststoffen die Dichte, die Form und die Morphologie der Partikel.

Hypothese 2.2:

Die Eigenschaften des Schaumstoffes werden von der Zusammensetzung des Blends und dessen Grundeigenschaften bestimmt. Eine Erhöhung des PHBV-Anteils führt zu einer Reduktion der Dichte, da PHBV bei höheren Temperaturen kristallisiert und der Expansion entgegenwirkt. Zudem fungieren die Kristallite der PHBV-Phase als Nukleierungspunkte für Zellen und PLA-Kristallite, und reduzieren somit die Zellgröße, erhöhen die Zelldichte und führen zu einer erhöhten Gesamtenthalpie der PLA-Phase.

Hypothese 2.3:

Zum Verschweißen von Partikelschäumen aus PLA und PHBV eignet sich ebenfalls eine Doppelpeakstruktur. Die herzustellenden Partikeln weisen, in Abhängigkeit vom Mischverhältnis, unterschiedliche Verhältnisse an Schmelzenthalpien auf, die mit der Schweißgüte korreliert werden können.

Die Folgenden Untersuchungen und Parameterstudien dienen der Prüfung bzw. Widerlegung der oben genannten Hypothesen.

## 5 Materialien und Methoden

### 5.1 Materialien

Im Folgenden werden die verwendeten Materialien, deren Eigenschaften, die Konditionierung und die Verarbeitung beschrieben.

#### **Polylactid (PLA)**

Für die Untersuchungen wurde PLA 2003D (Natureworks, Minnetonka, USA) verwendet. Dieser Typ weist einen D-Lactid Anteil von 4,3 % auf. [95] Das Molekulargewicht beträgt 232 000 g/mol, das Material liegt amorph vor und weist eine Dichte von 1250 kg/m<sup>3</sup> auf. [95] Das PLA kann jedoch durch die Verarbeitung kristallisieren. Als Referenz zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades wurden 93 J/g herangezogen. [107, 168–171] Da PLA anfällig gegenüber Hydrolyse ist, wurde es vor jedem Prozessschritt über 16 h bei 60 °C getrocknet. [172] Dieser Polylactid-Typ wurde ausgewählt, da dieser eine vergleichsweise hohe Viskosität aufweist und sich dies positiv auf die Schaumherstellung auswirkt. [95]

#### **Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyvalerat) (PHBV)**

Es wurde PHBV (ENMAT TM Thermoplastic Resin Y100P, Tianan Biopolymer, Ningbo City, China,) mit einer Glasübergangstemperatur von ca. 0 °C und einem Schmelzbereich zwischen 170 und 176 °C verwendet. [173] Das Molekulargewicht liegt bei 240 000 g/mol. [174] Mit einer Dichte von 1250 kg/m<sup>3</sup> liegt diese im gleichen Bereich wie die des verwendeten PLA. [173] Das Verhältnis von PHB zum Valerat (V) liegt bei dem verwendeten Material bei 99:1 %. Zur Nukleierung ist dem PHBV zudem 1 M.-% Bornitrid und ein nicht näher beschriebenes Antioxidanzmittel mit 0,5 M.-% seitens des Herstellers zugegeben. Als Referenz zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades wurden 146 J/g herangezogen. [175–177] Zu Beginn jeder Versuchsreihe der Partikelschaumextrusion wird das PHBV mindestens über 16 h bei 40 °C unter Vakuum getrocknet, um hydrolytischen Abbau während des Prozesses zu minimieren. Die Blends wurden analog zu PHBV vor jeder Verarbeitung und Messung konditioniert. Tabelle 5.1 zeigt eine Übersicht der verwendeten Polymere.

**Tabelle 5.1** – Übersicht der verwendeten Materialien und Materialkombinationen

Bezeichnung	Anteil PLA in M.-%	Anteil PHBV in M.-%
PLA/PHBV 100/0	100	0
PLA/PHBV 90/10	90	10
PLA/PHBV 80/20	80	20
PLA/PHBV 70/30	70	30
PLA/PHBV 60/40	60	40
PLA/PHBV 0/100	0	100

## 5.2 Methoden

### 5.2.1 Verarbeitung

#### 5.2.1.1 Compoundierung

Alle Materialien werden zur Analyse mit einem gleichlaufenden Doppelschneckenextruder (Brabender, DSE 20/40, Duisburg, Deutschland) mit einem Schneckendurchmesser von 20 mm und einer Schneckenlänge von 600 mm ( $L/D=30$ ) zu Blends verarbeitet. Diese werden mit einer konstanten Drehzahl von 70 U/min, bei einem Durchsatz von 1,5 kg/h, hergestellt. Die Temperaturen während der Compoundierung werden auf 175 °C in den Heizzonen des Extruders und auf 185 °C an der Düse eingestellt. Es wurde eine Düse von 2,3 mm Durchmesser verwendet und der extrudierte Strang wurde in einem Wasserbad (Wassertemperatur 25°C) gekühlt und zu Granulaten mit einer Länge von ca. 5 mm verarbeitet.

#### 5.2.1.2 Partikelschaumherstellung

Eine Tandem-Extrusionslinie (Dr. Collin GmbH, Ebersberg, Deutschland) wird für die Herstellung der Schaumpartikel in dieser Arbeit verwendet. Der Aufbau gliedert sich in einen Doppelschneckenextruder ( $L/D=42$ ), mit einem Schneckendurchmesser von 25 mm, gefolgt von einem Einschneckenextruder ( $L/D=30$ ) mit einem Schneckendurchmesser von 45 mm. Die Schneckenkonfiguration ist in Abbildung A.6 dargestellt. Überkritisches CO<sub>2</sub> wird als Treibmittel über eine Gasdosierstation (Maximator DSD500/20/SS-Edelstahl, Maximator GmbH, Nordhausen, Deutschland) zugegeben. Es wurde ein Durchsatz von 6,5 kg/h bis 8 kg/h verwendet.

Während der Versuche wird maßgeblich das Temperaturprofil und damit die Druckverhältnisse variiert.

An die Extrusionseinheit ist eine Unterwassergranuliereinheit (LPU MAP 5, Gala Kunststoff- und Kautschukmaschinen GmbH, Xanten, Deutschland) gekoppelt. Die gasbeladene Schmelze wird in die UWG überführt, aufgeschäumt und durch einen rotierenden Messerkopf geschnitten. Eine Zeichnung der Anlage ist im Anhang unter A.3 aufgeführt. In diesem Abschnitt des Prozesses gibt es eine Vielzahl an Prozessparametern, die variiert werden können. Es werden die Wassertemperatur, die Messerdrehzahl, der Wasserdruck, die Düsengröße als auch die Düsentemperatur systematisch variiert. Der Wasserdruck wird durch ein Quetschventil eingestellt. Eine Übersicht der Parameter ist in Tabelle 5.2 dargestellt.

**Tabelle 5.2** – Übersicht der variierten Prozessparameter

Parameter	Einheit	Minimaler Wert	Maximaler Wert
CO <sub>2</sub> -Gehalt	%	0	6
Wassertemperatur	°C	35	55
Messerdrehzahl	U/min	2000	4500
Wasserdruck	bar	0	30
Düsen-setup (Durchmesser)	mm	2 x 1,4	1 x 2,8
Düsentemperatur	°C	160	190

### 5.2.1.3 Formteilherstellung

Der Formteilprozess zur Konsolidierung der Partikel mittels Wasserdampf, erfolgt bei dem Forschungsinstitut Neue Materialien Bayreuth GmbH (Bayreuth, Deutschland) und wird mit dem Formteilautomat TransTec 72/52 PP (Teubert Maschinenbau GmbH, Blumberg, Deutschland) durchgeführt. Der verwendete Druckbereich liegt zwischen 0,5 bar und 1,5 bar. Die Partikel wurden vor der Verarbeitung komprimiert, um dem Schrumpfen der Partikel entgegenzuwirken und eine hohe Kontaktfläche zu erzielen. Das Volumen des Formteils beträgt 60 mm x 60 mm x 30 mm und die Partikel wurden um 33 % und 66 % komprimiert. Dieses Vorgehen ähnelt dem Crackspaltfüllen, wie in Abbildung 5.1 dargestellt. Das drucklose Füllen wird meist bei EPS angewendet, da es während der Formteilherstellung noch expandiert und die Form ausfüllt. Die beiden anderen Verfahren, das Druckfüllverfahren und das Crackspaltfüllen, werden üblicherweise bei EPP angewendet, da dieses bei der Formteilherstellung nicht

expandiert. Die Partikel werden hier bereits bei dem Füllvorgang komprimiert, um die Kavität vollständig auszufüllen und Fehlstellen zu vermeiden.



**Abbildung 5.1** – Übersicht der Füllmethoden bei der Formteilherstellung © Neue Materialien Bayreuth GmbH

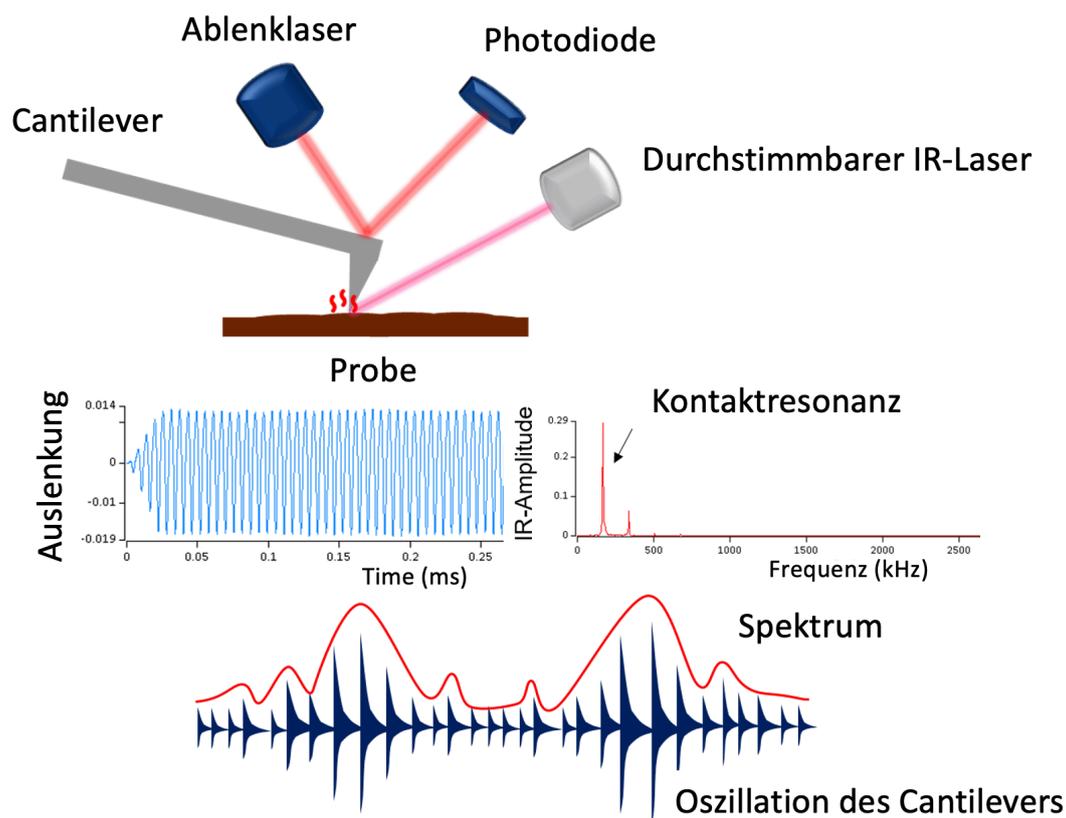
## 5.2.2 Analytische Methoden

In diesem Abschnitt werden die analytischen Methoden zur Untersuchung der Materialien und der Schaumstoffe beschrieben.

### 5.2.2.1 Untersuchung der Blendmorphologie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) ermöglicht die Messung von Oberflächen im nanoskaligen Bereich. Daraus können Informationen über Topografie und Morphologie von Polymeren gewonnen werden. Diese Methode wird seit vielen Jahren in der Oberflächen- und Polymerchemie eingesetzt, hat aber einen großen Nachteil: Eine eindeutige chemische Identifizierung von Materialien kann nicht erreicht werden.[178] Durch die Kombination von AFM mit IR-Spektroskopie kann dieser Nachteil kompensiert werden. Abbildung 5.2 zeigt den Aufbau und das Prinzip der AFM-IR-Technik.

Das Messprinzip basiert auf dem Abtasten der Probenoberfläche mit einer pyramidenförmigen nanoskaligen Spitze, dem so genannten Tip. Dieser befindet sich auf einem elastisch flexiblen Hebelarm, dem Cantilever. Zusammen bilden sie die Sonde, die die Probenoberfläche in verschiedenen Modi abtastet. Im Kontaktmodus kommt die Spitze in direktem Kontakt mit der Probe. Die Verschiebung der Spitze relativ zur Rauheit der Oberfläche wird als Topographie aufgezeichnet. Im Tapping-Modus schwingt der Cantilever in der Nähe seiner



**Abbildung 5.2** – Aufbau und Messprinzip einer AFM-IR Mikroskopie (Reprinted and adapted with permission from [179], Copyright 2023, American Chemical Society)

Resonanzfrequenz. Wie in Abbildung 5.2 dargestellt, wird ein gepulster Laser auf die Probe in der Nähe der Spitze des Cantilevers fokussiert. Die Abstimmung des Lasers mit variabler Wellenlänge auf eine Absorptionsbande der Probe führt zu einer Ausdehnung der Probe. Diese Ausdehnung verursacht eine Oszillation des Cantilevers, die proportional zur IR-Absorption ist. Aus der Amplitude dieser Schwingung kann ein IR-Spektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl abgeleitet werden. Zusätzlich zu den IR-Spektren liefert das AFM-IR Aufnahmen, das sogenannte chemische Mapping, mit dem die einzelnen Komponenten identifiziert werden können. [180–186]

Zur Charakterisierung der Blends (Kompaktmaterialien) werden Dünnschnitte mit einem Ultramikrotom Ultracut E (Leica, Wetzlar, Deutschland), mit einer durchschnittlichen Dicke von 100 nm, am Institut für Kunststofftechnik (IKT) in Stuttgart angefertigt. Die Phasenmorphologie wird mit einem AFM-IR-System im Tapping-Modus am Institut für Kunststofftechnik (IKT) in Stuttgart untersucht (Anasys nanoIR3 Hyperspectral AFM-IR System, Bruker, Billerica, Massachusetts, USA). Die Scans werden bei Wellenlängen von  $1760\text{ cm}^{-1}$  und  $1750\text{ cm}^{-1}$

durchgeführt. Aus den einzelnen Scans werden Verhältnis-Bilder erstellt. In dieser Arbeit wurden die einzelnen Scans ins Verhältnis gesetzt und die Höhenbilder der einzelnen Messungen subtrahiert. Zusätzlich werden einzelne Spektren lokal aufgenommen. Die erzeugten Bilder werden anschließend mit der Software Analysis Studio (Anasys Instruments, Santa Barbara, Kalifornien, USA) ausgewertet. Geschäumte Proben konnten nicht mit dem AFM-IR untersucht werden, da aus den geschäumten Proben keine Dünnschnitte hergestellt werden konnten.

Die AFM-IR Aufnahmen zeigen die Blendstruktur auf, die im Folgenden hinsichtlich der Größe und Form analysiert werden. Die Blendstruktur beeinflusst die thermischen und rheologischen Eigenschaften und damit die Verarbeitung. Die Struktur wird daher herangezogen, um das Materialverhalten zu beschreiben.

### 5.2.2.2 Bestimmung des Sorptionsverhalten

Zur Einordnung der Affinität der Polymere gegenüber dem Treibmittel wird das Sorptionsverhalten bestimmt. Für die Absorption von CO<sub>2</sub> (dem verwendeten Treibmittel) wird ein Laborautoklav (HR-700, Berghof Products + Instruments GmbH, Eningen unter Achalm, Germany) verwendet. Die verwendeten Materialien wurden vor den Versuchen in eine definierte Form (55 mm x 18 mm x 0,6 mm) heißgepresst. Das Heißpressen erfolgt bei 200 °C für sechs Minuten mit anschließender Kühlung in einer Kühlpresse für weitere sechs Minuten. Das Kühlen ist notwendig, um eine reproduzierbare Prüfkörpervorbereitung zu gewährleisten. Die Prüfkörper werden in dem Laborautoklaven bei 23 °C und 50 bar ausgelagert. Die Massenzunahme durch die Absorption von CO<sub>2</sub> wird über eine Analysewaage (Mettler Toledo) bestimmt und daraus die Löslichkeit und die Diffusionsgeschwindigkeit berechnet. Die Löslichkeit ergibt sich hierbei aus der maximalen Massenzunahme. Hier ist darauf hinzuweisen, dass zwischen der Messung der Massenzunahme und dem Druckablass eine Zeitspanne von ca. 20 Sekunden liegt. Daher stellen die Messwerte nur eine Annäherung dar. Die Massenzunahme wird über Gleichung 5.1 beschrieben. Der Diffusionskoeffizient kann mittels Gleichung 5.2 bestimmt werden. [187]

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{D^{1/2}}{l} t^{1/2} \quad (5.1)$$

$$D = \frac{\pi}{4} S^2 l^2 \quad (5.2)$$

Hierbei repräsentiert  $M_t$  die Masse zum Zeitpunkt  $t$ ,  $M_{eq}$  die Masse im Gleichgewicht,  $t$  die Zeit,  $D$  den Diffusionskoeffizienten.  $S$  entspricht der Steigung  $\frac{M_t}{M_{eq}}$  über  $t^{1/2}$  und  $l$  der Dicke des Prüfkörpers. Durch die Gegenüberstellung der Diffusionsgeschwindigkeiten und der Löslichkeit können die Ergebnisse in der Schaumherstellung bewertet werden.

### 5.2.2.3 Thermische Analyse

Zur Bestimmung der Schmelzenthalpien, der Schmelzbereiche und der Kristallisation werden die Materialien mittels DSC (Mettler Toledo DSC 1, Mettler Toledo, Greifensee, Schweiz) untersucht und mit der Software STARe ausgewertet. Bei den ungeschäumten Materialien werden  $10 \pm 1$  mg Probengewicht verwendet. Die Materialien werden mit einer Heizrate von 10 K/min von  $-30$  °C bis 200 °C aufgeheizt, auf  $-30$  °C abgekühlt und erneut aufgeheizt. Nach jeder Heiz- und Kühlphase werden die Proben isotherm für drei min stabilisiert. Durch diesen Heizzyklus wird die thermische Vorgeschichte eliminiert und ein Vergleich der Materialeigenschaften ermöglicht. Bei allen Messungen wird  $N_2$  mit einer Flussrate von 20 ml/min als Spülgas verwendet. Die geschäumten Materialien werden je nach Dichte mit einem Probengewicht von 2 mg – 6 mg untersucht. Hierbei wird ein Heizzyklus von 0 °C bis 200 °C durchgeführt, da vor allem die thermische Vorgeschichte analysiert werden soll. Zur Untersuchung des Kristallisationsverhaltens der verwendeten Materialien werden diese auf 200 °C aufgeheizt und anschließend mit 5 K/min gekühlt. Die Kühlrate wird so gewählt, dass diese sowohl im Rheometer als auch im POM realisierbar ist und eine Gegenüberstellung möglich ist.

Das Kristallisationsverhalten ist bei der Schaumherstellung wichtig, da dies zur Stabilisierung beiträgt. Die Ergebnisse werden zur Interpretation der Partikelschaumherstellung herangezogen.

### 5.2.2.4 Rheologische Analyse

Die frequenzabhängigen rheologischen Kenngrößen (z.B. Viskosität, Speichermodul) werden mit einem deformationsgesteuerten Rotationsrheometer RDA III (TA Instruments, New Castle, DE, USA) mit Platte-Platte-Geometrie unter Stickstoffatmosphäre analysiert. Der Durchmesser der Proben beträgt 25 mm bei einer Höhe von 1 mm und wird isotherm bei 180 °C untersucht. Es werden die komplexe Viskosität  $\eta^*$ , der Speichermodul  $G'$ , der Verlustmodul  $G''$  und der Verlustmodul  $\tan \delta$  der Materialien mittels oszillatorischen Messungen bestimmt. Vor der Messung des

frequenzabhängigen viskoelastischen Verhaltens wurde die nötige Auslenkung (strain) durch Strain-Sweep-Experimente ermittelt. Die Frequenzsweeps werden mit einer Auslenkung von 10 % zwischen 500 und 1 rad/s mit abfallender Frequenz durchgeführt. Vor der Durchführung der Messungen wurden die Proben analog zu den Prüfkörpern der Sorptionsmessungen heißgepresst. Als Geometrie wurden Plättchen mit einem Durchmesser von 25 mm bei einer Höhe von 1,25 mm hergestellt. Um hydrolytischen Abbau während der Experimente zu minimieren, wurden die Proben vor den Messungen bei 40 °C unter Vakuum über 16 h getrocknet.

Die rheologischen Kenngrößen werden auf Basis des nötigen Drehmoments berechnet. Hierzu werden die Auslenkung und die Frequenz vorgegeben und das Drehmoment gemessen. Die Scherspannung  $\tau$  und die mittlere Scherspannung  $\tau_m$  bestimmen sich über folgende Gleichung.

$$\tau(R) = \frac{(2M)}{\pi R^3} \quad (5.3)$$

$$\tau_m = (2/3)\tau(R) \quad (5.4)$$

M repräsentiert das benötigte Drehmoment und R den Radius des Messaufbaus. Zur Bestimmung der Viskosität wird noch die Randscherrate  $\dot{\gamma}(R)$  und die mittlere Scherrate  $\dot{\gamma}_m$ , unter Berücksichtigung der Spalthöhe  $H$  und der Drehzahl  $n$ , berechnet.

$$\dot{\gamma}(R) = \frac{(2\pi nR)}{60H} \quad (5.5)$$

$$\dot{\gamma}_m = (2/3)\dot{\gamma}(R) \quad (5.6)$$

Die Viskosität  $\eta$  wird schlussendlich aus dem Quotienten der mittleren Scherspannung und der mittleren Scherrate bestimmt.

$$\eta = \tau_m / \dot{\gamma}_m \quad (5.7)$$

Da die Messungen in Oszillation durchgeführt werden, variiert die Auslenkung  $\gamma$  sinusförmig mit der Zeit  $t$ . Daraus können der Speicher- ( $G'$ ) und Verlustmodul ( $G''$ ) sowie der Verlustfaktor  $\tan \delta$  bestimmt werden.

$$G' = (\tau_A / \gamma_A) \cos(\gamma) \quad (5.8)$$

$$G'' = (\tau_A / \gamma_A) \sin(\gamma) \quad (5.9)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (5.10)$$

### 5.2.2.5 Dynamisch mechanische Analyse

Um das Verhalten der Polymere während des Erstarrens aus der Schmelze zu bestimmen, werden die Polymere einer Zugbelastung bei variierender Temperatur ausgesetzt. Die Messung wurde mit einer GABO Eplexor 500N (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) durchgeführt. Für die Untersuchung wird eine Messdose von 150 N verwendet. Der Versuch wird über eine Temperatur von  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Heizrate von  $3\text{ K/min}$  durchgeführt. Die statische Dehnung wird auf  $0,7\%$  und die dynamische Dehnung auf  $0,3\%$  festgelegt. Die gewählte Frequenz beträgt  $1\text{ Hz}$ .

### 5.2.2.6 Bestimmung der Wärmeausdehnung

Eine TMA Q400 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) wird verwendet, um die Ausdehnung der Schaumpartikel unter Temperatureinfluss von  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei einer Heizrate von  $1\text{ K/min}$  zu bestimmen. Die Messung wird kraftgeregelt bei  $0,005\text{ N}$  unter  $\text{N}_2$  Atmosphäre durchgeführt. Die Längenänderung wird aufgezeichnet und anschließend auf den Partikeldurchmesser normalisiert. Mit diesen Ergebnissen soll die Schwindung durch Temperaturerhöhung bestimmt werden und mit der Verarbeitbarkeit während des Formteilprozesses korreliert werden.

### 5.2.2.7 Untersuchung der Schaumstoffe

#### Bestimmung der Dichte

Zur Bestimmung der Dichte der Partikelschaumstoffe wird eine Dichtewaage (Mettler Toledo, Greifensee, Schweiz) verwendet. Die Dichte  $\rho_1$  wird über das Prinzip nach Archimedes bestimmt, bei der das Gewicht der Proben  $A_\rho$  mit dem Auftrieb  $P_\rho$  in Korrelation gesetzt wird. Zudem wird der temperaturabhängige Korrekturfaktor des Wassers  $\rho_0$  berücksichtigt. Der Zusammenhang ist in Gleichung 5.11 mathematisch beschrieben.

$$\rho_1 = \frac{A_\rho}{P_\rho} \rho_0 \quad (5.11)$$

#### Bestimmung der Offenzelligkeit

Die Offenzelligkeit der Partikel wird mit einem Gaspyknometer (Ultrafoam 1000 Model UPY-15F, Quantachrome Instruments) bestimmt. Die Messung wird gemäß ASTM D-2856 durchge-

führt und vor jeder Messreihe mit einer Stahlkugel (spezifische Masse und Dichte) kalibriert. Zur Durchführung der Messung wurde die Messzelle zu 70 – 90 % mit Partikeln gefüllt und unter Stickstoffatmosphäre geprüft. Die Offenzelligkeit wird dann nach Gleichung 5.12 bestimmt.

$$V_{\text{offen}} = \left(1 - \frac{V_{\text{geschlossen}}}{V_{\text{geometrisch}}}\right) * 100 \quad (5.12)$$

$V_{\text{offen}}$  repräsentiert den Anteil der Offenzelligkeit,  $V_{\text{geschlossen}}$  den Anteil der nicht zugänglichen Zellen und  $V_{\text{geometrisch}}$  das geometrische Volumen.

### Analyse der Zellstruktur

REM-Aufnahmen werden an einem JSM-6510 (JOEL, Akishima, Japan) mit einer Feldemissionskathode bei einer Beschleunigungsspannung von 1,5 kV durchgeführt. Die Erzeugung der Aufnahmen erfolgt mit einem Sekundärelektronendetektor. Nach Fixierung der geschnittenen Partikel auf einem Probenhalter wird, mittels einem Cressington Sputter Coater 108 auto, eine Goldschicht aufgetragen. Die Partikel werden über 60 Sekunden bei einer Stromstärke von 30 mA besputtert, sodass eine Schichtdicke von ca. 1,3 nm aufgetragen wird. Die Zellauswertung erfolgt mit der Software ImageJ.

Mindestens 150 Zellen der Partikel werden jeweils zweimal, an der längsten Achse und senkrecht dazu, vermessen. Die Fläche  $A$  der ausgewerteten Zellen wird ermittelt, um die Zelldichte  $N_f$  wie folgt zu bestimmen:

$$N_f = \left(\frac{N_0}{A}\right)^{3/2} \quad (5.13)$$

$N_f$  steht hierbei für die Zelldichte,  $N_0$  für die Anzahl der Zellen und  $A$  für gemessene Fläche, bezogen auf das kompakte Polymer. Mit Hilfe der Zelldichte können Schaumstoffe gleicher Dichte miteinander verglichen werden. Im Falle von unterschiedlichen Dichten müssen die Nukleierungsdichten bestimmt werden. Hier werden die Nuklei pro Masseneinheit bestimmt, wodurch die nukleierende Wirkung im Prozess analysiert werden kann. Die Nukleierungsdichte  $N_N$  kann durch Verrechnung der Zelldichte mit dem Volumenexpansionsverhältnis  $\frac{\rho_{\text{Kompaktmaterial}}}{\rho_{\text{Schaum}}}$  gemäß Gleichung 5.14 berechnet werden: [188]

$$N_N = \left(\frac{N_0}{A}\right)^{3/2} \frac{\rho_{\text{Kompaktmaterial}}}{\rho_{\text{Schaum}}} \quad (5.14)$$

### Partikelgrößenanalyse

Die Charakterisierung der geometrischen Eigenschaften der Schaumpartikel erfolgt über eine Partikelgrößenanalyse (CAMSIZER XT, RETSCH, Haan, Deutschland). Es werden mindestens 10.000 Partikel analysiert, um aussagekräftige Daten zu generieren. Die Größenklassen werden linear zwischen 0 und 12 mm in diskreten Größen von 0,1 mm gewählt und  $X_{\text{cmin}}$  bestimmt. Dies ist die geringste Sehne aller gemessenen Sehnen durch den Schwerpunkt der Projektionsfläche und wird oft bei der Siebanalyse verwendet. [189] Darüber hinaus wird die Sphärizität der Partikel betrachtet. Diese wird über folgende Gleichung bestimmt:

$$S = \frac{4\pi A}{U^2} \quad (5.15)$$

A repräsentiert die Fläche und U dem Umfang des projizierten Partikels.



## 6 Ergebnisse und Diskussion

Durch Korrelation der Eigenschaften mit der Materialzusammensetzung können Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Blendsysteme abgeleitet werden. Nach der Analyse der Materialien wird das Verarbeitungsverhalten von PLA und anschließend von PLA/PHBV-Blends auf einer Extrusionsanlage mit gekoppelter UWG untersucht. Abschließend werden die Schaumpartikel charakterisiert und die Verarbeitbarkeit in einem konventionellen Formteilautomaten geprüft.

### 6.1 Analyse der verwendeten Materialien

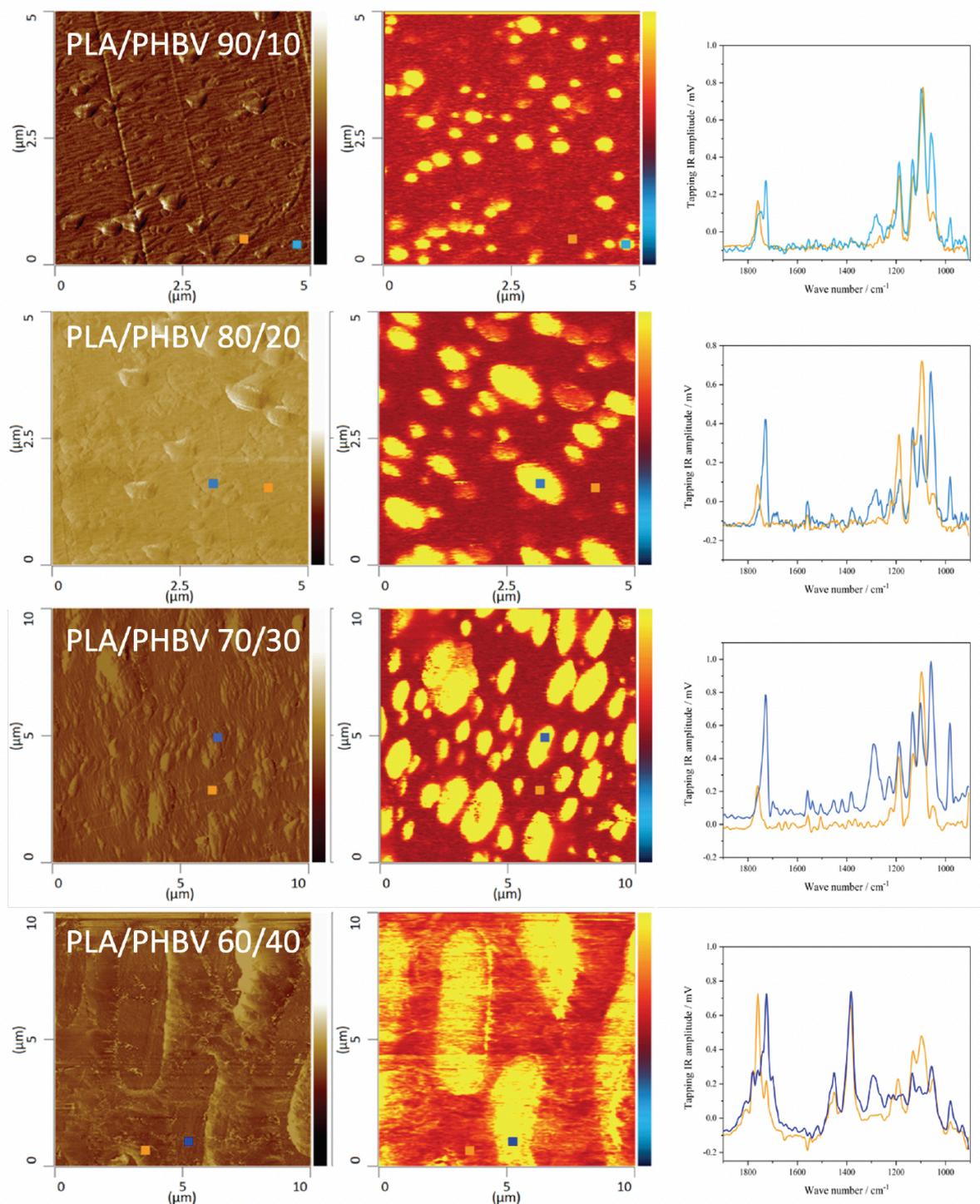
Die hergestellten Compounds werden zunächst hinsichtlich der Mischbarkeit untersucht, da nahezu alle Eigenschaften von der Blendstruktur beeinflusst werden. Im Anschluss folgen die Analysen und die Auswertung der thermischen und rheologischen Eigenschaften. Abschließend werden die Sorptionseigenschaften der ungeschäumten Materialien bestimmt.

#### 6.1.1 Untersuchung der Mischbarkeit und Blendstruktur

Die Mischbarkeit wurde mittels AFM-IR an ungeschäumten Proben bestimmt. Abbildung 6.1 zeigt AFM-Messungen der untersuchten Proben. Diese sind für die Mischungsverhältnisse (PLA/PHBV) 90/10, 80/20, 70/30 und 60/40 von oben nach unten dargestellt. Links ist jeweils das Höhenbild, in der Mitte die Materialzusammensetzung (Phasenbild) und rechts die IR-Spektren dargestellt. Die IR-Spektren korrespondieren mit den Markierungen in den Höhen- und Phasenbildern.

Das Höhenbild wird durch die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und der Spitze des Cantilevers bestimmt. Das Höhenbild gibt Auskunft über die Topologie, jedoch nicht über die Zusammensetzung der untersuchten Struktur. Für die Zuordnung der Phasen wird die chemische Zusammensetzung mittels IR bestimmt. Um die Materialien zu unterscheiden, werden die charakteristischen Wellenzahlen von PLA ( $1760\text{ cm}^{-1}$ ) und PHBV ( $1750\text{ cm}^{-1}$ ) herangezogen. [186, 190–192] Auf Basis der IR-Aktivität wurde das Höhenbild in das Phasenbild überführt. Hierbei können sowohl die Struktur als auch die Stoffverteilung eindeutig zugeordnet werden. Die roten Bereiche sind dem PLA und die gelben dem PHBV zugeordnet. Unter

Betrachtung des Phasenbildes kann der Informationsgehalt aus dem Höhenbild komplementär erweitert werden.



**Abbildung 6.1** – Phasenbild, IR-Verhältnissbild und IR-Spektren aus AFM-Untersuchungen der hergestellten Blends (Reprinted with permission from [179], Copyright 2023, American Chemical Society)

Bei allen untersuchten Blends bilden sich zwei Phasen aus, was bedeutet, dass die verwendeten Polymere nicht-mischbar sind. Die oberste Reihe in Abbildung 6.1 zeigt den Blend mit einem Mischungsverhältnis von 90 % PLA zu 10 % PHBV. Hier kann durch die Betrachtung des Phasenbildes die Morphologie des Blends aufgezeigt werden. In diesen Aufnahmen liegt PHBV in Form kleiner Droplets in der Majoritätsphase PLA vor. Das Phasenbild der 80/20-Mischung zeigt mehrere Domänen, welche im Vergleich zum 90/10 Blend größer vorliegen. Generell werden die Tröpfchen mit zunehmendem PHBV-Anteil größer und ihre Form verändert sich von kugelförmigen zu ellipsoiden Tröpfchen. Diese Entwicklung setzt sich auch bei 30 und 40 M.-% PHBV fort. Die Größenverteilung der Tröpfchen ist in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Auf Basis der AFM-Aufnahmen wurden die Volumina und Grenzflächen der Domänen zur PLA-Phase approximiert. Aufgrund der Form der Domänen wurde zur Vereinfachung für die Blends mit 10 und 20 M.-% PHBV eine kugelförmige Form und bei höheren Anteilen eine pillenförmige Struktur angenommen. Die Gleichungen, die hierbei verwendet wurden, sind im Anhang unter C.1 bis C.4 beschrieben.

**Tabelle 6.1** – Gegenüberstellung der Domänen in Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung

Material	Oberfläche / Domäne $\mu\text{m}^2$	Volumen / Domäne $\mu\text{m}^3$	Grenzfläche $\mu\text{m}^2/\text{mm}^3$
90:10	0,15	0,01	2727
80:20	0,72	0,06	2510
70:30	8,17	1,78	1432
60:40	29,66	10,79	1096

Die durchschnittliche Domänengröße von PHBV erhöht sich mit steigendem PHBV-Anteil. So steigt das Volumen einer Domäne bei einem Anteil von 10 M.-% von  $0,01 \mu\text{m}^3$  bis zu  $10,79 \mu\text{m}^3$  bei 40 M.-%. Die Oberfläche als auch das Volumen der Domänen steigen mit der Erhöhung des PHBV-Gehalts, da es durch Zunahme der PHBV Phase verstärkt zur Koaleszenz der Domänen kommt. [51] Auf Basis der Mischungsverhältnisse und der Volumina der Domänen kann die absolute Grenzfläche der Domänen abgeschätzt werden. Die Berechnungen zeigen, dass die absolute Grenzfläche mit steigendem PHBV-Anteil abnimmt.

Aus den AFM-IR Messungen geht hervor, dass die Polymere nicht-mischbar vorliegen, da sich zwei Domänen ausbilden, die sich in ihrer IR-Aktivität den beiden Polymeren zuweisen

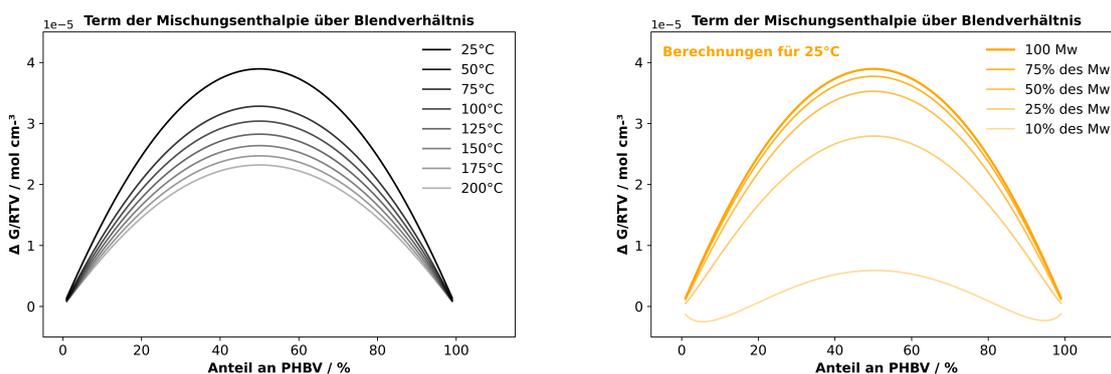
lassen. Die Mischbarkeit wurde zusätzlich durch den Mischungsterm  $\frac{\Delta G_m}{RTV}$  für verschiedene Temperaturen und Molekulargewichte modelliert. Hierzu wurde Gleichung 6.1 verwendet.

$$\frac{\Delta G_m}{RTV} = \left(\frac{\Phi_1}{V_1}\right) \ln \Phi_2 + \left(\frac{\Phi_2}{V_2}\right) \ln \Phi_1 + \left(\frac{\Phi_1 \Phi_2}{RT}\right) (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (6.1)$$

Aus Gleichung 6.1 zeigt sich, dass eine Erhöhung der Temperatur sowie eine Verringerung des Molekulargewichts die Mischbarkeit positiv beeinflussen. Je geringer der Mischungsterm, desto höher ist die Mischbarkeit des Systems. Zur Modellierung der Einflussgrößen wurden für den Wechselwirkungsparameter  $(\delta_1 - \delta_2)$  Werte aus der Literatur herangezogen, die im Mittel bei  $0,65 \text{ J}^{0,5} \text{ cm}^{-1,5}$  liegen. [174] Des Weiteren wurden die Molekulargewichte der verwendeten Materialien in das molare Volumen überführt und in die Gleichung eingesetzt. Diese Einflüsse wurden modelliert und in Abbildung 6.2 dargestellt.

**Tabelle 6.2** – Parameter zur Modellierung des Mischbarkeitsterms (Gleichung 6.1)

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Gaskonstante	R	8,314	J/molK
Temperatur	T	298,15	K
Molares Volumen PLA	$V_1$	185 600	$\text{dm}^3/\text{mol}$
Molares Volumen PHBV	$V_2$	192 200	$\text{dm}^3/\text{mol}$
Wechselwirkungsparameter	$(\delta_1 - \delta_2)$	0,65	$\text{J}^{0,5} \text{ cm}^{-1,5}$



**Abbildung 6.2** – Theoretische Darstellung der freien Mischungsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur bei den verwendeten Materialien und veränderten Molekulargewichten für beide Phasen

In Abbildung 6.2 ist links der Term der freien Mischungsenthalpie in Abhängigkeit von der Blendzusammensetzung und der Temperatur dargestellt. Hier wurden Temperaturen von Raumtemperatur bis  $200^\circ\text{C}$  modelliert, da bei der Verarbeitung  $200^\circ\text{C}$  nicht überschritten wurden.

Die ermittelten Werte für den Mischungsterm  $\frac{\Delta G_m}{RTV}$  bei Temperaturen von 25 °C bis 200 °C sind positiv, was auf ein nicht mischbares System hinweist. Des Weiteren wurde der Mischungsterm  $\frac{\Delta G_m}{RTV}$  für unterschiedliche Molekulargewichte modelliert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.2 rechts dargestellt. Hiermit kann abgeschätzt werden, ob ein Abbau während der Verarbeitung zur partiellen Mischbarkeit führen kann. Die modellierten Molekulargewichte leiten sich von den verwendeten Materialien ab. Das eingesetzte PLA weist ein  $M_w$  von 232 000 g/mol auf. Somit wurde für 75 % ein  $M_w$  von 174 000 g/mol für die Modellierung verwendet. Dies wurde analog für PHBV bei allen Kurven durchgeführt. Wie zu erwarten, sinkt der Term der freien Mischungsenthalpie mit sinkenden Molekulargewichten ab. Erst bei einem Molekulargewicht von 10 % der eingesetzten Materialien liegen negative Werte der Mischungsenthalpie vor. Da die Materialien bei Temperaturen von unter 200 °C verarbeitet werden, ist davon auszugehen, dass sich die eingesetzten Polymere während der Verarbeitung nicht mischen.

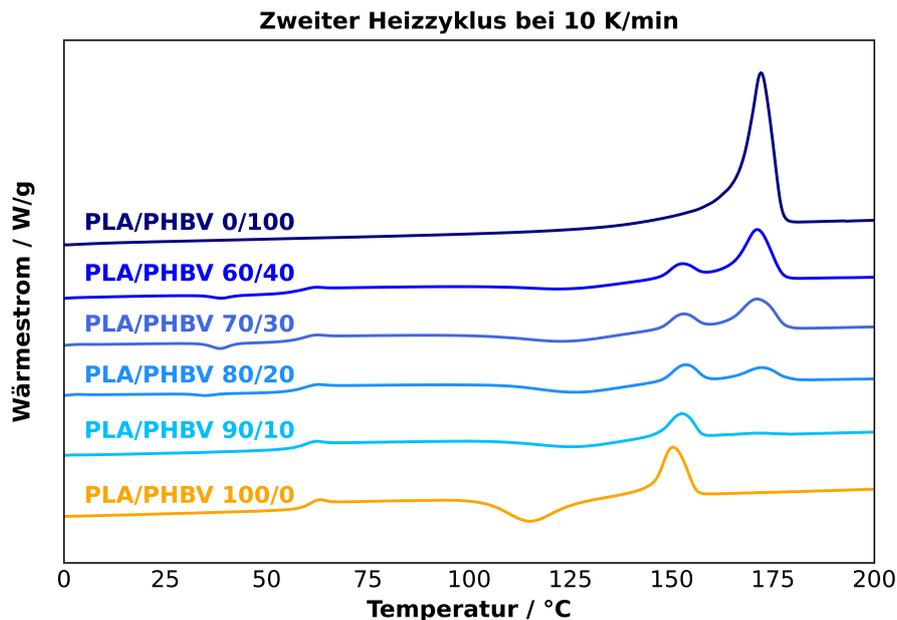
#### *Zusammenfassung des Abschnittes*

Die Ergebnisse der AFM-IR-Messungen zeigen, dass das Blendsystem nicht-mischbar vorliegt. Die Betrachtung wurde durch Modellierung des Terms der freien Gibb'schen Mischungsenthalpie bekräftigt. Des Weiteren wurde modellhaft gezeigt, dass sich die Blends auch bei höheren Temperaturen und molekularem Abbau nicht mischen. Daher wird im folgenden angenommen, dass die Polymere auch bei höheren Temperaturen zweiphasig und nicht-mischbar vorliegen. Damit wurde die Hypothese 1.1 geprüft und stimmt mit den Ergebnissen überein.

### **6.1.2 Aufklärung des Schmelzverhaltens**

Die thermischen Eigenschaften von Polymeren sind entscheidend für die Verarbeitung. Mittels DSC-Messungen kann das Schmelz- und Kristallisationsverhalten beurteilt werden. Für die Betrachtung der thermischen Eigenschaften wird die zweite Aufheizkurve herangezogen, um Verarbeitungseffekte auszuschließen und die Materialeigenschaften aufzuzeigen. Die DSC-Thermogramme für alle Reinmaterialien und Blends sind in Abbildung 6.3 dargestellt.

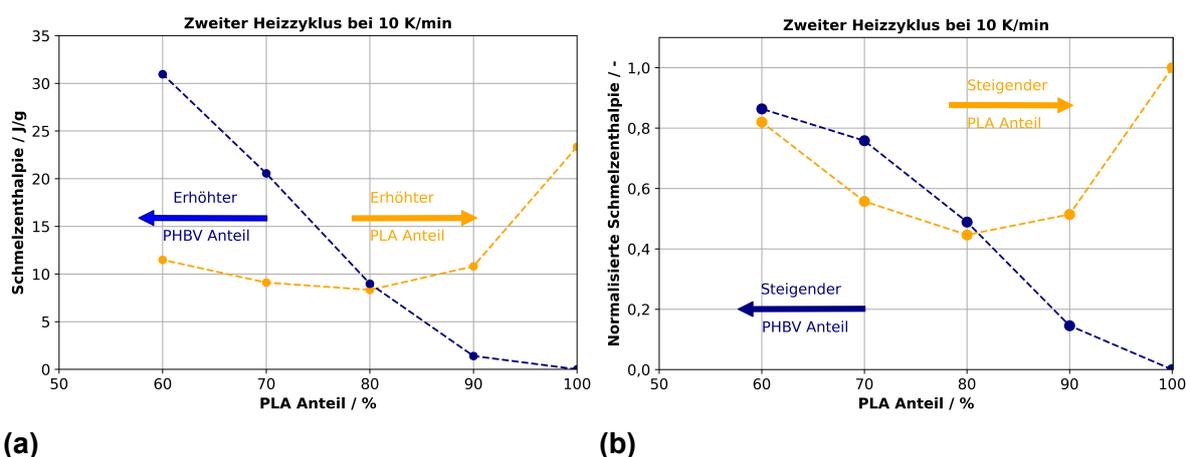
Das Diagramm zeigt die zweite Aufheizkurve bei einer Heizrate von 10 K/min. Bei einer Temperatur von 60 °C zeigt sich der Glasübergang von PLA, der unabhängig vom Blendverhältnis ist. Da der Glasübergang sich nicht ändert, deutet dies auf ein nicht-mischbares Blend hin und stimmt mit den Ergebnissen der AFM-IR Messungen überein. Die untere



**Abbildung 6.3** – Zweiter Heizzyklus von reinem PLA, PHBV und ihrer Mischungen von 10 M.-% PHBV bis 40 M.-% PHBV (Reprinted and adapted with permission from [179], Copyright 2023, American Chemical Society)

Kurve in Abbildung 6.3 zeigt reines PLA mit einem ausgeprägten Kaltkristallisationspeak bei  $T_{cc} = 115\text{ °C}$  und einer Schmelzenthalpie von  $23,8\text{ J/g}$  bei einer Peaktemperatur von  $T_m = 150\text{ °C}$ . Die Kaltkristallisation wird durch die langsame Kristallisationskinetik von PLA hervorgerufen. Aus den Messungen geht hervor, dass sich mit Zugabe von PHBV das Kristallisationsverhalten deutlich ändert. Durch die Zugabe von PHBV wird die Kaltkristallisation reduziert. Daher ist davon auszugehen, dass PHBV hier als Keimbildner wirkt. Bei einem PHBV-Gehalt von mehr als 10 % ist eine Kaltkristallisation kaum nachweisbar, was an der nukleierenden Wirkung des PHBV liegt. Die Enthalpie des Schmelzpeaks der PHBV-Phase erhöht sich mit steigendem PHBV-Gehalt. Inwiefern sich die Enthalpien über die Blendzusammensetzung ändern, ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

Die Enthalpien der Schmelzpeaks für PLA und PHBV wurden separiert und über die Zusammensetzung aufgetragen. Der Verlauf der Enthalpien über das Blendverhältnis liegt nicht linear vor. Ein linearer Verlauf würde bedeuten, dass sich die beiden Phasen sich gegenseitig nicht beeinflussen und ungehindert kristallisieren können. Folglich zeigen die Messpunkte, dass sich die Phasen gegenseitig bei der Kristallisation beeinflussen. Um die Wechselwirkung der Phasen auf das Kristallisationsverhalten zu verdeutlichen, wurden die Enthalpien auf die reinen PHBV- und PLA-Werte normiert (Abbildung 6.4b). Ein Wert über 1,0 repräsentiert eine



**Abbildung 6.4** – (a) Schmelzenthalpie für PLA- und PHBV-Peaks über dem Mischungsverhältnis, (b) normalisierte Schmelzenthalpie der PLA- und PHBV-Peaks über dem Mischungsverhältnis (Reprinted and adapted with permission from [179], Copyright 2023, American Chemical Society)

gegenseitige Förderung der Kristallisation. Im Gegensatz dazu bedeutet ein Wert unter 1,0 eine Restriktion der Kristallisation. Bei einem Mischungsverhältnis aus 90 M.-% PLA zu 10 M.-% PHBV beträgt der normierte Wert ca. 0,15 für die PHBV- und 0,51 für die PLA-Phase. Dies bedeutet, dass die Kristallisation der PHBV-Phase sowie der PLA-Phase unterdrückt wird, was auf die Tröpfchenstruktur des Systems zurückgeführt werden kann. Bei einem geringen PHBV-Anteil in der PLA-Phase sind die PHBV-Domänen klein und werden durch die umgebende PLA-Matrix an der Kristallisation gehindert. Grundlegend hierfür ist die statistische Verteilung und die Größe der Tröpfchen, wodurch nur eine geringe Menge an PHBV kristallisieren kann. Mit zunehmendem PHBV-Gehalt erhöhen sich die Domänengrößen, sodass die Kristallisation durch die PLA-Domänen weniger behindert wird. Dies ist an den steigenden normalisierten Werten in Abbildung 6.4b zu erkennen. Ein ähnlicher Effekt, wenn auch weniger ausgeprägt, ist für die PLA-Phase zu beobachten.

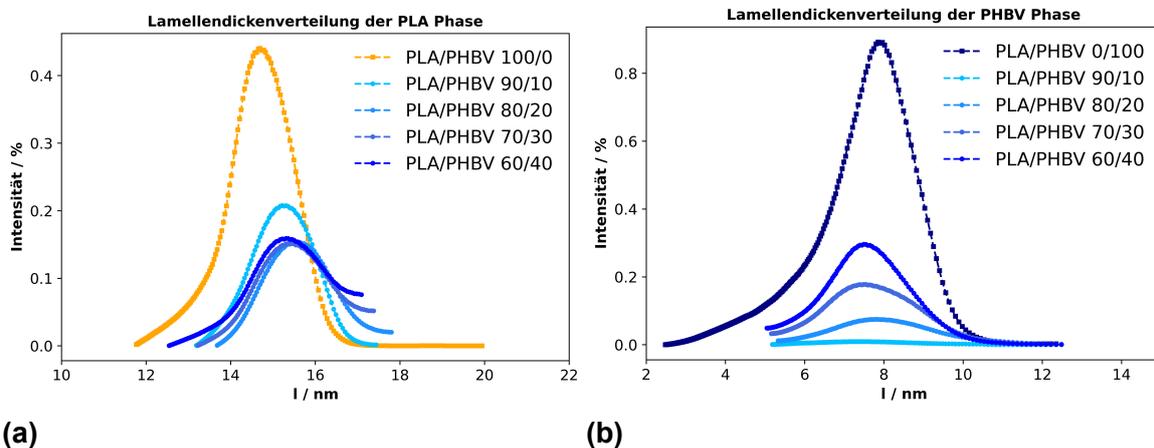
Neben der absoluten Kristallinität kann die Struktur der Kristallite durch das Blenden beeinflusst werden. Inwiefern sich die Kristallisation bzw. die Lamellendickenverteilung verändert, kann mittels der Gibbs-Thomson-Gleichung beschrieben werden: [193, 194]

$$T_m = T_m^0 - \frac{2\sigma_e T_m^0}{l_d \Delta H_m^0} \quad (6.2)$$

$T_m^0$  steht hierbei für die Equilibrium-Schmelztemperatur,  $\sigma_e$  für die Oberflächenenergie der Faltung,  $l_d$  steht für die Lamellendicke und  $\Delta H_m^0$  für die Schmelzenthalpie bei 100 % Kristallinität in

cm<sup>3</sup>. Wird die Gleichung nach der Lamellendicke aufgelöst, kann diese aus den Messergebnissen der DSC errechnet werden.

Die Peaks der beiden Phasen wurden getrennt und die Lamellendicken mittels der Gibbs-Thomson-Gleichung berechnet. Für PLA wurde eine Equilibrium-Schmelztemperatur von 208,9 °C [195], eine Oberflächenenergie von 0,104 J/m<sup>2</sup> [195] und eine Schmelzenthalpie von 93 J/g [169–171] verwendet. Für PHBV wurde eine Equilibrium-Schmelztemperatur von 197 °C [196], eine Oberflächenenergie von 0,037 J/m<sup>2</sup> [196] und eine Schmelzenthalpie von 146 J/g [175–177] verwendet. Aus diesen Literaturwerten und den gemessenen Schmelzpeaks ergeben sich die Lamellendickenverteilungen der PLA- und der PHBV-Phase. Diese sind in Abbildung 6.5 (a) und (b) dargestellt.



**Abbildung 6.5** – Übersicht der Lamellendicken und Lamellendickenverteilung der PLA- und PHBV-Phasen

Die Lamellendickenverteilung der PLA-Phase liegt für das Reinmaterial und alle verwendeten Blendsysteme in einem Bereich zwischen 12 und 18 nm. In Abbildung 6.5 (a) nimmt die Fläche unter der Kurve mit steigendem PHBV-Gehalt ab. Dies liegt vor allem an dem geringeren Anteil der PLA-Phase und dem damit verbundenen geringeren Anteil an Kristalliten. Der gleiche Trend ist bei der PHBV-Phase zu erkennen. Im Gegensatz zur PLA-Phase verschieben sich die Peaks der PHBV-Phase mit steigendem PHBV-Anteil hin zu geringeren Lamellendicken. Der Peak bei reinem PHBV von 7,94 nm verschiebt sich auf 7,5 nm bei 80 M.-% PLA. Diese Verschiebung repräsentiert einen Schmelzbereich bei tieferen Temperaturen und einer Kristallisation bei geringerer Ordnung. [197] Im Vergleich zu den Literaturwerten liegen die hier ermittelten Werte für die Lamellendicke von PHBV geringfügig höher. In [160] wurden Lamellendicken zwischen 3 und 7,5 nm für PHBV-Schaumstoffe mittels "small-angle X-ray scattering" (SAXS)

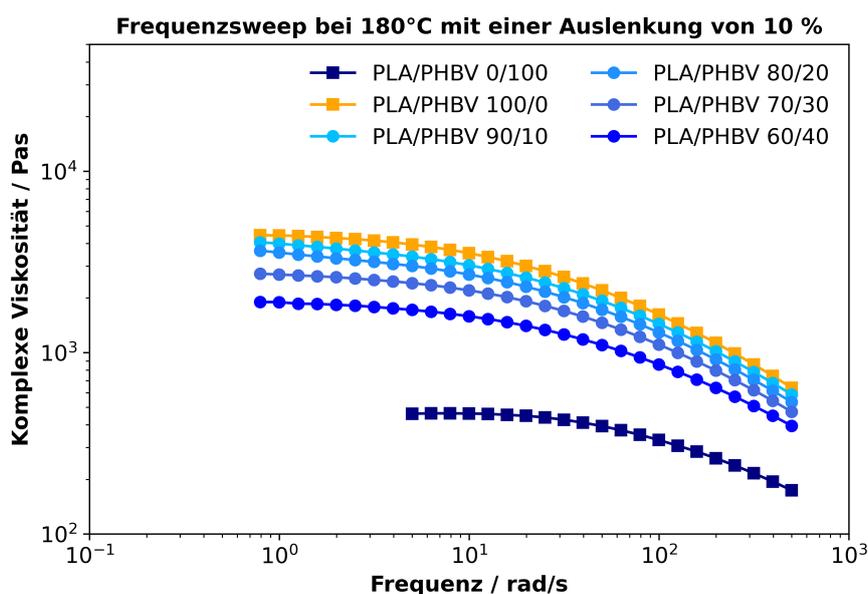
and "wide-angle X-ray diffraction"(WAXD) und in [198] eine Lamellendicke von 8,1 nm für PHBV ermittelt. Die errechneten Werte liegen damit in einem ähnlichen Größenbereich wie die gemessenen Werte in der Literatur. Der Peak des reinen PLA verschiebt sich von 14,7 nm zu 15,4 nm bei 20 M.-% PHBV. Diese Verschiebung zeigt, dass PLA zu Lamellen höherer Ordnung kristallisiert. [194, 197]

### Zusammenfassung des Abschnittes

Aus den DSC-Untersuchungen geht hervor, dass die PLA/PHBV-Blends nicht-mischbar sind, da der  $T_g$  von PLA bei ca. 60 °C unverändert vorliegt. Zudem liegen die Schmelzpeaks von PLA und PHBV getrennt vor und können durch das Blendverhältnis kontrolliert werden. Außerdem wurde gezeigt, dass sich die beiden Phasen in ihrer Kristallisation behindern und die Lamellendicken beeinflusst werden. In diesem Abschnitt wurde die Hypothese 1.2 geprüft. Diese konnte zum Teil widerlegt werden. Es werden zwar zwei Schmelzbereiche erzeugt, allerdings fördert die Zugabe von PHBV nicht der Kristallisation der PLA Phase. Stattdessen behindern sich die beiden Phasen in der Kristallisation.

### 6.1.3 Rheologische Charakterisierung

Abbildung 6.6 zeigt das frequenzabhängige Verhalten der reinen Materialien und der PLA/PHBV-Blends bei einer Temperatur von 180 °C.



**Abbildung 6.6** – Komplexe frequenzabhängige Scherviskosität bei einer Temperatur von 180 °C und einer Auslenkung von 10 % [199]

Alle Kurven weisen ein typisches viskoelastisches Verhalten, mit einem Plateaubereich bei niedrigen Frequenzen und einer Scherverdünnung bei höheren Frequenzen, auf. Der Plateauwert der komplexen Viskositäten kann hier näherungsweise als Nullscherviskosität angesehen werden. Das PLA weist die höchste und das PHBV die niedrigste komplexe Viskosität auf. Es zeigt sich, dass mit steigendem PHBV-Anteil das Viskositätsniveau stetig verringert wird.

Der Übergang vom Plateaubereich zum scherverdünnenden Bereich wird als charakteristische Relaxationszeit bezeichnet. Aus Abbildung 6.6 wird ersichtlich, dass sich dieser mit dem PHBV-Gehalt verschiebt. Diese Verschiebung kann auf die geringere Relaxationszeit der PHBV-Phase und die Ausbildung einer zweiten Phase zurückgeführt werden.

Die rheologischen Eigenschaften von Polymeren können über mehrere Modelle berechnet werden. Ein für thermoplastische Systeme oft verwendetes Modell, das Modell nach Carreau, wird wie folgt beschrieben.

$$\eta = A * \frac{1}{(1 + B\dot{\gamma})^C} \quad (6.3)$$

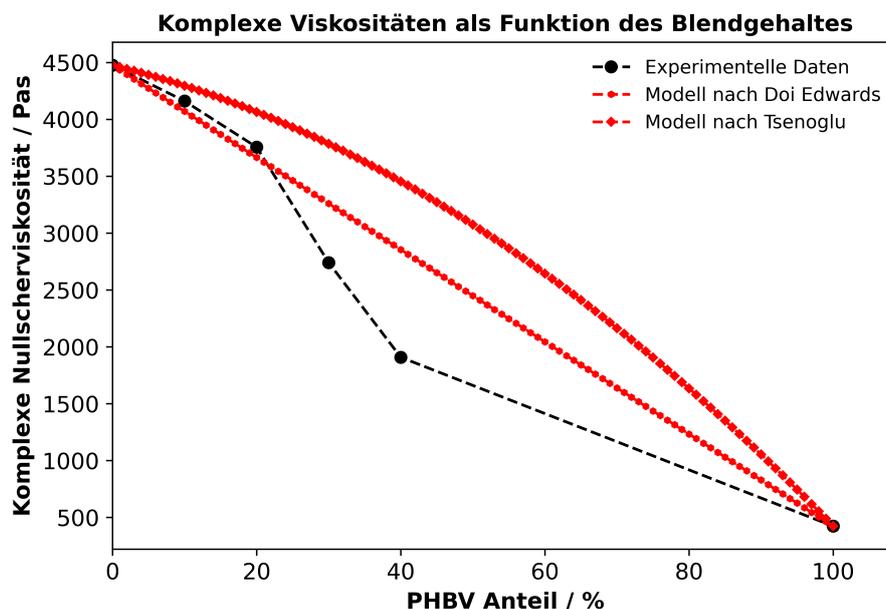
$A$  steht hierbei für die Nullscherviskosität,  $B$  für die reziproke Übergangsschergeschwindigkeit (char. Relaxationszeit) und  $C$  für die Steigung der Viskositätskurve im strukturviskosen Bereich. Die ermittelten Parameter für die untersuchten Materialien sind in Tabelle 6.3 zusammengestellt.

**Tabelle 6.3** – Carreau-Parameter für die frequenzabhängige Viskosität

Material PLA:PHBV	A / Pa·s	B / s	C / -
100:0	4470	0,047	0,593
90:10	3960	0,064	0,517
80:20	3505	0,063	0,512
70:30	2738	0,049	0,519
60:40	1893	0,040	0,498
0:100	476	0,006	0,754

In Tabelle 6.3 ist zu erkennen, dass die Nullscherviskosität mit steigendem PHBV-Anteil abnimmt. Dies liegt an der geringeren Viskosität und der geringeren char. Relaxationszeit des PHBV. Jedoch nimmt die Steigung im strukturviskosen Bereich zu. Die Nullscherviskositäten von PLA und PHBV liegen ähnlich zu Werten aus der Literatur [200–202].

Abbildung 6.7 zeigt den Verlauf der Nullscherviskosität über dem Blendverhältnis. Der Verlauf wurde nach Doi Edwards (Gleichung 2.29 [26]) sowie Tsenoglu (Gleichung 2.32 [46]) modelliert. Hierbei zeigt sich jedoch, dass die verwendeten Blends bis zu 20 M.-% PHBV sehr gut mit dem Modell nach Doi Edwards übereinstimmen und bei höheren Anteilen an PHBV stark abweichen. Dies liegt daran, dass die Modelle auf Basis mischbarer Systeme entwickelt wurden und die spezifischen Wechselwirkungen an den Phasengrenzen sowie die Blendmorphologie nicht berücksichtigen.

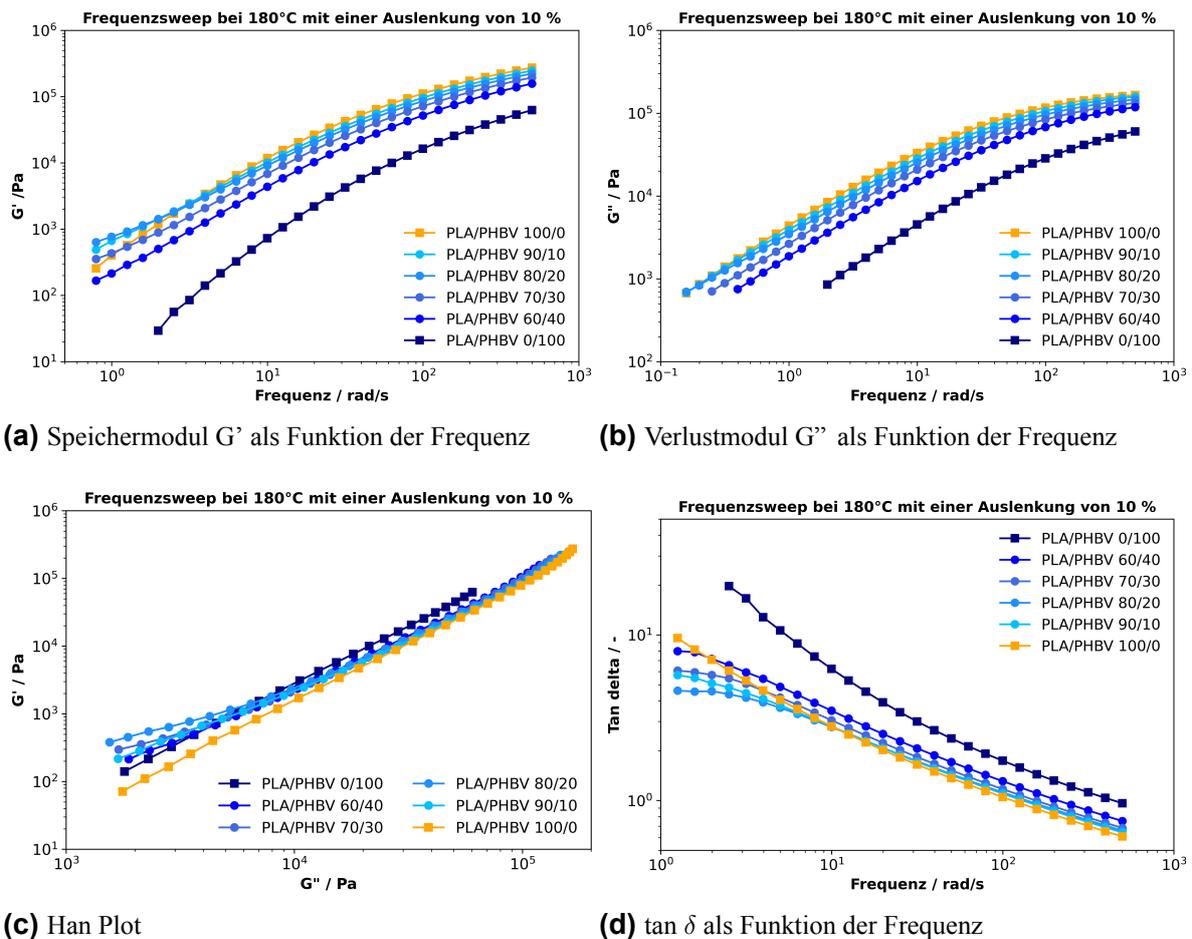


**Abbildung 6.7** – Gegenüberstellung der Nullscherviskositäten in Abhängigkeit von der Blendzusammensetzung mit bekannten Modellen aus der Literatur

Neben den Carreau-Parametern geben der Speichermodul, der Verlustmodul und der Verlustfaktor zusätzliche Einblicke in das Verhalten der Blends. Diese Kenngrößen sind in Abbildung 6.8 für die verschiedenen Blendverhältnisse dargestellt.

In Abbildung 6.8a ist der Speichermodul für alle Blends bei einer Temperatur von 180 °C dargestellt. PLA zeigt im Vergleich zu PHBV und den Blends einen höheren Speichermodul bei hohen Frequenzen (>10 rad/s). Mit zunehmendem PHBV-Gehalt sinkt das Niveau des Moduls. Allerdings liegt der Speichermodul von PLA bei kleinen Frequenzen niedriger als bei den Blends. Da sich strukturelle Effekte bei kleinen Frequenzen deutlich auf den Speichermodul auswirken, ermöglicht die Analyse des Speichermoduls zu einem gewissen Grad eine strukturelle Analyse der Blends. [203]

Für die reinen Polymere liegen die Messkurven kongruent zueinander vor und weisen ein



**Abbildung 6.8** – Übersicht der komplexen rheologischen Eigenschaften der Reinmaterialien und Blends [199]

typisches Verhalten für lineare Polymere auf. Dies trifft für die Blends allerdings nicht zu. Die Steigung von  $G'$  nimmt bei niedrigen Frequenzen mit steigendem PHBV-Gehalt ab, was auf ein zunehmendes elastisches Verhalten hinweist. Ähnliche Ergebnisse wurden auch in [204] für PLA-Polybutylensuccinat (PBS) Blends beschrieben. Die abflachende  $G'$ -Kurve kann auf die Grenzflächenspannung der beiden Phasen zurückgeführt werden. [205, 206]

Im Bereich geringer Frequenzen bildet die  $G'$ -Kurve der Blends eine Schulter aus, die sich mit hohen PHBV-Anteilen stärker ausprägt. Dieser Anstieg ist mit der elastischen Relaxation der Blendmorphologie zu erklären. [207] Häufig wird dieses Phänomen als zweites Plateau bezeichnet, welches auf der Verformung der Tröpfchen und ihrem Relaxationsverhalten beruht. [208, 209] Durch die Scherbeanspruchung beim oszillatorischen Messversuch werden die Tröpfchen verformt und speichern zusätzliche Energie. Während des Deformationswechsels relaxieren die Partikel, wodurch die gespeicherte elastische Energie frei wird und zum Anstieg von  $G'$

führt. Aufgrund der langen Relaxationszeiten von schwach kompatiblen bzw. nicht-mischbaren Polymerblends kann dies vor allem bei niedrigen Frequenzen festgestellt werden. [210] Bei dem Vergleich aller Blends zueinander weist die Probe mit 20 M.-% PHBV den höchsten Speichermodul auf, gefolgt von 10 M.-%, 30 M.-% und 40 M.-% PHBV. Dies deutet darauf hin, dass die Wechselwirkung bei dem 80:20 Blend am stärksten ausgeprägt ist. Dieses Maximum kann mit der Morphologie und der Wechselwirkung in der Matrix zusammenhängen. Sind die Droplets zu klein, deformieren diese sich kaum und können keine Energie speichern. Bei zu großen Droplets hingegen, dissipiert mehr Energie und es wird weniger gespeichert.

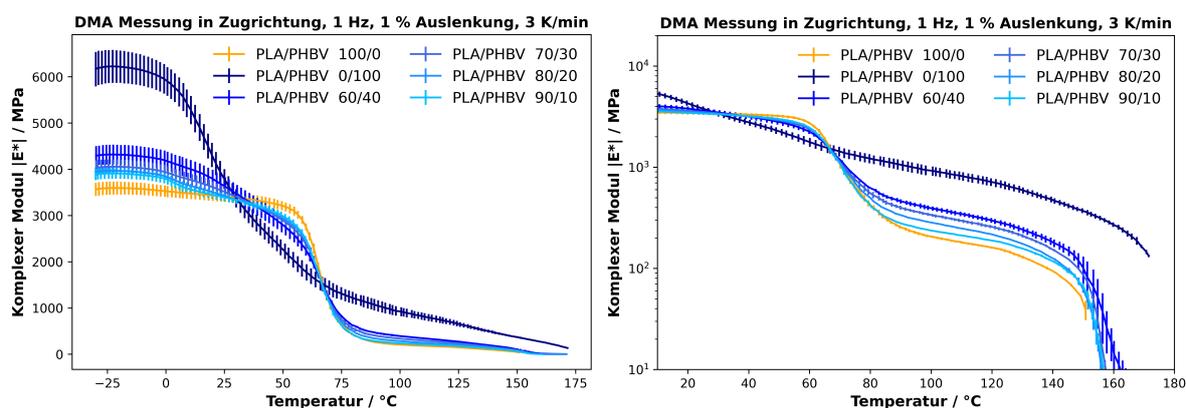
Theoretisch stehen Speichermodul und Verlustmodul für lineare Polymere bei niedrigen Frequenzen in einem Verhältnis von  $G' \sim \omega^2$  und  $G'' \sim \omega^1$ . [203, 211] Wie gezeigt, folgt der Speichermodul nicht diesem theoretischen Verlauf. Der Verlustmodul  $G''$  ermöglicht weniger Einblicke in die Struktur des Polymersystems. Mit zunehmendem PHBV-Gehalt sinkt jedoch der Verlustmodul, was auf die niedrigere Viskosität dieser Mischungen zurückzuführen ist.

Die Mischbarkeit von Blends kann durch das Auftragen von  $G'$  gegen  $G''$  nach Han et al. [212, 213] bestimmt werden. Für Homopolymere, mischbare oder kompatible Polymere und Polymersysteme liegt ein linearer Zusammenhang zwischen  $G'$  und  $G''$  in einer doppellogarithmischen Auftragung vor. Nicht mischbare Blends hingegen zeigen ein nichtlineares Verhalten bei kleinen Frequenzen. Außerdem ist zu beachten, dass die rheologischen Eigenschaften von der Morphologie des Blends beeinflusst werden (Abbildung 6.8a). Solange sich die Morphologie der Mischung nicht ändert, ist die Korrelation zwischen  $G'$  und  $G''$  unabhängig von der Zusammensetzung der Mischung. [212] Abbildung 6.8c zeigt die Auftragung von  $G'$  über  $G''$ , was auch oft als Han-Plot bezeichnet wird. [214] Die reinen Materialien zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen dem Speicher- und dem Verlustmodul. Die Blends aus beiden Polymeren weisen insbesondere bei niedrigen  $G'/G''$ -Werten (entspricht niedrigen Frequenzen) ein nichtlineares Verhalten auf. Die Form der Kurve lässt sich durch den Anstieg von  $G'$  bei niedrigen Frequenzen erklären, der auf der Relaxation der Tröpfchenstruktur der Blends nach Deformation beruht. Dies verdeutlicht, dass das System auch in der Schmelze nicht-mischbar vorliegt und komplementiert die Ergebnisse der AFM-IR-Messungen (Abbildung 6.1).

In Abbildung 6.8d ist der  $\tan \delta$  für PLA, PHBV sowie für die Blends als Funktion der Frequenz aufgetragen. Der Verlustfaktor ( $\tan \delta$ ) ist eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens. Dieser berechnet sich aus dem Quotienten von  $G''$  und  $G'$ . Sofern

sich dieses Verhältnis dem Wert 0 annähert, sozusagen der Verlustmodul unendlich klein ist, liegt ein ideal-elastisches System vor. Je höher dieser Wert ist, desto ausgeprägter ist das viskose Verhalten des Materials. Für Blends mit „einfacher“ Struktur (lineare Polymere) sollte  $\tan \delta$  mit zunehmender Frequenz monoton abnehmen. Die reinen Polymere zeigen das zu erwartende monoton abnehmende Verhalten. Bei niedrigen Frequenzen zeigen die Polymermischungen mit höherem PHBV-Gehalt ein viskoseres Verhalten. Es zeigt sich bei  $\tan \delta$  ein ähnlicher Verlauf des elastischen Verhalten wie bei der Auftragung von  $G'$  über der Frequenz. Die Probe mit einem Verhältnis von 80 M.-% PLA zu 20 M.-% PHBV weist das höchste elastische Verhalten auf, gefolgt von den Mischungen mit 10 M.-%, 30 M.-% und 40 M.-% PHBV.

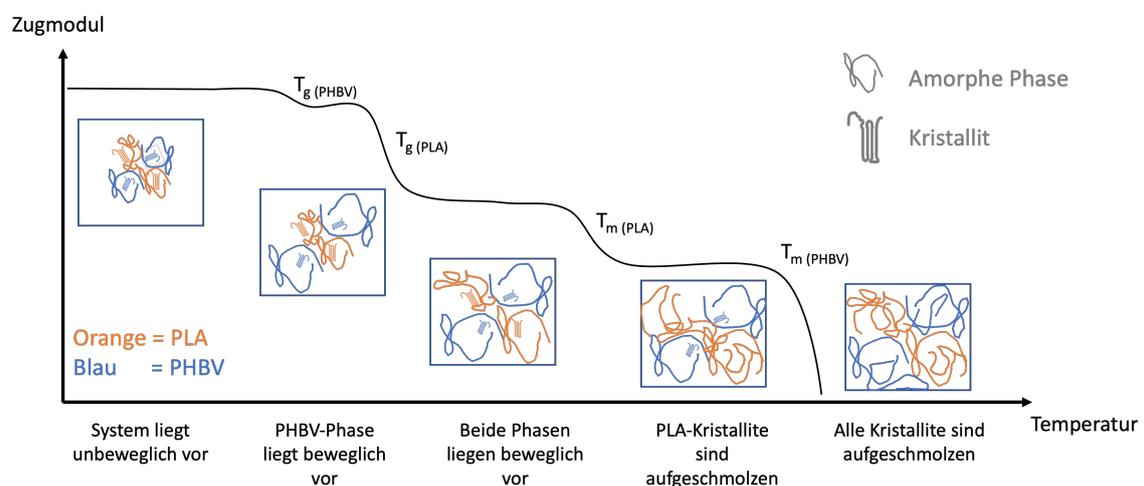
Neben den scherrheologischen Eigenschaften ist der komplexe Zugmodul eine Kenngröße, die mit dem Aufschäumverhalten korreliert werden kann. Daher wurde der komplexe Zugmodul über die Temperatur mittels DMTA bestimmt. Die entsprechenden Messreihen sind in Abbildung 6.9 dargestellt.



**Abbildung 6.9** – Komplexer Zugmodul von reinem PLA, PHBV und deren Mischungen bei einer Temperaturrampe von 1 K/min in linearer und logarithmischer Auftragung (Reprinted and adapted with permission from [179], Copyright 2023, American Chemical Society)

Abbildung 6.9 links zeigt den Betrag des komplexen Zugmodul für PLA, PHBV und die untersuchten Blends mit 10 M.-% PHBV bis 40 M.-% PHBV. Diese wurden in einem Temperaturbereich zwischen  $-25\text{ °C}$  und  $175\text{ °C}$  getestet. Schematisch sind die eintretenden Effekte in Abbildung 6.10 dargestellt. In Abbildung 6.9, links, ist zu erkennen, dass der Modul bei niedrigen Temperaturen mit steigendem PHBV-Gehalt zunimmt. Diese Zunahme liegt an dem höheren Modul des PHBV's bei tiefen Temperaturen. Ab einer Temperatur von ca.  $0\text{ °C}$  sinkt das Modul aufgrund erhöhter Kettenmobilität ( $T > T_{g\text{PHBV}}$ ) bei allen Blends rapide ab. Bei einer

Temperatur von ca. 30 °C sinken die Moduln unter die des reinen PLA, was durch die höhere  $T_g$  des PLA bedingt ist. Hierbei zeigt sich auch, dass die PLA-Phase zwischen 30 °C und 65 °C für einen erhöhten Modul sorgt. Zur besseren Sichtbarkeit der Ergebnisse wurde eine logarithmische Auftragung ergänzt (Abbildung 6.9, rechts). Dadurch kann der Temperaturbereich nahe der  $T_g$  besser aufgelöst werden. Erst ab einer Temperatur von ca. 65 °C (Glasübergang von PLA) erweicht die zweite Phase und die Moduln sinken. Bei Temperaturen über dem Glasübergang von PLA wirken vorwiegend die Kristallite stabilisierend. Da PHBV einen höheren Anteil an Kristalliten aufweist, liegen die Moduln von PHBV-reichen Blends höher. Aus diesen Ergebnissen können Rückschlüsse auf das Verhalten während des Schäumprozesses gezogen werden. Somit kann angenommen werden, dass bei Schäumtemperaturen über 65 °C die Moduln der Blends mit steigenden PHBV-Anteilen höher sind. Während des Schäumens bildet sich eine Dehnung aus, die dem Zugmodul entgegenwirkt. Dies bedeutet, dass bei gleicher Triebkraft ein Polymer mit höherem Zugmodul eine geringere Expansion erfährt und folglich die Dichte höher ist. Vorausgesetzt ist jedoch, dass der Treibmittelanteil bzw. die Triebkraft zum Aufschäumen innerhalb der Polymersysteme identisch ist. Der Schäumprozess kann zudem nicht nur auf den Zugmodul reduziert werden.



**Abbildung 6.10** – Schematische Darstellung einer DMA-Messung eines nicht-mischbaren Polymerblends

### Zusammenfassung des Abschnittes

Mit den oszillatorischen Scheruntersuchungen konnte gezeigt werden, dass das Viskositätsniveau mit steigendem PHBV-Gehalt absinkt. Zudem weisen die Blends einen erhöhten Speichermodul bei geringen Frequenzen auf, was darauf hindeutet, dass die Phasen nicht-mischbar

sind. Eine Gegenüberstellung des  $\tan \delta$  und des Speichermoduls zeigt, dass der Blend mit einem Verhältnis von 80 M.-% PLA zu 20 M.-% PHBV den höchsten elastischen Anteil aufweist. Das elastische Verhalten der untersuchten Blends nimmt wie folgt ab: 90:10, 70:30 und 60:40. Mit DMTA-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die  $T_g$  und die Schmelzbereiche sich stark auf die Zugeigenschaften unter Temperatureinfluss auswirken. Bei hohen Temperaturen (über den  $T_g$ ) liegen die Moduln der Blends über dem reinen PLA, wonach zu erwarten ist, dass sich die Schaumdichte mit dem PHBV-Anteil erhöht. Mit diesen Messungen wurde Hypothese 1.1 geprüft. Diese wurde nicht widerlegt, da in den Untersuchungen die Blends nicht-mischbares Materialverhalten gezeigt haben.

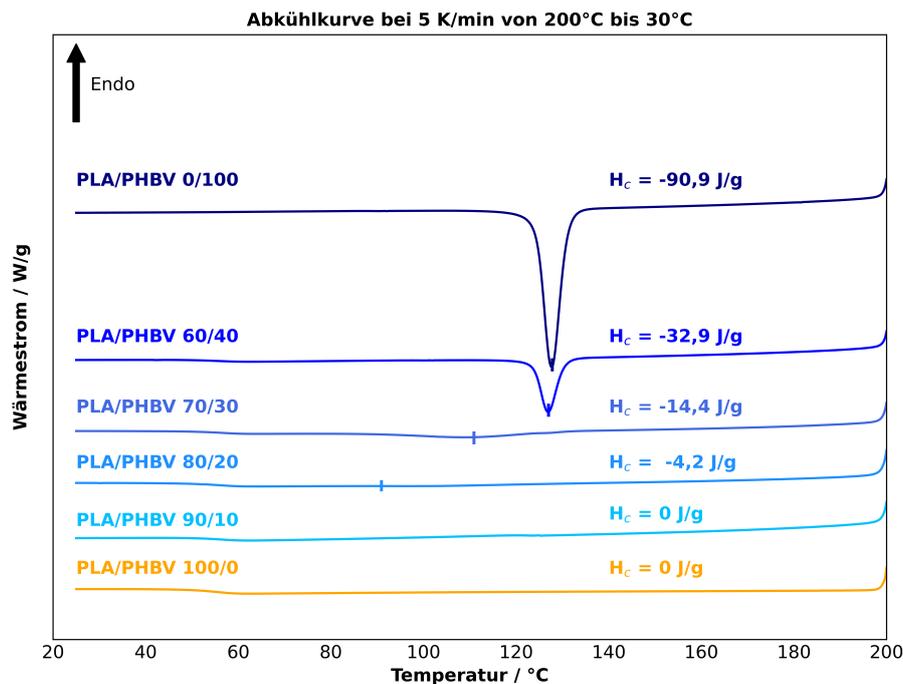
#### 6.1.4 Nichtisothermes Kristallisationsverhalten

Bei der Herstellung von Schaumstoffen mittels Extrusion mit einer UWG wird die gasbeladene Schmelze in der UWG stark abgekühlt. Um das Materialverhalten während des Abkühlens zu verstehen, wird (i) das thermische Verhalten mittels DSC, (ii) das rheologische Verhalten über ein Platte-Platte Rheometer und (iii) die Nukleierung und Kristallisation über ein Polarisationsmikroskop (POM) verfolgt. Um zwischen den Methoden die Ergebnisse zu vergleichen, wird die Kühlrate konstant bei 5 K/min gehalten (Limitierung des Rheometers).

Zunächst werden die Ergebnisse aus den nichtisothermen DSC-Analysen diskutiert. Die DSC-Thermogramme hierzu sind in Abbildung 6.11 zusammengefasst.

Die DSC-Thermogramme zeigen, dass das verwendete PHBV in einem Bereich von 130 °C bis 120 °C kristallisiert und damit einen schmalen Kristallisationspeak bei einer Enthalpie von 90 J/g aufweist. Im Vergleich dazu zeigt PLA bei den gleichen Abkühlraten keinen Kristallisationspeak. Die Mischung, die 10 M.-% PHBV enthält, weist ebenfalls keine Kristallisation in der DSC auf. Die ausbleibende Kristallisation deutet darauf hin, dass PLA die Kristallisation der PHBV-Phase hemmt. Dies kann an der Verteilung der PHBV-Phase liegen, da diese in kleinen Domänen vorliegt, weniger mit sich interagieren und damit weniger Kristallite ausbilden kann. Wird mehr PHBV hinzugefügt, zeigt sich eine geringe Kristallisationsenthalpie, mit einem Peak bei etwa 90 °C. Im Vergleich zu reinem PHBV wird entsprechend der Mischungsregel bei der Probe mit 20 M.-% PHBV eine Kristallisationsenthalpie von etwa 18 J/g erwartet. Mit einer Enthalpie von etwa 4,2 J/g kristallisiert das System jedoch deutlich geringer. Die verringerte Kristallisation

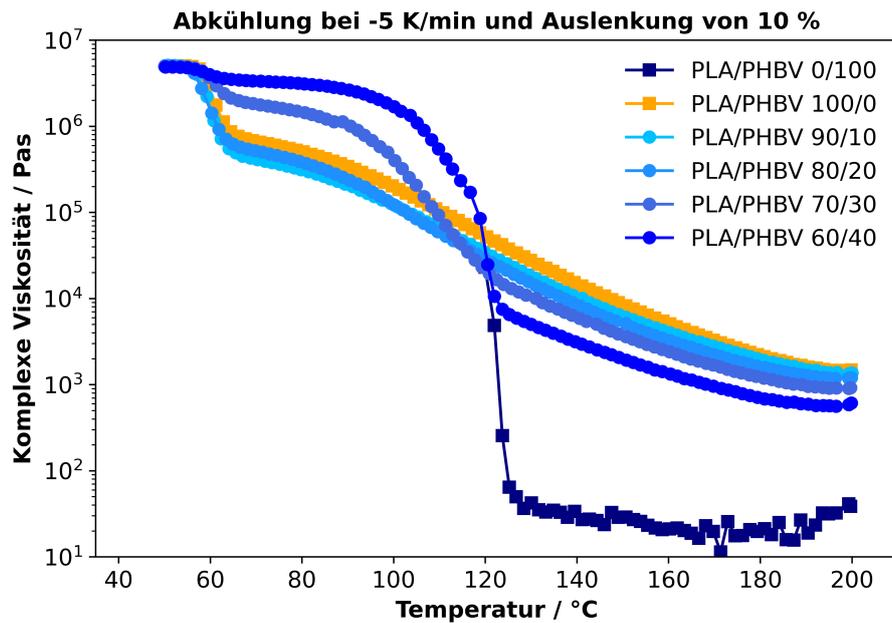
kann an der räumlichen Trennung der Phasen liegen. Die Mischungen mit 30 und 40 M.-% führen zu einer stärkeren Kristallisation. Alle Proben, die beide Materialien enthalten, zeigen jedoch eine weniger ausgeprägte Kristallisation im Vergleich zur reinen PHBV-Probe. Dies deutet darauf hin, dass das PLA die Kristallisation von PHBV hemmt und die Kristallisation bei der Abkühlung verlangsamt.



**Abbildung 6.11** – DSC-Thermogramm von PLA, PHBV und PLA/PHBV-Blends bei einer Kühlrate von 5 K/min [199]

Die Kristallisation beeinflusst außerdem das rheologische Verhalten. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurden die Proben bei der gleichen Kühlrate in einem Platte-Platte-Rheometer untersucht. Zur Veranschaulichung dieses Einflusses wird die komplexe Viskosität als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.12 dargestellt.

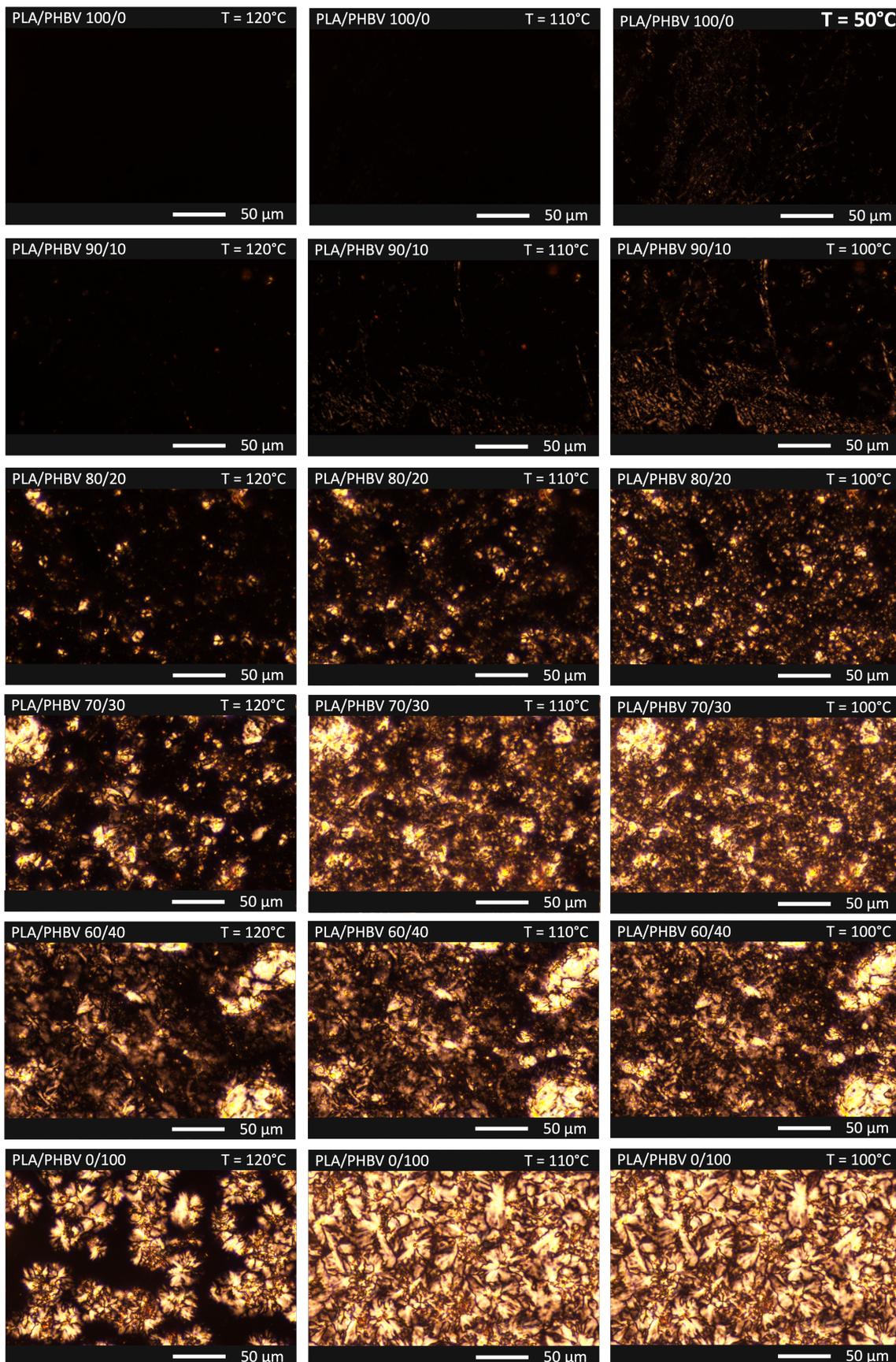
Allgemein steigt die Viskosität mit sinkender Temperatur. Da die Viskosität mit steigendem PHBV-Gehalt abnimmt, müssten die Viskositätskurven mit steigendem PHBV-Gehalt geringer vorliegen. Die Kurven für reines PLA und PLA mit 10 M.-% PHBV weisen ein ähnliches Verhalten zueinander auf. Bei einer Temperatur von ca. 90 °C steigt die komplexe Viskosität der Probe mit 20 M.-% PHBV über die Kurve mit 10 M.-%. Dies kann nur am Einsetzen der Kristallisation des PHBV liegen. Dieser Einfluss ist bei den Proben mit 30 und 40 M.-% PHBV deutlich zu erkennen, da die Viskosität bei einer Temperatur von ca. 125 °C sprunghaft ansteigt.



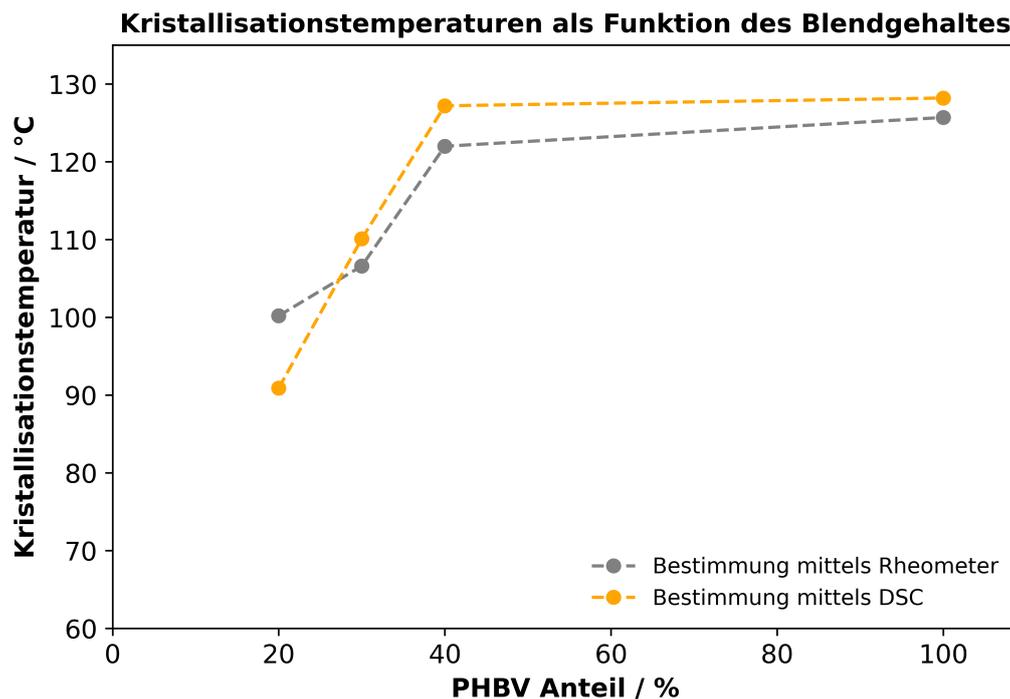
**Abbildung 6.12** – Verlauf der komplexen Viskosität von PLA, PHBV und PLA/PHBV-Blends von 200 °C bis 55 °C bei einer Abkühlrate von 5 K/min [199]

Abschließend sollen die Erkenntnisse aus den DSC-Messungen und den rheologischen Eigenschaften mit POM-Messungen geprüft werden. Hierbei wurden die Proben ebenfalls mit 5 K/min von 200 °C abgekühlt und die Kristallisation optisch verfolgt. Die optischen Aufnahmen bei 120 °C, bei 110 °C und bei 100 °C sind in Abbildung 6.13 zusammengefasst. Für PLA wurde aufgrund ausbleibender Kristallisation eine Aufnahme bei einer Temperatur von 50 °C anstatt 100 °C eingefügt, um das Ausbleiben der Kristallisation zu verdeutlichen. Die Probe mit einem PHBV-Gehalt von 10 M.-% zeigt ebenfalls kaum Kristallite bis zu einer Temperatur von 100 °C. Mit steigendem PHBV-Anteil zeigt sich jedoch eine Zunahme der kristallinen Phase und bestätigt den Einfluss von PHBV auf die Kristallisation. Mittels POM kann jedoch nicht zwischen PLA- und PHBV-Kristalliten unterschieden werden.

Die Untersuchungen der nichtisothermen Kristallisation mittels DSC, Rheometer und POM weisen ähnliche Ergebnisse auf. Mit steigendem Anteil an PHBV kommt es zu einer stärker ausgeprägten Kristallisation. Je nach Messmethode ergeben sich vergleichbare Kristallisationstemperaturen. Eine Gegenüberstellung der ermittelten Temperaturen ist in Abbildung 6.14 dargestellt.



**Abbildung 6.13** – POM Aufnahmen von PLA und den PLA/PHBV-Blends bei einer Abkühlung von 200 °C auf 25 °C bei einer Kühlrate von 5 K/min



**Abbildung 6.14** – Kristallisationstemperaturen der PLA/PHBV-Blends bei einer Abkühlrate von 5 K/min auf Basis der Ergebnisse mittels DSC und Rheometer

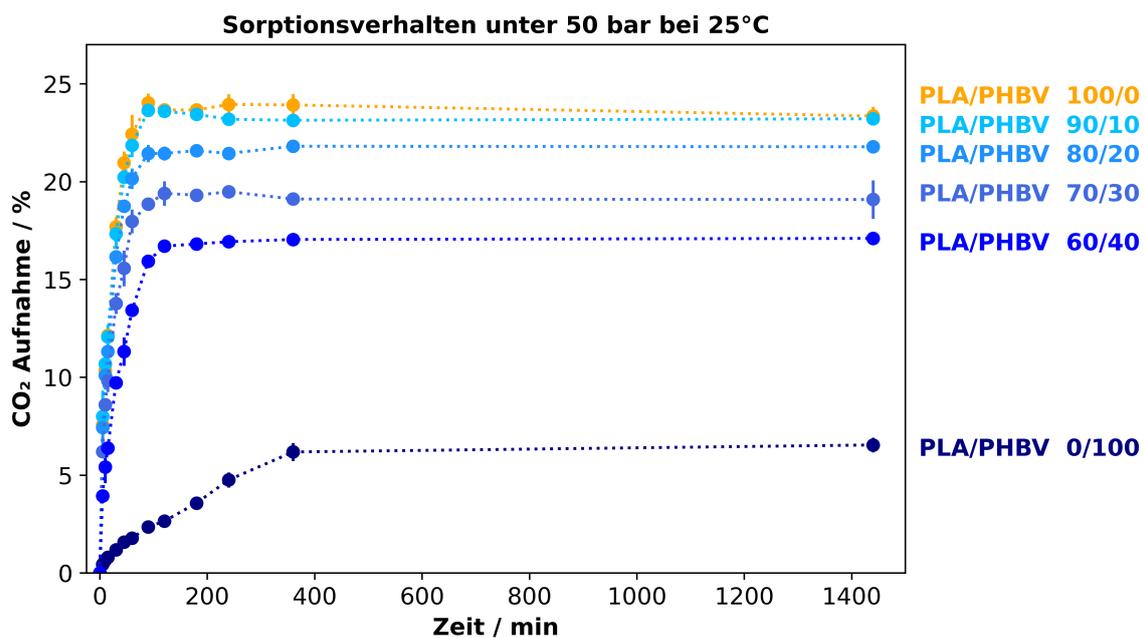
Die ermittelten Kristallisationstemperaturen bei reinem PHBV und 40 M.-% PHBV weisen ähnliche Werte in den unterschiedlichen Methoden auf. Die Unterschiede können an Wärmeübertragungseffekten liegen, da in der DSC sehr geringe Mengen (bis zu 10 mg) und im Rheometer vergleichsweise hohe Massen (1-2 g) vermessen werden. Jedoch zeigen die beiden Methoden vergleichbare Ergebnisse.

#### *Zusammenfassung des Abschnittes*

Die Kristallisation wird durch die Zugabe von PHBV gefördert. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmendem Anteil an PHBV und zeigt sich in einer früheren Kristallisationstemperatur und stärker ausgeprägter Enthalpie. Darüber hinaus führt die Kristallisation zu einer erhöhten Viskosität mit steigendem PHBV-Gehalt. Im Hinblick auf die Verarbeitung zu Schaumstoffen ist zu erwarten, dass Schäume mit höherem PHBV-Anteil schneller kristallisieren. Da die Kristallisation von reinem PLA als Herausforderung angesehen wird, wird durch die Zugabe von PHBV ein positiver Einfluss auf die Dichte und Morphologie erwartet.

### 6.1.5 Untersuchung der Sorptionseigenschaften

Neben der Blendmorphologie, den thermischen und den rheologischen Eigenschaften spielt die Treibmittelaufnahme eine entscheidende Rolle beim Schäumen von Polymeren. Um den Einfluss des Blendpartners PHBV auf das Sorptionsverhalten von PLA zu verstehen, wurde die Treibmittelaufnahme von CO<sub>2</sub> untersucht. Dabei wurde ein Druck von 50 bar für alle Materialien verwendet. Die Sorptionsdaten sind für alle verwendeten Blends in Abbildung 6.15 dargestellt.



**Abbildung 6.15** – Sorptionsverhalten von reinem PLA, reinem PHBV und PLA/PHBV-Blends (Reprinted and adapted with permission from [179], Copyright 2023, American Chemical Society)

Gezeigt ist das Löslichkeitsverhalten von reinem PLA (orange), PHBV (marineblau) und den PLA/PHBV-Mischungen (Abstufungen in blau). Die Beladung wurde über 24 Stunden durchgeführt, da hier keine Änderung der Masse mehr festgestellt werden konnte. Nach 90 Minuten liegt das PLA-CO<sub>2</sub> System im Gleichgewicht bei einer Treibmittelaufnahme von 23,4%. Bei PHBV hingegen konnte erst nach 24 Stunden, bei einer Massenzunahme von 6,5%, das Gleichgewicht erreicht werden. Durch die Zugabe von PHBV reduziert sich die absorbierbare Menge an CO<sub>2</sub> für alle verwendeten Compounds. Neben der Löslichkeit verändert sich auch die Rate der Treibmittelaufnahme (Steigung der Löslichkeitskurven). Hierfür können zwei Aspekte ausschlaggebend sein. Zum einen ist vermutlich die geringe CO<sub>2</sub>-Affinität des PHBV ein Grund. [215] Dadurch kann eine geringere Menge an CO<sub>2</sub> absorbiert werden und zusätzlich verringert sich dadurch die Diffusionsrate. Zum anderen zeigt sich für PHBV eine deutlich

höhere Schmelzenthalpie und damit eine höhere Kristallinität. Durch den höheren kristallinen Anteil kann mit steigendem PHBV-Gehalt weniger CO<sub>2</sub> aufgenommen werden. Zudem wird die Diffusionsgeschwindigkeit mit Zunahme an PHBV gehemmt. Dies zeigt sich an der geringeren Steigung der Sorptionskurven in Abbildung 6.15. Alle Daten zur Löslichkeit, Diffusionsgeschwindigkeit und der Kristallinität sind in Tabelle 6.4 zusammengetragen. Die Kristallinitäten wurden hierbei aus den Ergebnissen der DSC-Untersuchungen aus Abbildung 6.3 berechnet.

**Tabelle 6.4** – Übersicht der Daten aus den Sorptionsmessungen

Bezeichnung	Löslichkeit / %	Diffusionskoeffizient / m <sup>2</sup> /s	Kristallinität beider Phasen / %
PLA/PHBV 100/0	23,4	2,0 * 10 <sup>-12</sup>	24,3
PLA/PHBV 90/10	23,2	2,0 * 10 <sup>-12</sup>	12,2
PLA/PHBV 80/20	21,8	2,0 * 10 <sup>-12</sup>	14,8
PLA/PHBV 70/30	19,1	1,6 * 10 <sup>-12</sup>	23,6
PLA/PHBV 60/40	17,1	8,3 * 10 <sup>-13</sup>	33,2
PLA/PHBV 0/100	6,5	2,0 * 10 <sup>-15</sup>	60,5

Es zeigt sich, dass die Löslichkeit mit steigendem Anteil an PHBV abnimmt. Die Löslichkeit für mehrphasige Systeme kann auf Basis der Grundlagen wie folgt beschrieben werden:

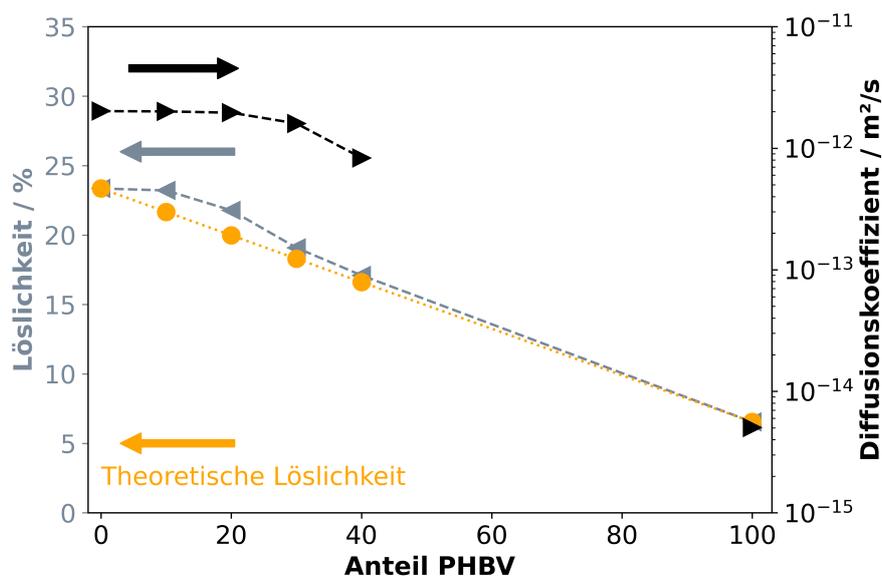
$$S = \sum_i^n (\phi_i * \rho_{\alpha_i} * S_{i\alpha}) \quad (6.4)$$

Hierbei steht  $\phi$  für den Anteil der jeweiligen Phase  $i$ ,  $\rho_{\alpha}$  für den Anteil der amorphen Phase der Komponente  $i$  und  $S_{i\alpha}$  für die Löslichkeit der amorphen Phase. Angewendet auf das untersuchte Materialsystem ergibt sich folgende Gleichung:

$$S = (\phi_{\text{PLA}} * \rho_{\alpha\text{PLA}} * S_{\text{PLA}\alpha}) + (\phi_{\text{PHBV}} * \rho_{\alpha\text{PHBV}} * S_{\text{PHBV}\alpha}) \quad (6.5)$$

Auf Basis der Gleichung 6.5 kann die zu erwartete Löslichkeit bestimmt werden. Der Zusammenhang zwischen der Sorption und dem Diffusionsverhalten als Funktion der Blendzusammensetzung ist in Abbildung 6.16 dargestellt. Zusätzlich ist die theoretische Löslichkeit auf Basis der Gleichung 6.5 aufgetragen.

Wie in Abbildung 6.16 veranschaulicht, nehmen die Löslichkeit und die Diffusionsgeschwindigkeit mit steigendem PHBV-Gehalt ab. Die Diffusionsgeschwindigkeit wurde hierbei nach



**Abbildung 6.16** – Sorptions- und Diffusionsverhalten als Funktion der Blendzusammensetzung

Gleichung 5.2 bestimmt. [187] Hinsichtlich der Löslichkeit zeigen sich bei geringen Anteilen an PHBV (bis 20 M.-%) deutliche Abweichungen zur theoretischen Löslichkeit. Im Bereich von 30 und 40 M.-% weicht diese allerdings kaum von der theoretischen Löslichkeit ab. Dies kann an Kristallisationseffekten liegen, die durch das Treibmittel begünstigt werden. Es wurde bereits in einigen Publikationen gezeigt, dass CO<sub>2</sub> das Kristallisationsverhalten von PLA beeinflusst. [87, 216–218] Die höhere Löslichkeit bis 20 M.-% kann daran liegen, dass das Treibmittel in der Regel nur in amorphen Bereichen gelöst werden kann. Durch einen hohen Anteil an Kristalliten, der durch CO<sub>2</sub> gefördert werden kann, führt es somit zu einer geringeren Aufnahme an CO<sub>2</sub>.

#### Zusammenfassung des Abschnittes

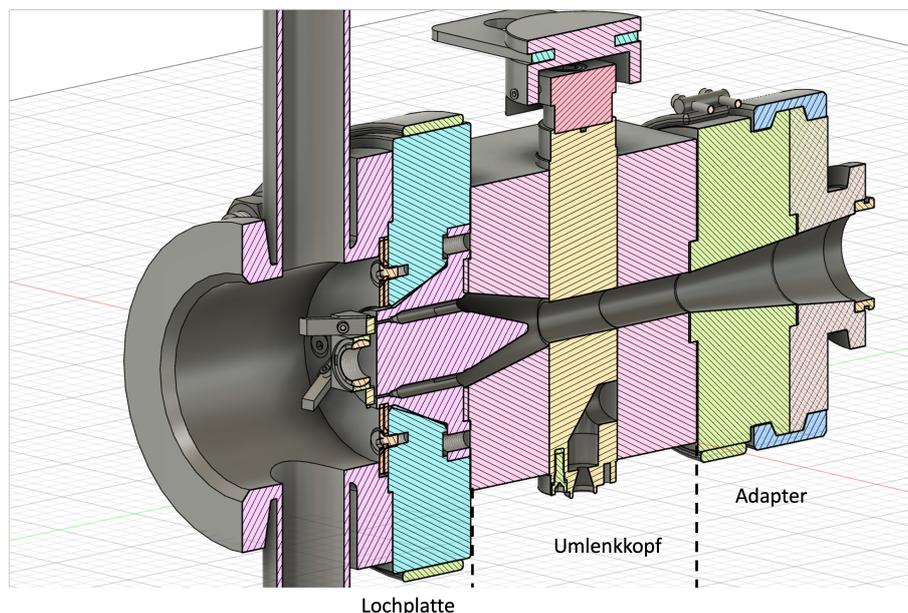
Die Sorptionsanalyse zeigt, dass durch die Zugabe von PHBV die Löslichkeit sowie die Diffusionsgeschwindigkeit von CO<sub>2</sub> reduziert wird. Dies liegt daran, dass PHBV grundsätzlich eine geringe Affinität gegenüber CO<sub>2</sub> aufweist. [215] Hinsichtlich der Schaumherstellung mittels Autoklaven führte die geringe Löslichkeit zu geringen Dichten. [215] Allerdings bietet die geringe Diffusivität von CO<sub>2</sub> bei der Schaumextrusion das Potential die Expansion zu erhöhen, da das Treibmittel nicht so schnell über die Oberfläche verloren geht.

## 6.2 Untersuchung des Schäumverhaltens in der Partikelschaumextrusion

Zunächst werden Grundlagen zur UWG erarbeitet und anschließend die Partikelschaumextrusion von PLA bei verschiedenen Prozessparametern untersucht. Abschließend wird der Einfluss von PHBV auf die Partikelschaumverarbeitung herausgearbeitet. Die relevanten Prozessparameter werden am Anfang jedes Kapitels zusammengefasst.

### 6.2.1 Funktionsweise einer Unterwassergranulierung (UWG)

Die Unterwassergranulierung findet unter anderem in der Partikelschaumherstellung Anwendung. Hierbei wird die mit Treibmittel versetzte Schmelze in der UWG granuliert. Dabei wird die Schmelze über einen Adapter durch einen Umlenkkopf zur Lochplatte geleitet und granuliert. Die relevanten Bauteile einer UWG sind in Abbildung 6.17 dargestellt.



**Abbildung 6.17** – Darstellung der relevanten Bauteile der UWG mit dem Adapter, dem Umlenkkopf und der Lochplatte

Auf Basis der geometrischen Maße können die vorherrschenden Schubspannungen und Scherströmungen beschrieben werden. Der Durchsatz  $\dot{Q}_{\text{Durchsatz}}$  muss spezifisch für die Anzahl der Düsenöffnungen  $n_{\text{Loch}}$  bestimmt werden.

$$\dot{Q}_{\text{Loch}} = \frac{\dot{Q}_{\text{Durchsatz}}}{n_{\text{Loch}}} \quad (6.6)$$

Hierbei steht  $\dot{Q}_{\text{Loch}}$  für den Durchsatz der Extrusionsanlage in kg/h und  $n_{\text{Loch}}$  für die Anzahl der offenen Löcher. Die Geometrie einer Düse wird über deren Radius und Länge beschrieben. Darüber kann die Schubspannungs- (6.7) und die Scherratenverteilung (6.8) berechnet werden.

$$\tau_r(r) = \frac{r}{2 * l} * \Delta p \quad (6.7)$$

$$\dot{\gamma}_r(r) = \frac{4}{\pi r^3} * \dot{Q} \quad (6.8)$$

Hierbei steht  $\tau$  für die Schubspannung,  $r$  für den Radius der Düse,  $l$  für die Länge der Düse,  $\Delta p$  für den Druckabfall über der Düse,  $\dot{\gamma}_r$  für die Scherrate und  $\dot{Q}$  für den Volumenstrom. Über die Hagen-Poiseuille Beziehung (6.9) kann der Zusammenhang zwischen dem Volumenstrom  $\dot{Q}$  in  $\text{m}^3/\text{s}$  und der Viskosität in  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ , dem Druckabfalls  $\Delta p$ , der Länge  $l$  der Düse und des Radius  $r$  beschrieben werden. [219]

$$\dot{Q} = \frac{4\pi r^4}{8\eta} \frac{\Delta p}{l} \quad (6.9)$$

Gleichung 6.9 gilt wie angegeben für Newton'sche Fluide. Daher muss beim Übertragen auf Polymerschmelzen die repräsentative Viskosität bestimmt werden. Neben dem Druckabfall beeinflusst die Druckabfallrate die Nukleierung. Diese Druckabfallrate kann bei hohen Scherraten näherungsweise nach Gleichung 6.10 bestimmt werden. [80, 220]

$$\frac{\Delta \dot{P}}{\Delta t} \approx -2\eta_0 \left(3 + \frac{1}{n}\right)^n \left(\frac{\dot{Q}}{\pi r^3}\right)^{n+1} \quad (6.10)$$

Hierbei steht  $\frac{\Delta \dot{P}}{\Delta t}$  für die Druckabfallrate,  $\dot{Q}$  für den Volumenstrom,  $r$  für den Radius,  $\eta_0$  für die Nullscherviskosität und  $n$  für den Scherverdünnungsexponenten.

Nach der Düse wird der Schmelzestrom durch einen rotierenden Messerkopf granuliert. Durch Korrelation des Durchsatzes mit der Messerdrehzahl und der Anzahl der Messer auf dem Messerkopf können die Partikelmassen und -größen (Gleichung 6.11 und 6.12) berechnet werden.

$$m_{\text{Partikel}} = \frac{\dot{Q}_{\text{Loch}} * \rho_{\text{Schmelze}}}{n_{\text{Messerdrehzahl}} * n_{\text{Messer}}} \quad (6.11)$$

$$V_{\text{Partikel}} = \frac{m_{\text{Partikel}}}{\rho_{\text{Schaumstoff}}} \quad (6.12)$$

$m_{\text{Partikel}}$  steht für die Masse eines Partikels,  $n_{\text{Messerdrehzahl}}$  für die Messerdrehzahl,  $V_{\text{Partikel}}$  für das Volumen eines geschäumten Partikels und  $\rho_{\text{Schaumstoff}}$  für die Dichte des Schaumstoffs.

Das theoretische Volumenexpansionsverhältnis kann vereinfacht mittels Gleichung 6.13 abgeschätzt werden.

$$\rho_{\text{Schaum}} = \frac{1}{\frac{\Phi_{\text{Treibmittel}}}{\rho_{\text{Treibmittel}}} + \frac{\Phi_{\text{Polymer}}}{\rho_{\text{Polymer}}}} \quad (6.13)$$

Hierbei steht das  $\Phi_i$  für den Volumenanteil in % und  $\rho_i$  für die Dichte von i. Für das Gas wird das molare Normvolumen von 22,4 mol/l herangezogen. Diese Gleichung beschreibt jedoch nur die Expansion im Idealzustand und vernachlässigt weitere Einflussgrößen wie die rheologischen Eigenschaften, das Kristallisations- und Erstarrungsverhalten sowie die Löslichkeit, die Diffusions- und die Desorptionsgeschwindigkeiten des Treibmittels im Polymer.

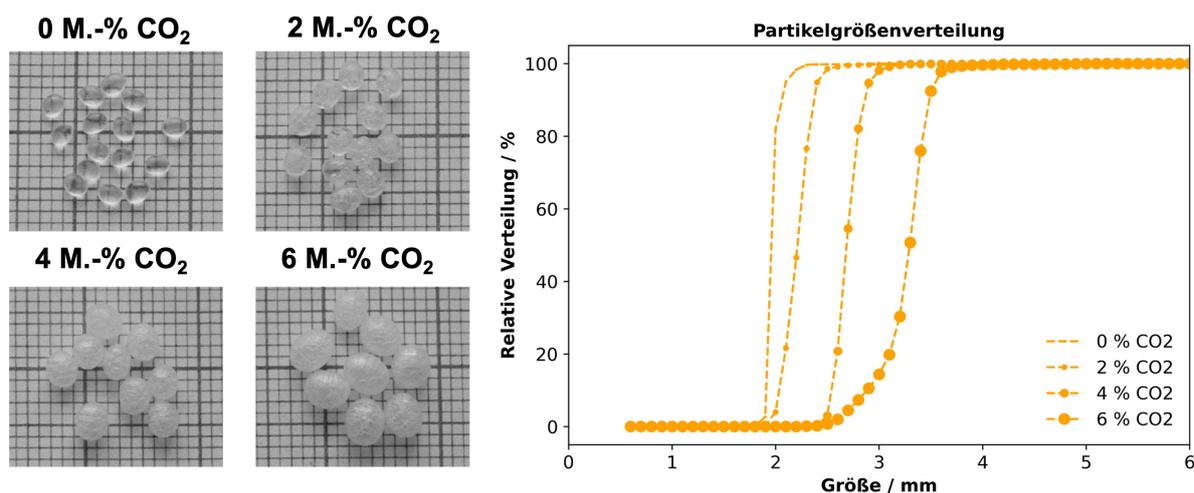
### 6.2.2 Variation der CO<sub>2</sub>-Konzentration

Zunächst wird der CO<sub>2</sub>-Gehalt sukzessive von 0 auf 6 M.-% erhöht und für die weiteren Versuchsreihen festgelegt. In der Literatur sind auch höhere Gehalte an CO<sub>2</sub> von bis zu 9 M.-% in der Schaumextrusion verwendet worden. [221] Allerdings sorgt eine Erhöhung bei der hier verwendeten Anlage zu einer Brückenbildung in der UWG und damit zu einem Abschalten der Anlage. Die Prozessparameter und die Dichten der Partikel sind in Tabelle 6.5 zusammengestellt. Die Wassertemperatur beträgt 55 °C, die Messerdrehzahl 3500 U/min und es wurde kein Wasserdruck beaufschlagt. Als Düsenprofil werden zwei Düsenlöcher mit einem Durchmesser von 1,4 mm bei einem Durchsatz von 6,5 kg/h verwendet. Das Düsenprofil und auch der Durchsatz werden erst in Abschnitt 6.2.6 verändert.

**Tabelle 6.5** – Übersicht der relevanten Schäumparameter bei einer Variation des CO<sub>2</sub>-Gehaltes

CO <sub>2</sub> Anteil / M.-%	Massetemperatur / °C	Druck an der Lochplatte / bar	Dichte / kg/m <sup>3</sup>
0	197	115	1262 ± 28
2	197	165	969 ± 32
4	185	155	544 ± 29
6	171	165	301 ± 24

Die Variation des Treibmittelgehaltes geht mit einer Änderung der Massetemperatur und des Drucks an der Lochplatte einher. Dies liegt daran, dass das Treibmittel der Schmelze zugesetzt wird und diese plastifiziert. In der Folge müssen die Temperaturen reduziert werden, um Zellkoaleszenz zu verhindern und den Schaumstoff zu stabilisieren. Außerdem kann ein hoher CO<sub>2</sub>-Gehalt nicht bei hoher Temperatur verarbeitet werden, da das Material sonst nicht granuliert werden kann. Abbildung 6.18 zeigt fotografische Aufnahmen der hergestellten Partikel in Abhängigkeit vom Treibmittelgehalt. Bei Betrachtung der Schaumpartikel zeigt sich, dass die Dichte mit steigendem CO<sub>2</sub>-Gehalt abnimmt. Außerdem lassen sich die Partikel erst ab einem CO<sub>2</sub>-Gehalt von über 4 M.-% erkennbar aufschäumen. In der Arbeit wurde bis zu einem Anteil von 6 M.-% CO<sub>2</sub> dosiert. Höhere Mengen an CO<sub>2</sub> (> 6 M.-%) sind theoretisch möglich.

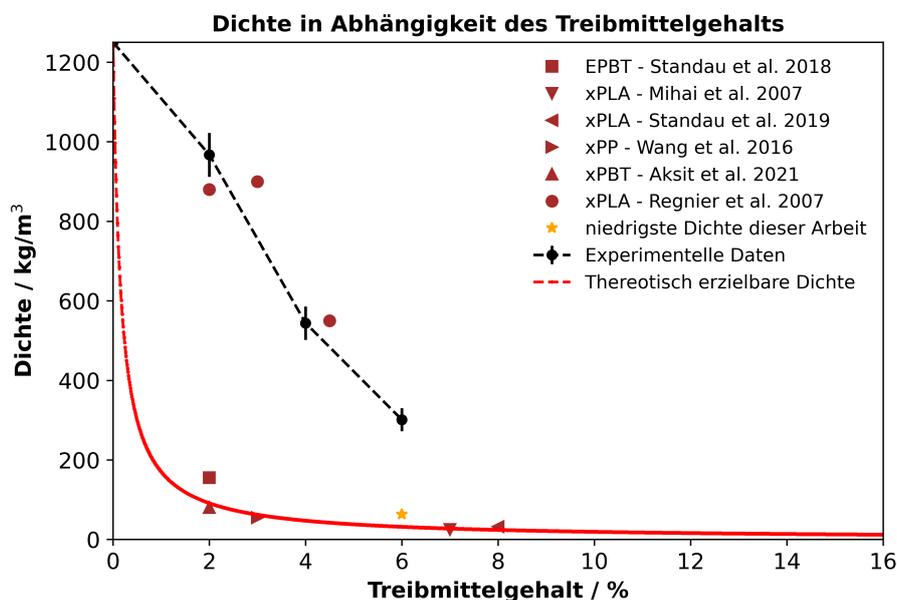
**Abbildung 6.18** – Partikelgrößenverteilung der (Schaum-) Partikel bei unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen von PLA

Mahmood et al. untersuchten die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in unterschiedlichen PLA-Typen bei 180 °C und zeigten, dass bei hohen Drücken über 150 bar bei 180 °C über 9 M.-% CO<sub>2</sub> gelöst

werden können. [9] Diese hohen Mengen sind allerdings aufgrund der verwendeten Anlage nicht verarbeitbar. Des Weiteren ist in Abbildung 6.18 die Größenverteilung der Partikel dargestellt. Es zeigt sich eine Verschiebung der Partikelgrößenverteilung mit dem CO<sub>2</sub>-Gehalt hin zu größeren Partikeldurchmessern. Da die Masse der Partikel gleich ist, jedoch eine geringere Dichte durch einen höheren Treibmittelgehalt erzielt wird, weisen die Partikel höhere Partikelgrößenverteilungen auf. 6 M.-% CO<sub>2</sub> konnten in einem stabilen Prozess verarbeitet werden und führten zu den geringsten Dichten. Aus diesem Grund werden mit diesem Treibmittelgehalt weitere Versuche durchgeführt.

Im Vergleich zur Herstellung anderer Partikelschaumstoffe wie EPBT [68] oder auch anderer extrudierter Schaumstoffe (PP [222], PE [223], PBT [224]) liegt der notwendige CO<sub>2</sub>-Gehalt vergleichsweise hoch.

Auf Basis des idealen Gasgesetzes wird die erzielbare Dichte in Abhängigkeit des Treibmittelgehaltes mittels Gleichung 6.13 abgeschätzt. Die berechneten Dichten werden den erzielten Dichten und Werten aus der Literatur gegenübergestellt (Abbildung 6.19).



**Abbildung 6.19** – Theoretische Dichten im Vergleich zu erzielten Schaumdichten aus der Literatur [52, 68, 142, 222, 224, 225]

Eine Gegenüberstellung der theoretisch erzielbaren Dichten mit denen der Literatur zeigt, dass diese gut übereinstimmen. Lediglich PLA weicht hiervon bei geringen Konzentrationen an Treibmittel ab. Im Vergleich zu schaumextrudiertem PLA liegen die erreichten Partikelschaumdichten über denen aus der Literatur. In der Literatur wurden mit 5 - 9 M.-% an CO<sub>2</sub>

Dichten zwischen 65 und 28 kg/m<sup>3</sup> erreicht. [142] Dies zeigt, dass noch Optimierungspotential für die Partikelschaumextrusion vorliegt. Die Optimierung des Prozesses durch Änderung der Prozessparameter wird in den folgenden Abschnitten systematisch durchgeführt.

#### *Zusammenfassung des Abschnittes*

Mit einem Anteil von 6 M.-% an CO<sub>2</sub> konnten ohne weitere Anpassungen des Prozesses Schaumpartikel mit mittleren Dichten von 301±24 kg/m<sup>3</sup> hergestellt werden. Geringere Konzentrationen des Treibmittels führten zu Schaumpartikeln mit geringerer Expansion. In der Literatur wurden geringere Dichten erzielt [52, 103, 142], was sich u.a. auf höhere Treibmittelkonzentrationen und andere Herstellungsprozesse zurückführen lässt. Auf Basis dieser Erkenntnisse werden die folgenden Versuche mit einer Treibmittelkonzentration von 6 M.-% an CO<sub>2</sub> durchgeführt.

### **6.2.3 Einfluss der Wassertemperatur**

Nach der Extrusion wird die gasbeladene Schmelze in die UWG übergeben, in der die Schmelze dann aufschäumt und zu Schaumpartikeln verarbeitet wird. In der UWG wird die gasbeladene Schmelze granuliert, abgekühlt und kann kristallisieren. Die Kristallisation hängt jedoch neben der Treibmittelbeladung [84, 87, 226] und der Art des Treibmittels [90] unter anderem von der Abkühlrate und damit den Prozesstemperaturen ab. Somit spielt die Wassertemperatur eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung der Schaumpartikelherstellung [70]. Die Temperatur des Wassers wird zwischen 35 °C (niedrigste erreichbare Temperatur) und 55 °C (5 K unterhalb der  $T_g$  von PLA) variiert. Eine Temperatur von über 50 °C führt im Verlauf des Prozesses zum Abschalten der Anlage, da es zu einer Brückenbildung der Partikel in der Trocknungseinheit kommt. Die Messerdrehzahl wird auf 3500 U/min bei einem CO<sub>2</sub>-Gehalt von 6 M.-% eingestellt. Es wird kein Wasserdruck beaufschlagt. Die weiteren Parameter zur Herstellung der Partikel und die resultierenden Dichten sind in Tabelle 6.6 zusammengestellt.

Aus den Prozessparametern zeigt sich kein deutlicher Einfluss der Wassertemperatur auf die Massetemperatur. Allerdings liegt der Druck an der Lochplatte bei Wassertemperaturen unter 45 °C höher. Der Prozess wurde über einen Zeitraum von mindestens 30 min konstant gehalten, wodurch die Änderung des Druckes nicht auf Prozessschwankungen zurückzuführen ist. Die

Ursache für den erhöhten Druck kann der direkte Kontakt des Prozesswassers mit der Schmelze an der Lochplatte sein.

**Tabelle 6.6** – Übersicht relevanter Schäumparameter bei einer Variation der Wassertemperatur

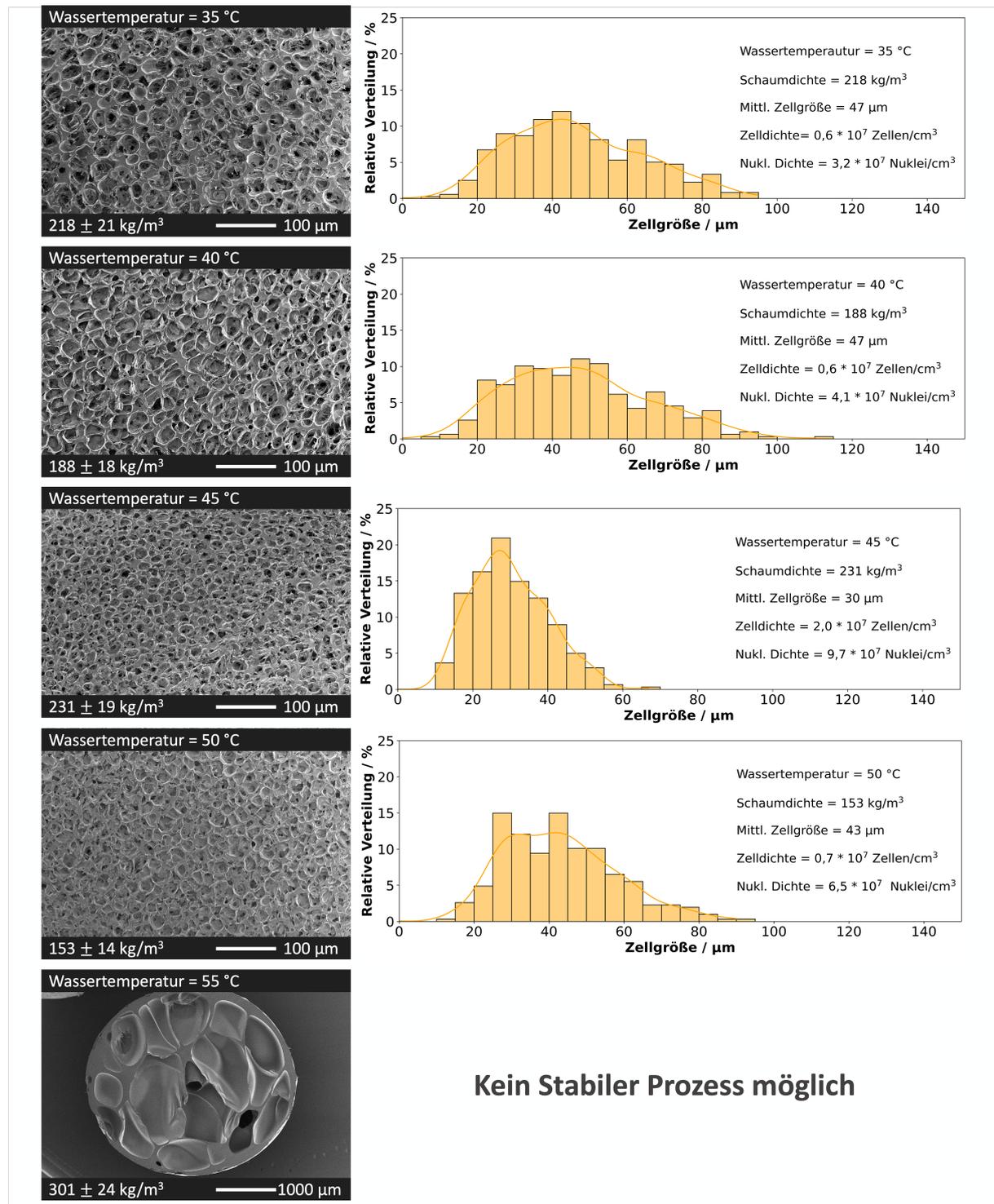
Wassertemperatur / °C	Massetemperatur / °C	Druck an der Lochplatte / bar	Dichte / kg/m <sup>3</sup>
35	155	155	218 ± 21
40	155	155	188 ± 18
45	155	148	231 ± 19
50	155	149	153 ± 14
55	155	149	301 ± 24

Es kann durch den Kontakt des Wassers zu einer Abkühlung der Schmelze unter die  $T_g$  an der Lochplatte kommen, wodurch der Druck sich schlagartig erhöht. Da dies allerdings in sehr kurzer Zeit und nur bei dem Kontakt zwischen Wasser und Schmelze stattfindet, bleibt der Einfluss relativ klein.

Die hergestellten Partikel werden hinsichtlich der morphologischen Eigenschaften analysiert, um den Einfluss der Wassertemperatur auf die Zellstruktur herauszuarbeiten. Die REM-Aufnahmen und Zellverteilungen der Schaumpartikel sind in Abbildung 6.20 zusammengestellt.

Bei der niedrigsten erreichbaren Wassertemperatur von 35 °C weisen die Partikel eine mittlere Dichte von ca. 220 kg/m<sup>3</sup> auf. Durch die Erhöhung der Temperatur auf 40 °C sinkt die mittlere Dichte auf ca. 190 kg/m<sup>3</sup>. Anschließend steigt die Dichte bei 45 °C auf ca. 230 kg/m<sup>3</sup> und fällt bei 50 °C auf 153 kg/m<sup>3</sup> ab. Bei höheren Temperaturen über 50 °C erhöht sich die erzielte Dichte deutlich und der Prozess wird instabil.

Die Erhöhung der Dichte bei Temperaturen (über 50 °C) liegt daran, dass der Schaum nicht ausreichend stabilisiert werden kann und daher nach der Expansion schrumpft. Zudem erhöht sich aufgrund der hohen Temperatur die Diffusivität des Treibmittels. Dadurch entweicht mehr Treibmittel an der Oberfläche des Partikels und führt zu einer geringeren Expansion. Bei einer Wassertemperatur von 50 °C erstarrt der Partikel schneller und führt somit zu einer geringen Dichte. Temperaturen unter 50 °C führen zu Dichten auf einem Niveau von ca. 230 kg/m<sup>3</sup>. Bei diesen Temperaturen werden die Partikel sehr schnell abgekühlt und stabilisiert, wodurch die Expansionsfähigkeit sinkt.

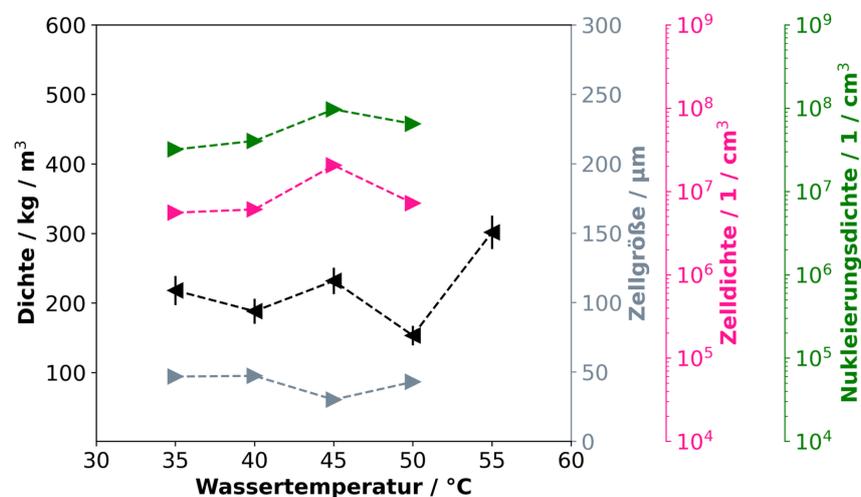


**Abbildung 6.20** – REM-Aufnahmen und Histogramme zur Zellgrößenverteilung der hergestellten Schaumpartikel bei variiertem Wassertemperatur in der UWG

Hinsichtlich der Zellgröße weisen alle Partikel bis 50 °C eine mittlere Zellgröße von unter 50 µm auf. Demnach beeinflusst die Wassertemperatur die Zellbildung in dem untersuchten Bereich kaum. Bei Temperaturen über 50 °C wurde die Zellgrößenverteilung nicht bestimmt, da

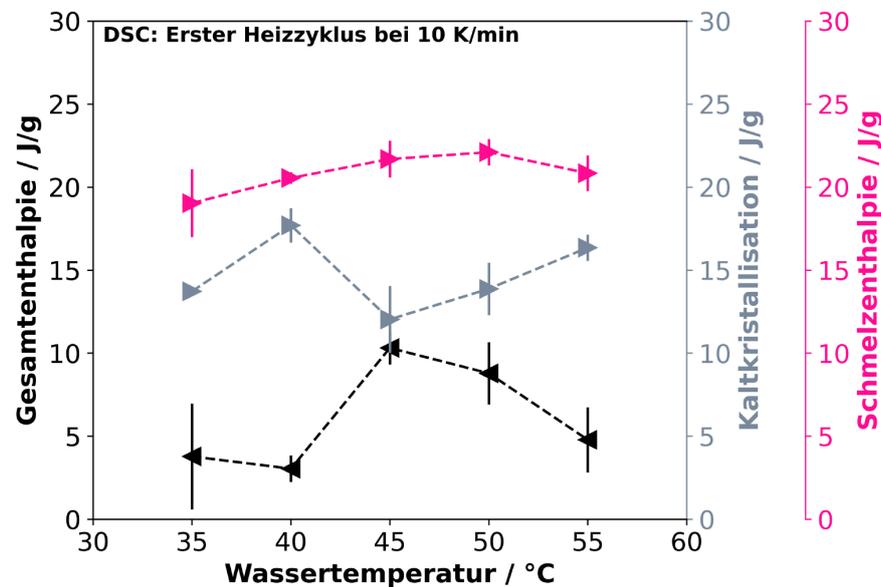
diese sehr inhomogen auch bei vergleichsweise großen Zellen von mehreren 100  $\mu\text{m}$ , vorliegt. Aufgrund der höheren Wassertemperatur kühlen die Partikel langsamer ab, wodurch diese nicht ausreichend schnell stabilisiert werden können. Daher kommt es bereits bei 55  $^{\circ}\text{C}$  zur Zellkoaleszenz. Zusätzlich sorgt noch gelöstes  $\text{CO}_2$  zu einer Reduzierung der Glasübergangstemperatur, wodurch die Stabilisierung gehemmt wird. Der Einfluss von  $\text{CO}_2$  auf die Glasübergangstemperatur wurde bereits in mehreren Arbeiten gezeigt. [83, 217, 227] Dabei können bereits geringe Mengen an  $\text{CO}_2$  eine deutliche Reduktion der Glasübergangstemperatur um mehrere Kelvin bewirken und die Stabilisierung im Herstellungsprozess verzögern. Während der Herstellung wird zwar ein Gehalt von 6 M.-%  $\text{CO}_2$  eingebracht, allerdings desorbiert das  $\text{CO}_2$  beim Verlassen der Düse sehr schnell und liegt damit bei der Stabilisierung deutlich unter 6 M.-%. Um eine Glasübergangstemperatur von 50  $^{\circ}\text{C}$  in PLA zu erreichen, muss beispielsweise ein  $\text{CO}_2$ -Gehalt von ca. 1,5 % vorliegen. [227]

Die Zell- und Nukleierungsdichten steigen mit der Wassertemperatur bis 45  $^{\circ}\text{C}$  und fallen bei 50  $^{\circ}\text{C}$  ab. Dies kann auf eine geringere Löslichkeit durch die allgemein höheren Temperaturen zurückgeführt werden. Durch die höhere Wassertemperatur kühlen die Partikel langsamer ab, wodurch die Löslichkeit reduziert und die Nukleierung gefördert wird. Hierbei wirken sich Nukleierung und Zellkoaleszenz entgegen. Bei zu hoher Temperatur (hier bei einer Wassertemperatur von 50  $^{\circ}\text{C}$ ) überwiegt die Zellkoaleszenz und die zu messende Zelldichte verringert sich. Allerdings sind die Unterschiede vergleichsweise gering. Eine Auftragung der Kennwerte (Dichte, Zellgröße, Zelldichte und Nukleierungsdichte) über der Wassertemperatur ist in Abbildung 6.21 dargestellt.



**Abbildung 6.21** – Auftragung der Dichte, Zellgröße, Zelldichte und Nukleierungsdichte für E-PLA bei unterschiedlichen Wassertemperaturen

Mit der Änderung der Wassertemperatur ist ein Einfluss auf die Kristallisation zu erwarten. Um dies zu analysieren, wurde das Aufschmelzverhalten der Partikelschäume mittels DSC untersucht. Die Kaltkristallisation, die Schmelzenthalpie und die Gesamtenthalpie aus der DSC-Messung sind in Abbildung 6.22 über der Wassertemperatur aufgetragen.



**Abbildung 6.22** – Auswertung der Schmelz- und Kristallisationsenthalpien der hergestellten Schaumpartikel bei variiertem Wassertemperatur in der UWG

Bei der Gegenüberstellung der Gesamtenthalpie zeigt sich kein direkter Zusammenhang mit der Wassertemperatur. Bei geringen Temperaturen (35 °C und 40 °C) und hohen Temperaturen (55 °C) liegen geringe Enthalpien vor. Auf Basis der DSC-Ergebnisse der Reinmaterialien ist eine Kristallisation nicht zu erwarten, da die Partikel i.d.R. deutlich schneller abkühlen, als in den durchgeführten DSC-Messungen. In [228] wurde die Abkühlung eines Granulats berechnet und gezeigt, dass die Oberflächentemperatur des Granulates sich sehr schnell (wenigen Millisekunden) an die Wassertemperatur annähert. Die Mitteltemperatur (gemittelte Temperatur eines Partikels) hingegen verringert sich deutlich langsamer und nimmt für PLA von 220 °C auf 120 °C in ca. 4,5 s, bei einer Wassertemperatur von 80 °C, ab. [228] Daraus kann eine mittlere Abkühlrate von 1200 K/min zur Einschätzung der Abkühlraten abgeleitet werden. Da das PLA bei diesen hohen Abkühlraten nicht kristallisiert, kann die Kristallisation auf den Einfluss von CO<sub>2</sub> oder auf dehn-induzierte Kristallisation zurückgeführt werden. Bisherige Studien haben gezeigt, dass der Einfluss von CO<sub>2</sub> die Kristallisationskinetik von PLA erhöht. [229, 230] Zudem wird durch die Zugabe von CO<sub>2</sub> die Glasübergangstemperatur [87, 227, 231–233] und die Kristallisationstemperatur [87, 229–232] reduziert. Die Kinetik wird hierbei unter anderem

von der Art des Treibmittels, der Abkühlrate und der Treibmittelkonzentration beeinflusst. [90] Die dehn-induzierte Kristallisation wurde bereits in der Literatur für die Schaumextrusion unter Einfluss von CO<sub>2</sub> untersucht. [230] Hierbei wurde gezeigt, dass eine erhöhte Dehnrates zur Ausbildung von mehr Kristallen führt und diese die Kristallwachstumsrate fördern. Takada et al. [87] zeigten außerdem für PLA, dass der Einfluss von CO<sub>2</sub> die Nukleierung von Kristalliten verlangsamt, jedoch die Wachstumsrate fördern kann.

Da während der Änderung der Wassertemperatur der Durchsatz und die Düsengeometrie konstant gehalten wurden, ist eine Änderung der Scher- und Dehnrates auszuschließen. Somit kann die Änderung der Kristallinität auf den Einfluss des CO<sub>2</sub> und das Abkühlverhalten zurückgeführt werden. Durch Dehnung während des Aufschäumens werden die Polymerketten verstreckt, wodurch Kristallite gebildet werden, die im Folgenden noch wachsen können. Bei geeigneten Abkühlverhalten (in diesem Fall bei einer Wassertemperatur von 45 °C und 50 °C) liegt vermutlich eine ausreichend hohe Mobilität durch das CO<sub>2</sub> vor, wodurch das Kristallwachstum begünstigt wird und zu hohen Kristallinitäten führt. Bei tieferen Temperaturen liegt eine niedrigere Mobilität vor und wenige Kristallite werden gebildet. Höhere Wassertemperaturen über 50 °C führen zu hohen Desorptionsraten, da die Temperaturen sehr nahe an der Glasübergangstemperatur (ca. 60 °C) liegen. Somit desorbiert das CO<sub>2</sub> sehr schnell und das Kristallwachstum wird weniger gefördert. Hierbei ist zu beachten, dass die Partikel in der UWG abkühlen, dadurch die Temperatur der Partikel sich über die Zeit ändert und zunächst nur an der Außenhaut eine geringe Temperatur vorherrscht.

Bei anderen Partikelschäumen wurde die Variation der Wassertemperatur in nur geringem Maße analysiert. Lediglich für EPBT gibt es Arbeiten, in denen der Einfluss der Wassertemperatur untersucht wurde. Allerdings konnten für PBT bei der Partikelherstellung keine ähnlich ausgeprägten Änderungen der Kristallinität festgestellt werden. Die Unterschiede in der Herstellung zwischen EPLA zu EPBT liegen an den unterschiedlichen Kristallisations- und Verarbeitungsverhalten. PBT kristallisiert deutlich schneller als PLA und wurde in der Literatur meist mit 2 M.-% CO<sub>2</sub> zu Partikeln verarbeitet. [70]

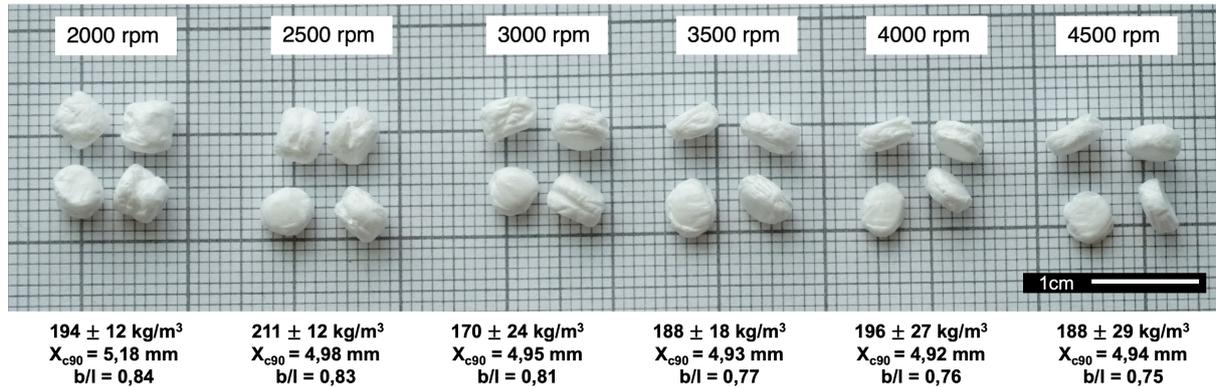
### *Zusammenfassung des Abschnittes*

Hypothese 2.1 bezieht sich darauf, dass die Einstellungen der UWG-Parameter die Dichte, Form und Morphologie der Partikel beeinflusst. Diese Hypothese wurde in diesem Abschnitt geprüft

und erweitert. Es wurde gezeigt, dass die Wassertemperatur sich sehr stark auf das Schäumresultat bei der Partikelschaumextrusion von PLA auswirkt. Aufgrund der Ergebnisse ist davon auszugehen, dass die Glasübergangstemperatur und die Diffusion von CO<sub>2</sub> eine enorme Rolle spielen. Durch schnelle Abkühlung in der UWG ist zu erwarten, dass das PLA nicht kristallisiert. Daher kann die gemessene Kristallinität auf die dehn-induzierte Kristallisation, gefolgt von CO<sub>2</sub> unterstütztem Kristallwachstum zurückgeführt werden. Durch die Variation der Wassertemperatur wird die Abkühlgeschwindigkeit der Partikel verändert. Es wird angenommen, dass geringe Wassertemperaturen das Kristallwachstum durch schnelles Abkühlen einschränken. Nofar et al. [145] und Ding et al. [83] haben mittels Hochdruck-DSC-Messungen gezeigt, dass hohe Abkühlraten zu geringeren Kristallinitäten führen. Für Schaumpartikel aus PBT wurde dies auch durch Kuhnigk et al. gezeigt. [69] Bei hohen Wassertemperaturen wird angenommen, dass die Desorption des CO<sub>2</sub> schneller abläuft und somit das CO<sub>2</sub> das Kristallwachstum nicht fördern kann, wie es bei anderen Untersuchungen an Kompaktmaterialien gezeigt wurde. [85, 87, 217]

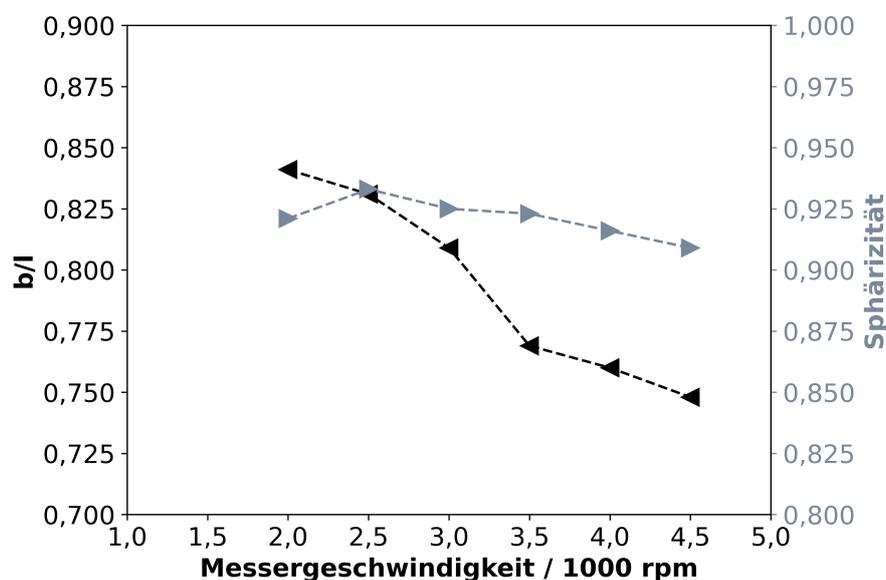
#### **6.2.4 Auswirkung der Messerdrehzahl**

Neben der Wassertemperatur spielt auch die Drehzahl des Messerkopfes bei der Herstellung der Schaumpartikel eine entscheidende Rolle. Eine erhöhte Drehzahl führt zu Partikeln mit geringerer Masse und beeinflusst somit die Abkühlung und die Form der Partikel. Inwiefern sich die Messerdrehzahl bei der Herstellung auf Schaumpartikel auswirkt, ist im Folgenden erarbeitet. Alle weiteren Parameter wurden während dieser Variation konstant gehalten. Der CO<sub>2</sub>-Gehalt wurde bei 6 M.-%, die Schmelztemperatur auf 155 °C und die Wassertemperatur auf 45 °C eingestellt. Die Messerdrehzahl wurde zwischen 2000 U/min und 4500 U/min variiert und die Partikel hinsichtlich der Form und der Morphologie untersucht. In Abbildung 6.23 sind die resultierenden Partikel dargestellt.



**Abbildung 6.23** – Optische Darstellung der Schaumpartikel in Abhängigkeit von der Messerdrehzahl mit Angabe der Dichte, der Partikelgrößenverteilung und des Breite zu Längenverhältnisses

Mit steigender Messerdrehzahl verändert sich die Form der Partikel von rundlichen zu zylinderförmigen Partikeln. Diese Formänderung kann durch die Sphärizität (ein Wert von 1 entspricht einem idealen runden Körper) oder dem Breite zu Längenverhältnis ( $b/l$ ) quantifiziert werden. Diese beiden Größen sind in Abbildung 6.24 über die Messerdrehzahl aufgetragen.

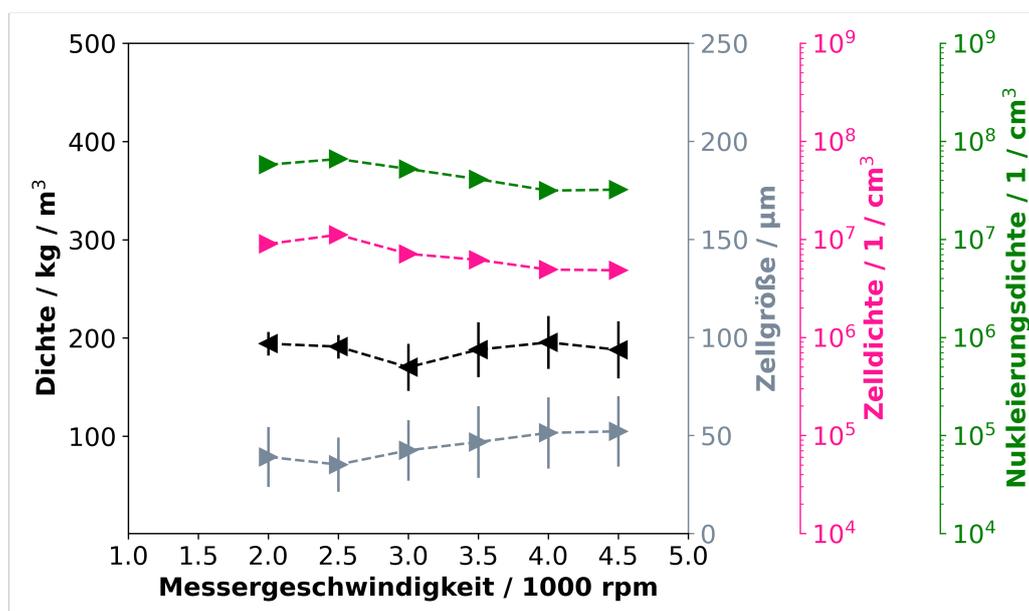


**Abbildung 6.24** – Breite zu Längenverhältnis und Sphärizität in Abhängigkeit von der Messerdrehzahl

Das Breite zu Längenverhältnis berechnet sich aus der kleinsten Ausdehnung dividiert durch die größte Ausdehnung, weshalb das  $b/l$  Verhältnis maximal 1 annehmen kann. Dieses Verhältnis sinkt mit steigender Drehzahl stetig, wodurch gezeigt wird, dass die Partikel sich in ihrem Aspektverhältnis verändern. Die Änderung der Form kann daran liegen, dass die Partikel erstar-

ren, bevor das Treibmittel diese gleichmäßig in alle Richtungen aufschäumt. Somit bildet sich ein Zylinder anstatt eines sphärischen Partikels, wie bereits bei den fotografischen Aufnahmen dargestellt ist. Durch die Erhöhung der Messerdrehzahl wird somit nur die Länge des Extrudats verändert.

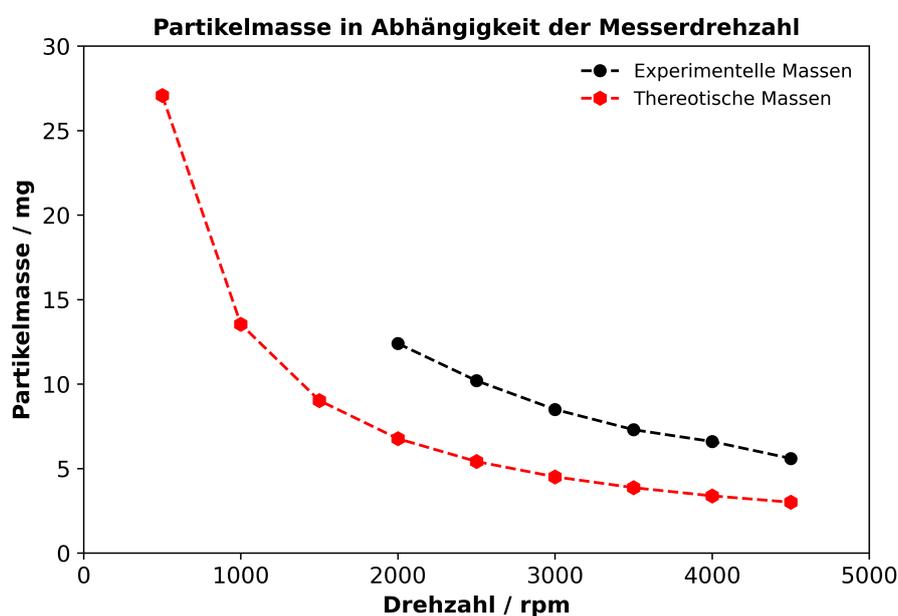
Neben der optischen Erscheinung sind die morphologischen Eigenschaften der Schaumstoffe ein weiteres wichtiges Merkmal. Alle morphologischen Kennzahlen sind in Abbildung 6.25 zusammengestellt.



**Abbildung 6.25** – Auftragung der Dichte, Zellgröße, Zelldichte und Nukleierungsdichte für E-PLA bei unterschiedlichen Messerdrehzahlen

Die Dichte wird nicht signifikant durch die Messerdrehzahl beeinflusst und liegt im Mittel bei ca. 200 kg/m<sup>3</sup>. Bei der Zellgröße, Zelldichte und Nukleierungsdichte sind nur geringe Unterschiede erkennbar. Mit steigender Drehzahl erhöht sich die durchschnittliche Zellgröße von ca. 30 µm bei 2000 U/min auf ca. 50 µm bei 4500 U/min. Die Zell- und die Nukleierungsdichten nehmen hierbei mit steigender Messerdrehzahl leicht ab. Aufgrund der höheren Messerdrehzahl erhöht sich die spezifische Oberfläche der Partikel und die Abkühlung erfolgt schneller. Da die Nukleierung von Zellen direkt proportional zu  $e^{1/T}$  stattfindet, werden theoretisch gesehen weniger Zellen nukleiert. Dieser Effekt ist jedoch nur schwach ausgeprägt, da die Stabilisierung (Abkühlung) und das Aufschäumen in wenigen Sekunden ablaufen.[25, 228, 234] Aus diesem Grund führt die Änderung der Messerdrehzahl nur zu einer geringen Änderung der Zellmorphologie.

Neben der Form und der Morphologie kann auf Basis der Messerdrehzahl und dem Durchsatz auch die Partikelmasse berechnet und Rückschlüsse auf den Prozess gezogen werden. In Abbildung 6.26 sind die theoretischen Massen den experimentellen Massen gegenübergestellt. In dieser Abbildung zeigt sich, dass die experimentellen Massen über den theoretischen liegen. Bei den Versuchen wurden zwei Düsen mit Durchmessern von 1,4 mm verwendet. Da die Partikelmassen um den Faktor 2 höher liegen, lässt sich daraus ableiten, dass nur eine der beiden Düsen bei der Verarbeitung geöffnet war. Hierbei ist zu erwähnen, dass es bei dem Starten des Prozesses das Material erstarren kann und somit eine Düse schließt.



**Abbildung 6.26** – Gegenüberstellung der theoretischen und der experimentellen Partikelmassen (bei 6,5 kg/h Durchsatz)

#### *Zusammenfassung des Abschnittes*

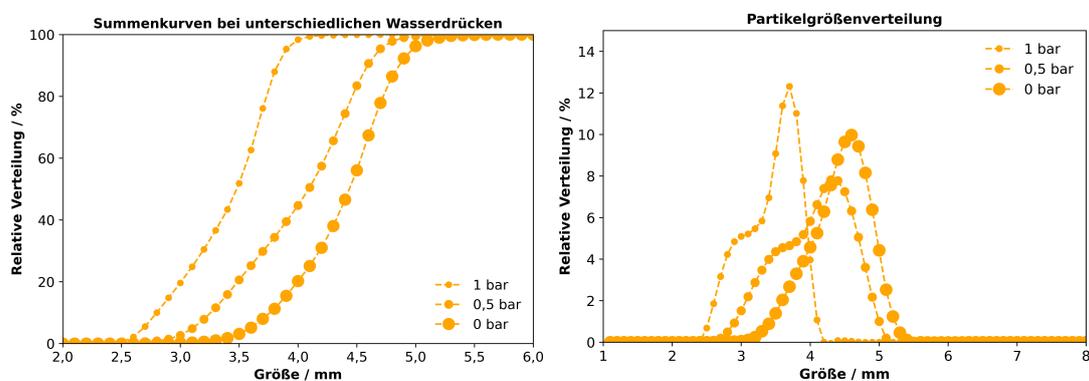
Hypothese 2.1 bezieht sich darauf, dass die Einstellungen der UWG-Parameter die Dichte, Form und Morphologie der Partikel beeinflusst. Diese Hypothese wurde in diesem Abschnitt im Bezug auf die Messerdrehzahl geprüft und erweitert. Es wurde gezeigt, dass eine höhere Messerdrehzahl zu kleineren Partikeln mit höherem spezifischen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis führt. Dies wirkt sich allerdings kaum auf die morphologischen Eigenschaften aus. Die Dichte der Partikel, die Zellgröße und die Zelldichte liegen bei allen Partikeln in einer Größenordnung vor. Allerdings wird die Form und Größe signifikant beeinflusst. Hinsichtlich der Messerdrehzahl wurden bisher nur wenige Studien durchgeführt. Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass

die Form von EPBT auch von der Messerdrehzahl beeinflusst wird. [91] Jedoch wurde dieser Einfluss bisher für kein weiteres Material gezeigt.

### 6.2.5 Variation des Wasserdrucks

Der Einfluss des Wasserdruckes in der UWG wurde bisher nur in geringem Ausmaß untersucht. [91, 111] Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass der Einfluss des Wasserdruckes von Material und Treibmittel abhängig ist. Für E-PLA ist dieser Einfluss noch nicht beschrieben und wird daher im Folgenden untersucht.

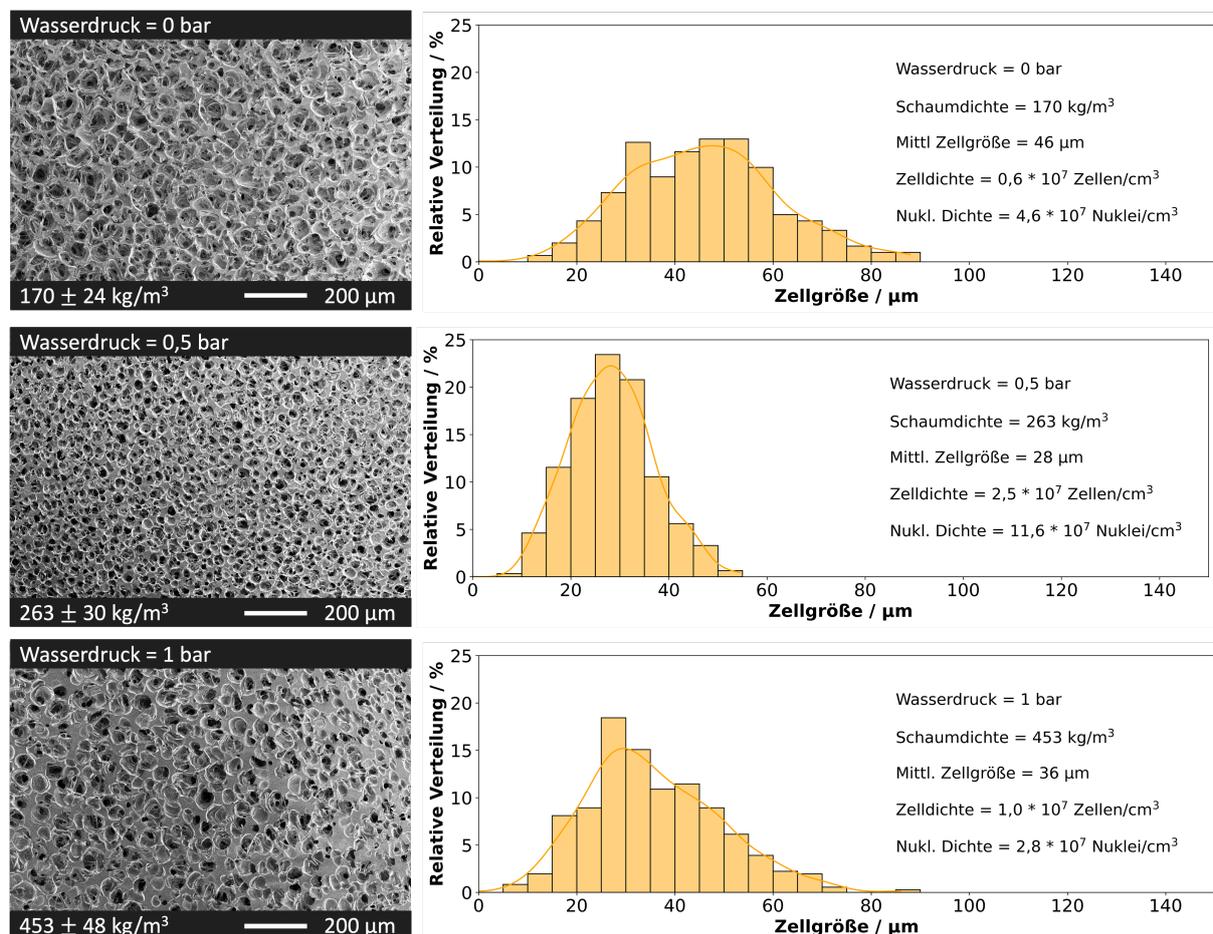
Es wurde ein CO<sub>2</sub>-Gehalt von 6 M.-% bei einer Messerdrehzahl von 2500 U/min verwendet. Durch die eingestellten Temperaturen resultierte eine Schmelztemperatur von 155 °C, bei einem Schmelzedruck von  $155 \pm 2$  bar. Während der Variation des Wasserdrucks wurde die Messerdrehzahl mit 3000 U/min und die Wassertemperatur mit 45 °C konstant gehalten. Der Wasserdruck wurde zwischen 0 und 1 bar variiert und die Schaumpartikel hinsichtlich der Partikelgröße, der Dichte und der Zellstruktur analysiert. Die Analyse der Partikelgrößenverteilung ist in Abbildung 6.27 dargestellt.



**Abbildung 6.27** – Partikelgrößenverteilung der (Schaum-) Partikel bei variiertem Überdruck in der UWG

In der linken Abbildung 6.27 sind die Summenkurven dargestellt, die sich mit steigendem Druck hin zu geringeren Partikelgrößen verschieben. Bei der Partikelgrößenverteilung (rechts) zeigt sich der gleiche Trend. Dies liegt daran, dass die Expansion der Partikel durch den Wasserdruck gehemmt wird. Somit weisen die Partikel ein geringeres Volumen und damit eine höhere Dichte auf. Inwiefern der Wasserdruck die Dichte und Morphologie der Partikel beeinflusst, ist in Abbildung 6.28 zusammengefasst.

Ohne Überdruck konnten Partikel mit einer mittleren Dichte von  $170 \text{ kg/m}^3$  hergestellt werden. Die Zellgrößenverteilung ist sehr homogen, was durch eine Gauß'sche Normalverteilung im Histogramm gezeigt wird. Die mittlere Zellgröße liegt bei  $46 \mu\text{m}$  mit einer Zelldichte von  $0,6 \cdot 10^7 \text{ Zellen/cm}^3$  und einer Nukleierungsdichte von  $4,6 \cdot 10^7 \text{ Nuklei/cm}^3$ . Durch Aufbringen eines Wasserdruckes von 0,5 bar erhöht sich die Dichte deutlich von  $170 \text{ kg/m}^3$  auf  $264 \text{ kg/m}^3$ . Die Zellgröße reduziert sich auf  $28 \mu\text{m}$ , die Zelldichte steigt auf  $2,5 \cdot 10^7 \text{ Zellen/cm}^3$  und die Nukleierungsdichte auf  $11,6 \cdot 10^7 \text{ Nuklei/cm}^3$ . Bei einem Wasserdruck von 1 bar erhöht sich die Dichte deutlich bei höherer Zellgröße und geringerer Zelldichte ( $1 \cdot 10^7 \text{ Zellen/cm}^3$ ). Die Nukleierungsdichte fällt bei 1 bar Wasserdruck auf  $2,8 \cdot 10^7 \text{ Nuklei/cm}^3$  ab. Ein geringer Überdruck wirkt der Expansion entgegen und führt damit zu höheren Dichten und kleineren Zellen.



**Abbildung 6.28** – Partikelgrößenverteilung der (Schaum-) Partikel bei variiertem Überdruck in der UWG

Auch Shabani et al. [111] schreiben, dass bei ETPU ein erhöhter Wasserdruck der Expansion entgegenwirkt. Dies wurde jedoch nicht weiter ausgeführt. Köppl et al. [91] konnten einen

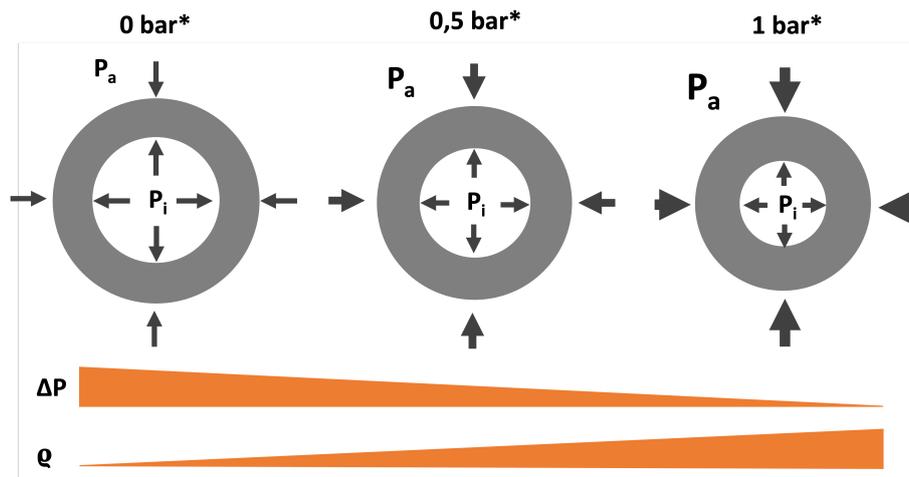
gegenteiligen Effekt für EPBT feststellen. In Tabelle 6.7 sind die Materialeigenschaften und die Erkenntnisse aus der Literatur und der vorliegenden Arbeit zusammengetragen. Aus den Daten ergibt sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Materialien und dem Verhalten bei einer Erhöhung des Druckes. Auf Basis der Materialkennwerte könnte die Stabilisierung der Partikel das unterschiedliche Verhalten unter Wasserdruck erklären. PBT kristallisiert generell deutlich schneller als PLA und weist eine höhere Glasübergangstemperatur als TPU auf. Dadurch werden PBT-Partikel schnell in der UWG stabilisiert. TPU liegt mit einem geringen  $T_g$  vor, wodurch ein erhöhter Wasserdruck die Partikel noch komprimieren kann. PLA hingegen kristallisiert langsam, wodurch die Partikel bis zur Stabilisierung durch den Wasserdruck komprimiert werden können. Es kann bei dem Einfluss des Wasserdruckes jedoch davon ausgegangen werden, dass ein ausreichend hoher Wasserdruck zu höheren Dichten führt.

**Tabelle 6.7** – Gegenüberstellung der Materialparameter von PBT, TPU und PLA bei der Herstellung von Partikeln mittels Schaumextrusion auf Basis der Literatur

Polymer / -	Schmelzpeak / °C	Glasübergang $T_g$ / °C	Erhöhter Wasserdruck bar / Erkenntnis	Quelle
PBT	225	50	2 / niedrigere Dichte	[91]
TPU	150	-25	k.A. / höhere Dichte	[111]
PLA	150	58°C	0,5 und 1/ höhere Dichte	-

#### *Zusammenfassung des Abschnittes*

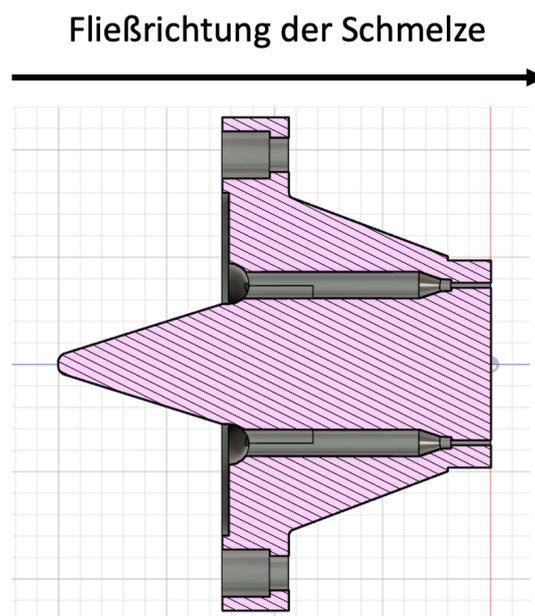
Hypothese 2.1 bezieht sich darauf, dass die Einstellungen der UWG-Parameter die Dichte, Form und Morphologie der Partikel beeinflusst. Diese Hypothese wurde in diesem Abschnitt geprüft und erweitert. Für E-PLA bewirkt eine Erhöhung des Wasserdrucks in der UWG eine Zunahme der Dichte. Dies liegt an dem erhöhten Widerstand gegenüber der Expansion und ist schematisch in Abbildung 6.29 dargestellt. Mit steigendem Überdruck wird die Druckdifferenz zwischen dem Gas im Inneren des Partikels und des Wasserdrucks reduziert. Dadurch werden die Partikel an der Expansion gehindert und die Dichte erhöht sich. Zudem wird die Morphologie derart beeinflusst, dass die Zellgrößen verringert werden, was mit der höheren Dichte zusammenhängt.



**Abbildung 6.29** – Schematische Darstellung des Einflusses des Wasserdrucks auf das Partikelvolumen (Dichte) bei EPLA (\* = Überdruck), mit  $P_a$  als Außendruck und  $P_i$  als Innendruck

### 6.2.6 Auswirkung des Düsenprofils

In der Arbeit wurden zum einen eine Lochplatte mit zwei geöffneten Löchern mit Durchmessern von 1,4 mm und zum anderen eine Lochplatte mit einem geöffneten Loch bei einem Durchmesser von 2,8 mm verwendet, um die Prozessunterschiede herauszuarbeiten. Eine Schnittansicht der Lochplatte mit Düsen ist in Abbildung 6.30 dargestellt.



**Abbildung 6.30** – Querschnitt einer Lochplatte

Die rheologischen Zustände in Düsen können auf Basis rheologischer Modelle beschrieben werden. Die bewährten Modelle können den Einfluss des Treibmittels und des Wassers allerdings nicht abdecken. Auf Basis der Geometrien der Düsen und des Durchsatzes werden zunächst die Wandscherraten bestimmt. Anschließend wird die repräsentative Scherrate  $\dot{\gamma}_r$  über Gleichung 6.14 berechnet. [219] Der Vorfaktor  $e_{\text{Kreis}}$  liegt bei 0,815 und ist ein dimensionsloser Korrekturfaktor zur Bestimmung der repräsentativen Scherrate bei Rohrquerschnitten. [219] Die repräsentative Scherrate hängt von dem Durchsatz  $\dot{Q}$  und dem Durchmesser  $D$  ab.

$$\dot{\gamma}_r = e_{\text{Kreis}} * \frac{32 * \dot{Q}}{\pi D^3} \quad (6.14)$$

Diese repräsentative Scherrate wird verwendet, um nach dem Modell von Carreau die repräsentative Viskosität der Schmelze zu ermitteln. Dies wurde für die verwendeten Durchsätze bei den beiden Düsenprofile durchgeführt. Die Parameter und die berechneten Werte sind in Tabelle 6.8 zusammengetragen. Hierbei wurde einmal das Düsenprofil für zwei Düsen mit einem Durchmesser von 1,4 mm bei einem Durchsatz von 6,5 kg/h, für zwei Düsen mit einem Durchmesser von jeweils 1,4 mm bei einem Durchsatz von 8 kg/h als auch für eine Düse mit einem Durchmesser von 2,8 mm bei einem Durchsatz von 8 kg/h berechnet.

**Tabelle 6.8** – Übersicht der berechneten rheologischen Daten für beide Düsenprofile bei einer Referenztemperatur von 180 °C

Parameter	Durchmesser 2 x 1,4 mm	Durchmesser 2x1,4 mm	Durchmesser 1x2,8 mm
Querschnitt mm <sup>2</sup>	3,08	3,08	6,16
Durchsatz / kg/h	6,5	8	8
Lochbelastung / kg/h	3,25	4,0	8
Wandscherrate / 1/s	2681	3300	825
Repräsentative Scherrate / 1/s	2185	2689	672
Repräsentative Viskosität / Pa·s	220	192	467
Theoretischer Druckabfall / bar/s	1085	1436	221
Theoretischer Druck / bar	168,5	181	55

Durch die Änderung der Düsengeometrien ändern sich die rheologischen Gegebenheiten. Es zeigt sich, dass die kleineren Düsen, trotz der geringeren Lochbelastung, deutlich höhere Wandscherraten als die größere Düse mit 2,8 mm aufweisen. Daraus resultiert eine geringere Viskosität, die durch die höhere repräsentative Scherrate hervorgerufen wird. Aufgrund des

strukturviskosen Verhaltens von Polymerschmelzen führen höhere Scherraten zu geringeren Viskositäten. Der theoretische Druckabfall wurde mittels einer Annäherung [80, 220] und der theoretische Druck nach dem Zusammenhang nach Hagen-Poiseuille berechnet. Obwohl die Viskosität der Schmelze bei der kleineren Düse geringer ausfällt, entsteht ein höherer Druck und damit ein höherer Druckabfall. Dies liegt an der höherem Verhältnis von Durchsatz zum Querschnitt der zwei Düsen mit einem Durchmesser von 1,4 mm. Für die zwei Düsen mit dem Durchmesser von 1,4 mm wurden die Druckverluste für zwei Durchsätze berechnet. Eine höhere Lochbelastung führt zu höheren Scherraten und damit zu geringeren Viskositäten, jedoch zu höheren Drücken und Druckabfallraten.

Bei einer Düse von 2,8 mm wurde ein Durchsatz von 8 kg/h gewählt. Dadurch konnte ein ähnliches Druck- und Temperaturprofil im Vergleich zum Setup von zwei Düsen mit jeweils 1,4 mm erzielt werden. Das Druckniveau entspricht bei einer Temperatur von 156 °C einem Druck von 157 bar vor der Lochplatte (Düse) und bei der größeren Düse von 2,8 mm ebenfalls einen Druck von 157 bar. Die Düsenprofile, die Eigenschaften des Prozesses und die Dichte der Partikel sind in Tabelle 6.9 zusammengefasst. Des Weiteren wurde die Messerdrehzahl auf 2500 U/min bei einer Wassertemperatur von 45 °C eingestellt und kein Wasserdruck beaufschlagt.

**Tabelle 6.9** – Übersicht der relevanten Schäumparameter bei zwei untersuchten Düsenprofilen

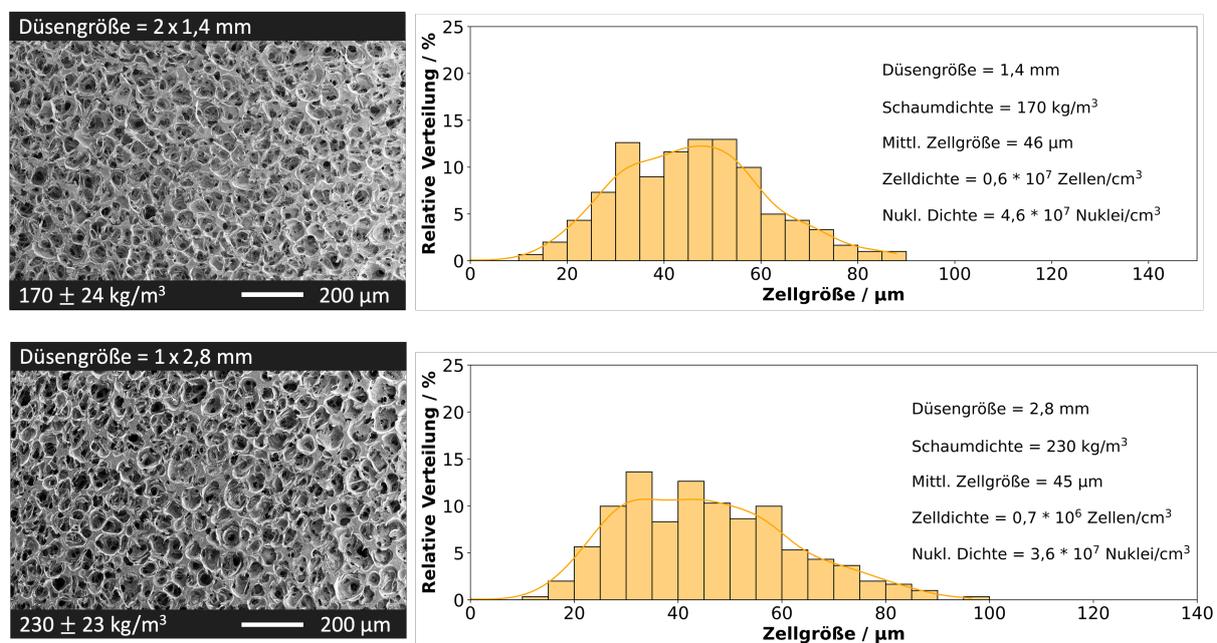
Düsendurchmesser / mm	Schmelzetemperatur / °C	Druck an der Lochplatte / bar	Dichte / kg/m <sup>3</sup>
2 x 1,4	156	157	170± 24
1 x 2,8	156	157	230± 23

Die Tabelle zeigt, dass die unterschiedlichen Düsen bei gleich eingestellter Temperatur einen ähnlichen Druck aufweisen. Dies war jedoch aufgrund der vorherigen Abschätzungen nicht zu erwarten. Dies kann an dem Druckverlust über der Lochplatte oder auch durch die unterschiedliche Kühlung des Prozesswassers an der Lochplatte liegen.

Aufgrund der unterschiedlichen Düsengrößen weisen die Partikel unterschiedliche Massen- und Größenverteilungen auf. Dadurch verändert sich auch das Abkühlverhalten während des Schäumprozesses und somit auch die Ausbildung der Zellstruktur sowie die resultierende Dichte. Vor einer tiefergehenden Betrachtung der rheologischen Gegebenheiten werden die Einflüsse auf die Morphologie in Abbildung 6.31 zusammengefasst.

Die Partikel mit der größeren Düse weisen in den Versuchen eine mittlere Dichte von  $230 \text{ kg/m}^3$  und die der kleineren Düse eine mittlere Dichte von  $170 \text{ kg/m}^3$  auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Partikel aus der größeren Düse länger benötigen, um abzukühlen (aufgrund höherer Masse). Daher können die Partikel nicht schnell genug stabilisiert werden. Durch die längere Zeit zur Stabilisierung kann der Schaumstoff wieder schwinden, was zu einer höheren Dichte führt. Die Zellgrößenverteilung der beiden Schaumpartikel bildet jeweils eine Gauß'sche Normalverteilung ab.

Die Schaumpartikel, die mit der größeren Düse (2,8 mm Durchmesser) hergestellt wurden, weisen eine mit  $45 \text{ }\mu\text{m}$  eine nahezu die gleiche mittlere Zellgröße wie die Partikel aus der kleineren Düse auf. Allerdings gibt es Unterschiede in der Zelldichte und der Nukleierungsdichte.



**Abbildung 6.31** – REM-Aufnahmen und Histogramme zur Zellgrößenverteilung der hergestellten PLA-Partikelschaumstoffe bei zwei Düsenprofilen

Die Partikel aus den kleineren Düsen (1,4 mm Durchmesser) weisen um ca. 10 mal höhere Zelldichten bei ähnlichen Nukleierungsdichten auf als die Partikel, die mit der größeren Düse hergestellt wurden. Die ähnliche Nukleierungsdichte liegt an den gleichbleibenden Parametern, wie beispielsweise der Materialzusammensetzung sowie dem Druck- und Temperaturprofil, sodass eine ähnliche Anzahl an Zellen nukleiert werden konnte.

Aufgrund der unterschiedlichen Durchmesser und damit der Fließwege, ändern sich die rheologischen Gegebenheiten während der Partikelschaumherstellung. Folglich verändern sich die

Druckverhältnisse, mit denen nach der Gleichung nach Hagen-Poiseuille (Gleichung 6.15) die Viskositäten der Schmelze abgeschätzt werden können.

$$\dot{Q} = \frac{4\pi r^4}{8\eta} \frac{\Delta P}{l} \quad (6.15)$$

Da bei den beiden Düsenprofilen gleiche Drücke gemessen wurden, können diese gleichgesetzt werden. Daraus können Druckverhältnisse und Viskositätsverhältnisse bestimmt werden. Der Druck  $P_1$ , der Druck der kleinen Düse, wird mit dem Druck der größeren Düse  $P_2$  gleichgesetzt. Somit ergibt sich Gleichung 6.16

$$\Delta p_1 = \Delta p_2 = \frac{8\eta_1}{4\pi r_1^4} * l_1 \dot{Q}_1 = \frac{8\eta_2}{4\pi r_2^4} * l_2 \dot{Q}_2 \quad (6.16)$$

Durch Kürzen der Konstanten wie  $\pi$  und der Länge der Düsen ergibt sich:

$$\frac{\eta_1}{r_1^4} * \dot{Q}_1 = \frac{\eta_2}{r_2^4} * \dot{Q}_2 \quad (6.17)$$

Durch Einsetzen der bekannten Größen kann das Verhältnis der Viskositäten bestimmt werden.

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{r_1^4}{r_2^4} * \frac{\dot{Q}_2}{\dot{Q}_1} = \frac{(0,7\text{mm})^4}{(1,4\text{mm})^4} * \frac{8\text{kg/h}}{6,5\text{kg/h}} = \frac{1,92}{24,9} = \frac{1}{13,01} \quad (6.18)$$

Nach Gleichung 6.18 ergibt sich ein Verhältnis von  $\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{1}{13,01}$ . Da dies für eine Düse gilt und bei dem Düsenprofil 2 x 1,4 mm gewählt wurde, ergibt sich  $\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{1}{6,66}$ . Das bedeutet, dass die Viskosität in der großen Düse sechs mal höher ist, als in den kleinen Düsen. Hier muss allerdings beachtet werden, dass die Abschätzung auf Basis der gemessenen Drücke bei der Vernachlässigung vorhergehender Effekte durchgeführt wurde. Diese Effekte sind beispielsweise Druckverluste oder ein inhomogenes Temperaturprofil.

Auf Basis der rheologischen Charakterisierung des PLA wird für eine Temperatur von 180 °C die Viskosität für beide Düsenprofile berechnet. Dazu werden die repräsentativen Scherraten in den Düsen berechnet und nach dem Modell von Carreau modelliert. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 6.8 zusammengefasst. Die Viskosität liegt bei der Düse mit 1,4 mm bei 219 Pa·s und bei der Düse mit 2,8 mm Durchmesser bei ca. 466 Pa·s. Zur Berechnung der Viskositäten wurde die repräsentative Scherrate über die Gleichung 6.14 bestimmt. Das Verhältnis der Viskositäten

beträgt demnach  $\frac{1}{2,13}$  und weicht deutlich von modellierten Werten nach Carreau ab.

Die Unterschiede zwischen den modellierten Werten und den Berechnungen auf Basis der Druckverhältnisse können am Einfluss des CO<sub>2</sub> oder des Kühlmediums (Wasser in der UWG) liegen. Das CO<sub>2</sub> reduziert unter anderem die Viskosität [86, 235], welche das Druckniveau beeinflusst. Für Polystyrol wurde der Einfluss von CO<sub>2</sub> auf die rheologischen Eigenschaften ausführlich untersucht. Darin wurde gezeigt, dass das CO<sub>2</sub> den Scherverdünnungsexponenten nicht beeinflusst. [236] Folglich könnten die Unterschiede der theoretischen zu den realen Viskositätsverhältnissen am Abkühlverhalten liegen. Während des Prozesses liegt das Wasser mit relativ geringen Temperaturen an der Lochplatte an und kann dadurch bei der 2,8 mm Düse, aufgrund des größeren Querschnittes, zu deutlich stärkerer Unterkühlung führen. Um den Einfluss des Treibmittels und des Kühlmediums auf die Viskosität abschätzen zu können, werden die Viskositäten bei den Verarbeitungstemperaturen ermittelt.

Die Viskositäten können über die Gleichung nach Hagen-Poiseuille (Gleichung 6.19) näherungsweise über den Druck bestimmt werden.

$$\eta = \frac{4\pi r^4 \Delta P}{8\dot{Q} l} \quad (6.19)$$

Damit ergeben sich für den Prozess bei einer Düse von 2,8 mm eine Viskosität von 1332 Pa·s und bei zwei Düsen mit einem Durchmesser von 1,4 mm eine Viskosität von 205 Pa·s bei einer Massetemperatur von 156 °C. Da die Versuchstemperatur bei der Extrusion von der Messtemperatur im Rheometer abweicht, wird das Viskositätsprofil über einen Shift-Faktor angepasst. Dazu wird der Temperaturshiftfaktor über den Ansatz nach Arrhenius (6.20) mit einer Aktivierungsenergie von 125,85 kJ/mol und einer Referenztemperatur von 180 °C berechnet. Die Aktivierungsenergie wurde in scherrheologischen Untersuchungen bestimmt und kann über Gleichung 6.20 für die Zieltemperatur ermittelt werden. Die zugehörigen Messdaten zur Bestimmung der Aktivierungsenergie sind in Abbildung A.1 aufgetragen.

$$\alpha_T = e^{\frac{E_0}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})} \quad (6.20)$$

$\alpha_T$  steht hierbei für den Shiftfaktor der Temperatur,  $E_0$  für die Aktivierungsenergie,  $T$  für die Zieltemperatur und  $T_0$  für die Referenztemperatur. Der berechnete Shiftfaktor wird anschließend

verwendet, um die Viskosität bei der Temperatur und den Scherbedingungen in der UWG zu berechnen. Hierbei wird der Einfluss des CO<sub>2</sub> und des Wassers nicht berücksichtigt.

$$\eta_T = \frac{\alpha_T * A}{(1 + B * \gamma * \alpha_T)^c} \quad (6.21)$$

Durch die Berechnung des Shiftfaktors kann die theoretische Viskosität bei der entsprechenden Temperatur bestimmt werden. Der Einfluss des Druckes und des Treibmittels kann ebenfalls durch Shiftfaktoren beschrieben werden. [54]

$$\alpha_{\text{ges}} = \alpha_T * \alpha_P * \alpha_C \quad (6.22)$$

Hierbei stehen  $\alpha_P$  für den Shiftfaktor des Druckes und  $\alpha_C$  für den Shiftfaktor des Treibmittels. Die Viskosität kann bei den Gegebenheiten in der Extrusion berechnet und mit den Viskositäten nach Hagen-Poiseuille gleichgesetzt werden. Durch die Gegenüberstellung kann ein Shiftfaktor bestimmt werden. Dieser stellt einen gemeinsamen Shiftfaktor des Druckes während der Verarbeitung, der Plastifizierung infolge des CO<sub>2</sub> und der Temperaturabweichung aufgrund der Temperierung und des Kühlmediums Wasser an der Lochplatte dar. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 6.10 zusammengetragen.

**Tabelle 6.10** – Übersicht der berechneten rheologischen Daten für beide Düsenprofile unter den gegebenen Bedingungen

Parameter	Durchmesser 2 x 1,4 mm	Durchmesser 1 x 2,8 mm
Durchsatz / kg/h	6,5	8
Viskosität bei 180 °C / Pa·s	220	466
Shift-Faktor zu 156 °C	6,47	6,47
Viskosität bei 156 °C / Pa·s	425	913
Viskosität nach Hagen-Poiseuille / Pa·s	205	1332
Berechneter Korrektur-Faktor (Druck, Treibmittel, Temperaturabweichung)	0,135	2,92

Ein Vergleich der beiden Korrekturfaktoren der Düsenprofile zeigt, dass für den Prozess bei der Düse mit 2,8 mm ein höherer Korrekturfaktor von 2,92 vorliegt. Da dieser einem Wert größer 1 entspricht, liegt eine höhere Viskosität vor, als nach Hagen-Poiseuille berechnet wurde. Hierbei können Druckverluste am Zulauf für die Unterschiede verantwortlich sein. Zudem zeigt sich,

dass bei den Düsen mit einem Durchmesser von 1,4 mm ein Korrektur-Faktor unter 1 ermittelt wurde. Dies bedeutet, dass die Viskosität unter der berechneten liegt. Neben dem nicht direkt messbaren Einfluss von Druckverlusten entlang des Zulaufs zur Düse spielt die Temperierung der Lochplatte eine entscheidende Rolle. Die Lochplattentemperatur liegt mit 190 °C über der Schmelzetemperatur. Dies könnte zu einer Erwärmung der Schmelze hin zur Austrittsöffnung führen. Zur Abschätzung dieser Effekte wurde die Erwärmung durch Konvektion abgeschätzt. Die Annahmen und Berechnungen sind im Anhang zusammengefasst. In der Tabelle D.3 sind die ermittelten Kenngrößen und die Erwärmung dargestellt. Es zeigt sich, dass durch die Konvektion, aufgrund der höheren Düsentemperatur, die Schmelze sich kaum erwärmt. Aus den Abschätzungen geht allerdings hervor, dass sich die Temperatur der Schmelze durch Reibungseffekte deutlich erhöht. Die ermittelten Werte ergeben eine Erwärmung von ca. 5 K bei einem Düsendurchmesser von 2,8 mm. Bei der Düse mit den kleineren Lochdurchmessern von 1,4 mm ergibt sich allerdings eine Erwärmung um ca. 14,5 K. Dieser Unterschied in der Erwärmung unterstützt die Ergebnisse hinsichtlich der Korrekturfaktoren. Dadurch, dass die Erwärmung bei der kleineren Düse nicht mit einberechnet wird, liegt die "wahre" Temperatur über der gemessenen. Folglich wird durch die Berechnungen eine zu hohe Viskosität ermittelt. Dieser Trend ist grundsätzlich auch bei der größeren Düse zu erwarten, allerdings weniger stark ausgeprägt.

Neben der Änderung der Temperatur in der Düse und der Temperaturverteilung über den Querschnitt, können Druckverluste über den Zulauf in die Düse nicht gemessen werden. Dadurch, dass diese nicht berücksichtigt werden können, kann die Viskosität nicht exakt bestimmt werden.

#### *Zusammenfassung des Abschnittes*

Mit der Änderung des Düsendurchmessers und der Düsenanzahl verändern sich die Prozessbedingungen deutlich. Durch die Verwendung einer größeren Düse verändert sich das Scherprofil, sodass geringere Scherraten und höhere Viskositäten die Folge sind. Durch Einführung von Temperaturverschiebungsfaktoren wurde gezeigt, dass neben der Plastifizierung durch CO<sub>2</sub> zusätzliche Faktoren die Viskositäten und damit die Druckprofile beeinflussen. Hierbei können vor allem die Temperatur der Schmelze und der Druckverlust aufgrund des Zulaufs zur Düse als signifikante Einflussparameter angesehen werden. Diese werden in der UWG gemessen, können allerdings bis zum Austritt der UWG abweichen. Für beide Düsenprofile wurden relativ ähnliche Prozessbedingungen (Druck und Temperatur) verwendet, weshalb die hergestellten

Schaumpartikel mit vergleichbaren Dichten und morphologischen Eigenschaften hergestellt werden konnten.

### 6.2.7 Einfluss der Düsentemperatur

Die Temperatur der Schmelze wird durch Scherung und die eingestellten Temperaturen der Extrusionslinie und der UWG bestimmt. Für den Prozess der Partikelherstellung wird angenommen, dass vor allem die Lochplattentemperatur ein entscheidender Faktor ist, da direkt an der Lochplatte das Prozesswasser der UWG anliegt. Sofern die Temperatur der Lochplatte (material- und prozessabhängig) zu gering wird, kann die Schmelze durch das kühle Prozessmedium erstarren und das Drucklimit der Anlage überschreiten. Bei einer zu hohen Temperatur kann der Schaumstoff nicht ausreichend stabilisiert und keine niedrige Dichte erreicht werden.

Die Düse mit 2,8 mm Durchmesser kann stärker als die Düse mit 2 x 1,4 mm Öffnungen gekühlt werden. Dies liegt daran, dass ein kleineres Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis bei der größeren Düse vorliegt und die Schmelze somit nicht so schnell erstarrt. Dies ermöglicht tiefere Temperaturen der Lochplatte ohne dass es zu einem Abbruch des Prozesses kommt.

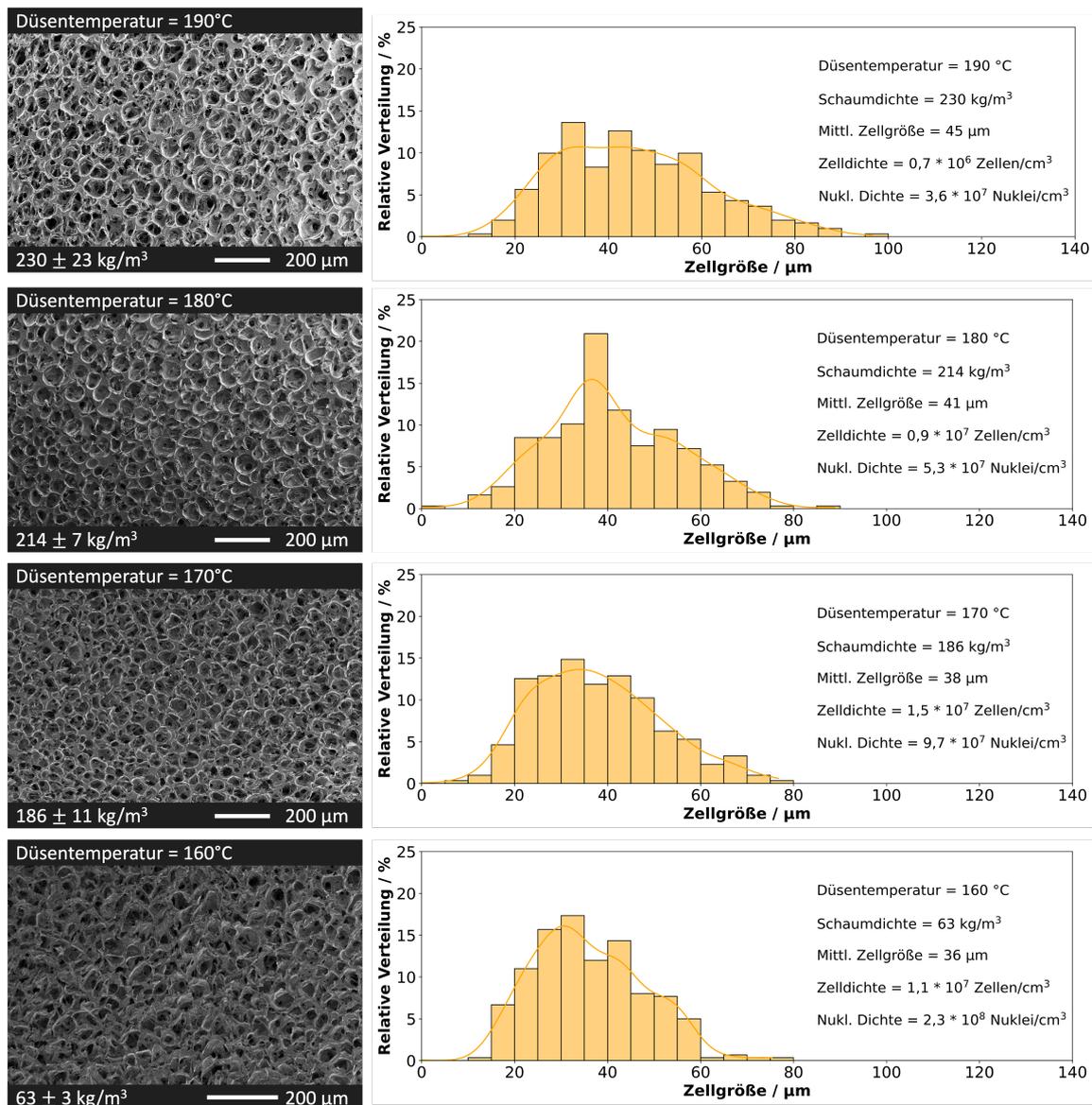
Die Variation der Lochplattentemperatur wurde bei einem CO<sub>2</sub>-Gehalt von 6 M.-% durchgeführt. Die Wassertemperatur wurde auf 45 °C und die Drehzahl des Messerkopfes auf 2500 U/min eingestellt, um sphärische Partikel zu erhalten. Basierend auf den Temperaturen des Extruders (140 °C) stellt sich eine Schmelzetemperatur von ca. 155 °C bei einem Druck vor der Lochplatte von 157 bar ein. Die Düsentemperatur hierbei beträgt 190 °C und wurde sukzessive bis auf 160 °C reduziert. Aufgrund dieser Temperaturänderung wird das Druck- und Temperaturprofil während des Prozesses verändert. Inwiefern sich diese Änderung auf die Schmelzetemperatur, den Druck vor der Lochplatte und die Dichte der Partikel auswirkt, ist in Tabelle 6.11 zusammengestellt.

**Tabelle 6.11** – Übersicht der Schäumparameter und Resultate bei der Variation der Düsentemperatur

Düsentemperatur / °C	Schmelzetemperatur / °C	Druck an der der Lochplatte / bar	Dichte / kg/m <sup>3</sup>	Viskosität nach Hagen Poiseuille / Pa·s
190	156	157	230 ± 23	1332
180	153	165	214 ± 7	1400
170	152	173	186 ± 11	1476
160	151	191	63 ± 3	1620

Wie aus Tabelle 6.11 hervorgeht, führt eine Reduzierung der Lochplattentemperatur zu einer verringerten Schmelzetemperatur sowie zu einem erhöhten Druck an der Lochplatte. Aufgrund der geringeren Temperatur der Lochplatte reduziert sich die Schmelzetemperatur um wenige Kelvin, womit sich die Viskosität der Schmelze erhöht und zu einem Anstieg des Drucks in der UWG und der Extrusionseinheit führt. Die notwendigen mittleren Viskositäten zur Erzeugung der hohen Drücke werden mittels der Gleichung nach Hagen-Poiseuille berechnet. Daraus resultieren Viskositäten von 1332 Pa·s bei 157 bar und 1620 Pa·s bei 191 bar. Da das Temperaturprofil der Düsen inhomogen vorliegt und die spezifischen Druckverluste in der UWG nicht bekannt sind, findet keine tiefergehende rheologische Analyse statt.

Die Temperatur wurde nicht weiter reduziert, da es bei höheren Drücken zu einer Notabschaltung der Anlagentechnik kommen würde. Dennoch ist der Einfluss der Düsentemperatur auf den Prozess und die Partikelherstellung deutlich zu erkennen. Wie in Tabelle 6.11 gezeigt, beeinflusst die Änderung der Düsentemperatur die resultierende Dichte signifikant. Durch die Reduzierung der Temperatur verringert sich die Schmelzetemperatur, womit die Partikel nach der Extrusion schneller erstarren. Dies wirkt sich direkt auf die Expansion und Stabilisierung der Partikel aus. Inwiefern sich diese Änderungen auf die Morphologie der einzelnen Partikel auswirken, ist in Abbildung 6.32 dargestellt.



**Abbildung 6.32** – REM-Aufnahmen und Histogramme der hergestellten Partikelschaumstoffe bei variiertem Düsentemperatur

Es werden die REM-Aufnahmen der Partikel gegenübergestellt. Die Morphologie der Partikel wird mittels Histogrammen unter Angabe der Zellgrößen, Zelldichten, Nukleierungsdichten und der Dichte beschrieben. Die Dichte und die Zellgrößen reduzieren sich, wobei die Zelldichten und die Nukleierungsdichten sich mit geringerer Düsentemperatur erhöhen. Bei einer Düsentemperatur von 190 °C weisen die Partikel eine mittlere Zellgröße von 45 µm auf. Mit abnehmender Düsentemperatur sinkt die mittlere Zellgröße auf 41 µm bei 180 °C auf 38 µm bei 170 °C und 36 µm bei 160 °C. Dies liegt an der höheren Viskosität der Schmelze bei geringeren Temperaturen, wodurch höhere Drücke und geringere Diffusionsraten die Folge sind. Durch die höheren Drücke werden mehr Zellen nukleiert, weshalb sich die Nukleierungsdichte erhöht. Aufgrund

der geringeren Diffusionsraten desorbiert das CO<sub>2</sub> langsamer und trägt länger zur Expansion bei, da die Polymerschmelze für einen längeren Zeitraum plastifiziert wird. [103, 237] Darüber hinaus geht mit einer höheren Schmelzeviskosität auch eine höhere Schmelzefestigkeit einher, die der Zellkoaleszenz entgegenwirkt und somit zu höheren Zelldichten führt.

#### *Zusammenfassung des Abschnittes*

Hypothese 2.1 bezieht sich darauf, dass die Einstellungen der UWG-Parameter die Dichte, Form und Morphologie der Partikel beeinflusst. Diese Hypothese wurde in diesem Abschnitt mit dem Fokus auf der Temperaturregelung der Lochplatte geprüft und erweitert. Es wurde gezeigt, dass die Temperaturregelung der Lochplatte maßgeblich den resultierenden Druck bestimmt. Eine tiefere Temperatur führt zu einer höheren Viskosität und damit zu einem erhöhten Druck, allerdings auch zu einer höheren Schmelzefestigkeit und geringerer Gasdiffusivität. Diese Eigenschaften sind förderlich für die Expansion sowie die Nukleierung und wirken der Zellkoaleszenz entgegen. Somit kann mit geringerer Lochplattentemperatur die Dichte als auch die Zellgröße reduziert und die Zell- und Nukleierungsdichte erhöht werden. Allerdings kann die Temperatur nicht beliebig reduziert werden. Bei zu geringen Temperaturen kristallisiert das Material, führt zum Überschreiten des Drucklimits und damit zur Notabschaltung der Anlagentechnik.

### **6.2.8 Auswirkung des PHBV-Anteils**

Durch das Blenden werden die Materialeigenschaften und damit die Herstellung von Schaumpartikeln verändert. Inwiefern sich das Blenden darauf auswirkt, wird im Folgenden anhand von PHBV als Blendpartner von PLA untersucht.

#### **6.2.8.1 Herstellung von PLA/PHBV Partikelschäumen**

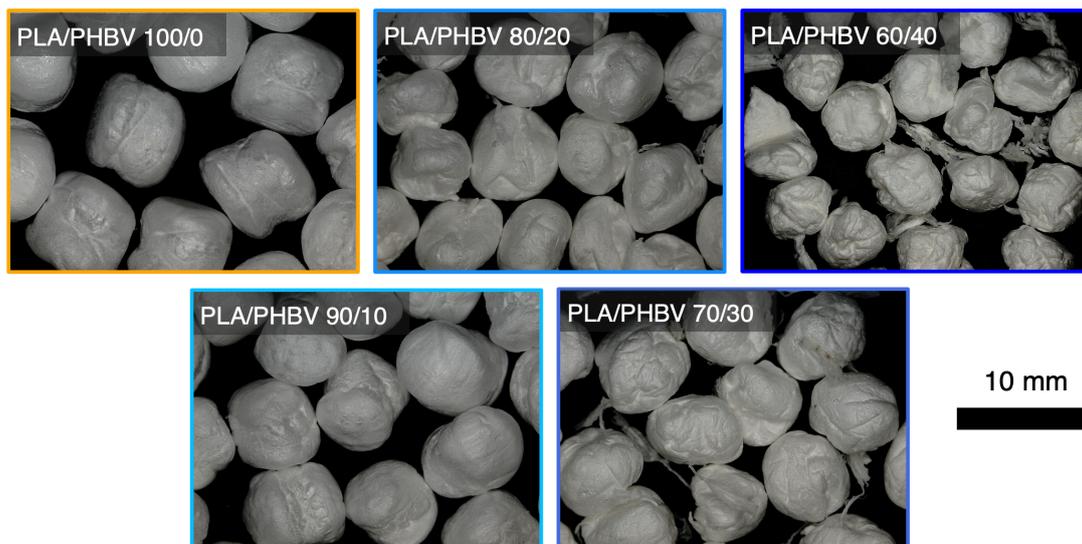
Die Auswirkung von PHBV auf die rheologischen und thermischen Eigenschaften von PLA wurden eingehend analysiert, um den Einfluss auf den Prozess und das Expansionsverhalten zu verstehen. Damit der Prozess abhängig von den Materialeigenschaften untersucht werden kann, werden die Materialien unter den gleichen Bedingungen wie das reine PLA verarbeitet. Daher wird ein Treibmittelgehalt von 6 % CO<sub>2</sub> und ein konstantes Temperaturprofil gewählt.

Die Temperaturen variieren hierbei prozessbedingt um  $\pm 1$  K. Die Wassertemperatur wurde auf  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  ohne Wasserdruck und die Messerdrehzahl auf  $2500\text{ U/min}$  eingestellt. Tabelle 6.12 zeigt die Zusammenstellung der Materialzusammensetzung, der Schmelztemperatur, des Druckes an der Lochplatte und der resultierenden Dichte. Zusätzlich sind in Abbildung 6.33 Aufnahmen der hergestellten Partikel zusammengestellt.

**Tabelle 6.12** – Übersicht der relevanten Schäumparameter für die Partikelschaumextrusion von PLA/PHBV-Blends mit einer Düsengröße von  $2,8\text{ mm}$  bei einer Düsentemperatur von  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $6\text{ M.-% CO}_2$

Material PLA:PHBV	Schmelztemperatur / $^{\circ}\text{C}$	Druck an der Lochplatte / bar	Dichte / $\text{m}^3$
100:0	150	191	$63 \pm 3$
90:10	150	153	$72 \pm 15$
80:20	151	132	$86 \pm 13$
70:30	150	101	$96 \pm 17$
60:40	151	81	$244 \pm 42$

Der Prozess wurde für reines PLA bei einem  $\text{CO}_2$ -Gehalt von  $6\text{ M.-%}$  und einer Düsentemperatur von  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , hinsichtlich einer niedrigen Dichte, optimiert. Die für PLA niedrigste erzielte Dichte beträgt  $63\text{ kg / m}^3$ . Anschließend wird PHBV zugegeben, wobei der Durchsatz konstant bei  $8\text{ kg / h}$ , gehalten wird.

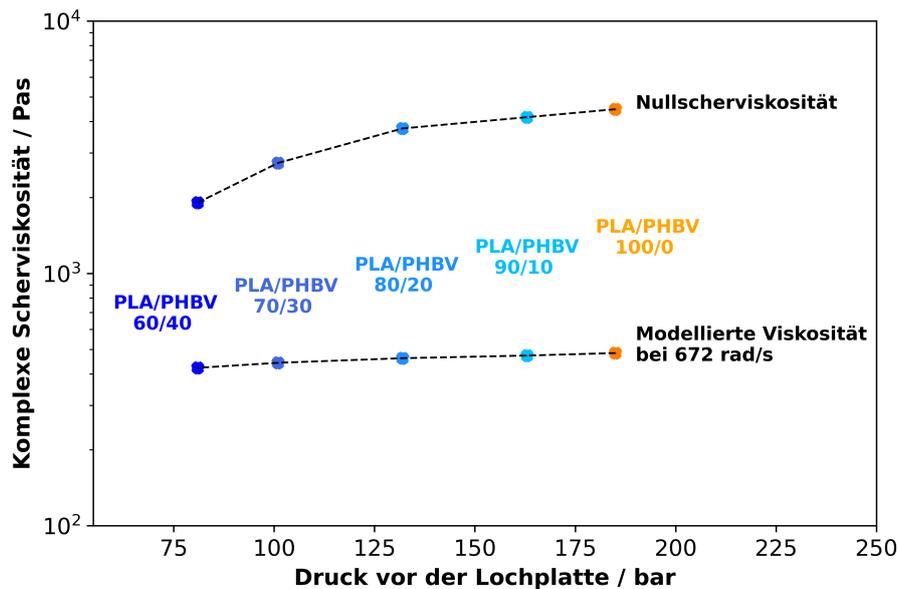


**Abbildung 6.33** – Optische Aufnahme von der hergestellten Schaumpartikel bei unterschiedlicher Materialzusammensetzung [199]

Optisch ist zu erkennen, dass alle Partikel eine zylinderartige Form aufweisen, die Partikel mit zunehmenden PHBV-Gehalt kleiner werden und damit die Dichte zunimmt. Darüber hinaus bildet sich Fäden an den Partikeln, die zeigen, dass die Partikel nicht ideal granuliert werden konnten. Ein Grund hierfür können die geringen Viskositäten der Blends sein, da hierdurch die Partikel nicht abgetrennt werden und sich um den Messerkopf wickeln können. Außerdem nimmt die Rauigkeit der Oberfläche mit steigendem PHBV-Gehalt zu. Dies kann daran liegen, dass das Treibmittel zum Aufreißen des Schaumstoffes führt, dadurch schnell entweicht und damit die Partikel teilweise kollabieren.

Durch die Zugabe von PHBV verringert sich, aufgrund der niedrigeren Viskosität der Blends, der Druck an der Lochplatte. In Abbildung 6.34 sind die resultierenden Drücke den gemessenen komplexen Viskositäten aus der Materialanalyse und der Modellierung nach Carreau gegenübergestellt.

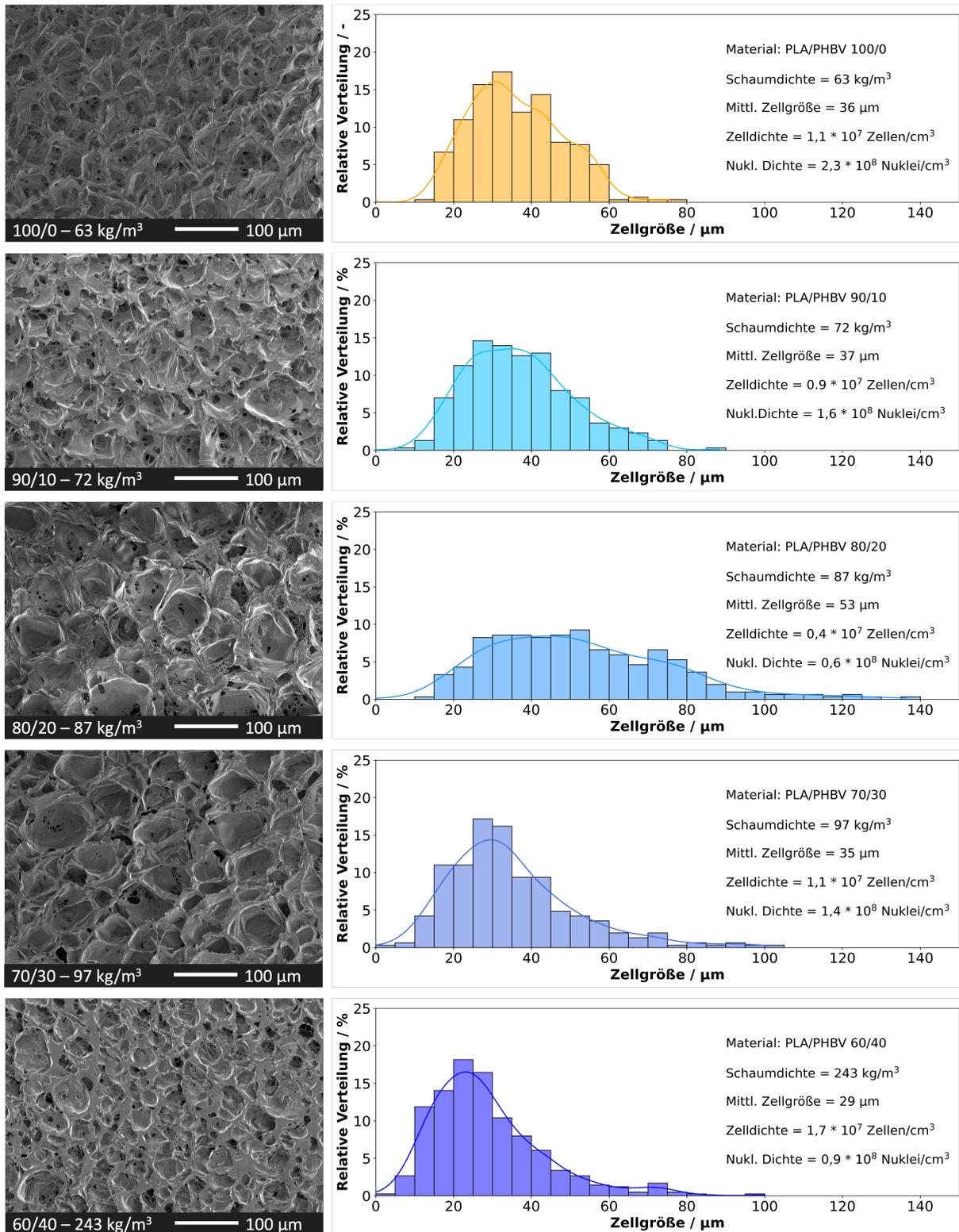
Es zeigt sich, dass die Drücke und die komplexen Nullscherviskositäten nicht linear zusammenhängen. Dies kann an dem unterschiedlichen Scherverdünnungsverhalten der Polymere liegen. Da während der Extrusion Scherraten von ca. 672 rad/s vorliegen, wirken sich die Unterschiede im Scherverdünnungsverhalten stark aus. Grundlegend für die unterschiedlichen Scherverdünnungsexponenten sind vermutlich die Blendstruktur und die spezifischen Wechselwirkungen der beiden Phasen miteinander. Bei der Betrachtung der modellierten Viskosität zeigt sich, dass die Werte in einem kleinen Bereich von ca. 400-450 Pa·s liegen. Diese Ergebnisse zeigen, dass aus den rheologischen Gegebenheiten die Druckverhältnisse nicht abgeschätzt werden können, sondern eine Simulation mit weiteren Einflussgrößen wie dem Treibmittelgehalt, dem Druckverlust und dem Temperaturprofil der Schmelze notwendig ist.



**Abbildung 6.34** – Gegenüberstellung des resultierenden Drucks und der komplexen Nullscherviskosität der verwendeten Materialien bei einer Referenztemperatur von 180 °C

Generell nimmt das Druckprofil jedoch mit steigendem PHBV-Anteil ab. Hierbei zeigt sich eine Abnahme des Druckes von 20 bis 30 bar pro 10 M.-% PHBV. Die Druckänderung wirkt sich auf das Aufschäumverhalten und die resultierende Dichte aus. Aufgrund des niedrigeren Drucks nehmen die Druckabfallrate und die Löslichkeit ab, wodurch sich die Keimbildung und Expansion verändern. Inwiefern sich die Zugabe von PHBV auf die Eigenschaften der Schaumpartikel auswirkt, ist in Abbildung 6.35 zusammengestellt.

Das unmodifizierte PLA konnte zu einer Dichte von  $63 \text{ kg/m}^3$  und einer durchschnittlichen Zellgröße von  $36 \mu\text{m}$  geschäumt werden. Innerhalb der Zellen sind kleine Frakturen in den Zellwänden zu erkennen. Dies deutet auf einen hohen Gehalt an offenen Zellen hin. Die Zelldichte der Schaumpartikel beträgt etwa  $1,1 \cdot 10^7 \text{ Zellen/cm}^3$  und liegt damit in einem ähnlichen Niveau wie die Literatur. [238–240] Da sich aufgrund der Zugabe von PHBV die Viskosität und damit der Druck reduziert, sind sowohl der absolute Druckabfall als auch die Druckabfallrate verringert. Dies beeinflusst wiederum die Keimbildung und das Zellwachstum.



**Abbildung 6.35** – REM-Aufnahmen und Zellgrößenverteilung von PLA und den PLA/PHBV-Blends im Partikelschaumextrusionsprozess [199]

Bei 10 M.-% PHBV verringern sich die Zell- und Nukleierungsdichte. Allerdings konnten ähnliche Zellgrößen von 37 µm erzielt werden. Die Zugabe von 20 M.-% PHBV zeigt den

gleichen Trend. Die Dichte erhöht sich auf  $87 \text{ kg/m}^3$ , die durchschnittliche Zellgröße steigt auf  $53 \mu\text{m}$  und die Zell- sowie die Keimbildungsdichte nehmen ab. Darüber hinaus liegt die Zellgrößenverteilung in einem breiteren Bereich vor.

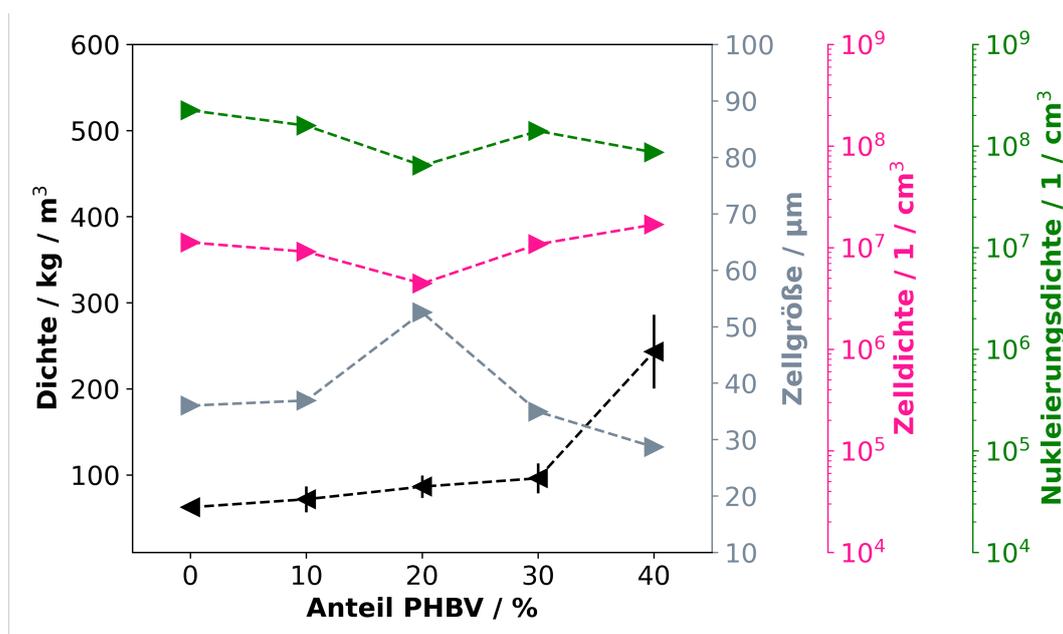
Die Probe mit der Zusammensetzung von 70 M.-% PLA und 30 M.-% PHBV zeigt einen anderen Trend auf. Die Dichte erhöht sich auf  $97 \text{ kg/m}^3$  und die mittlere Zellgröße sinkt von  $53 \mu\text{m}$  auf  $35 \mu\text{m}$ . Ab dieser Konzentration erhöhen sich die Zell- und Nukleierungsdichten. Dies deutet darauf hin, dass das PHBV nukleierend wirkt. Da PHBV schneller als PLA kristallisiert, kann es während des Aufschäumens als Zellnukleierungsmittel wirken. Dadurch erhöht sich die Gesamtzahl der Zellen, was zu einer kleineren mittleren Zellgröße führt. Dies wird durch die Zelldichte von  $1,1 \cdot 10^7 \text{ Zellen/cm}^3$  bei 30 M.-% PHBV im Vergleich zu  $0,4 \cdot 10^7 \text{ Zellen/cm}^3$  bei 20 M.-% PHBV deutlich.

Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass sich bei der Zellnukleierung zwei Effekte entgegenwirken: (i) die reduzierte Nukleierung aufgrund eines geringeren Druckabfalls und (ii) die zunehmende Nukleierung aufgrund der Kristallisation der PHBV-Phase. Der Druckabfall und die damit einhergehende Nukleierung läuft deutlich schneller als die Kristallisation des PHBV ab. Dies kann angenommen werden, da die Abkühlraten bei der Granulierung von PLA im Bereich von  $1200 \text{ K/min}$  liegen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass bei PHBV oder PLA/PHBV-Blends die Abkühlraten in einem gleichen Größenbereich liegen. [228] Bei diesen hohen Abkühlraten können beispielsweise PBT oder PPS kristallisieren. [241] Da PBT vergleichbare Kristallisationsraten (etwas höhere Kristallisationskonstanten) aufweist, liegt es nahe, dass PHBV auch Kristallite ausbildet. [127, 242] Außerdem können durch die Scherströmung, während der Extrusion durch die Lochplatte und des Einflusses von  $\text{CO}_2$ , Kristallite gebildet werden. [243] Diese Kristallite können bereits während der Expansion vorliegen und somit bei der Nukleierung der Zellen wirken. Außerdem kann die Dehnung bei der Expansion zur Ausbildung von Kristalliten führen. [142, 243]

Bei einer PHBV-Konzentration von 40 M.-% steigt die Dichte auf  $243 \text{ kg/m}^3$ . Hierfür gibt es mehrere mögliche Ursachen, wie die geringere Löslichkeit des  $\text{CO}_2$ , der geringere Druck und die zunehmende PHBV-Phase, die schneller kristallisiert oder die geringeren Viskositäten der PHBV-reichen Blends. Die Zellgröße sowie die Zellgrößenverteilung verringern sich und die Zelldichte steigt. Es wurden allerdings weniger Zellen nukleiert und die Auswirkung des Drucks auf die Zellkeimbildung ist nach den Ergebnissen stärker ausgeprägt als die nukleierende

Wirkung von PHBV-Kristalliten. Die geringere durchschnittliche Zellgröße ist daher auf die höhere Dichte des Schaums zurückzuführen.

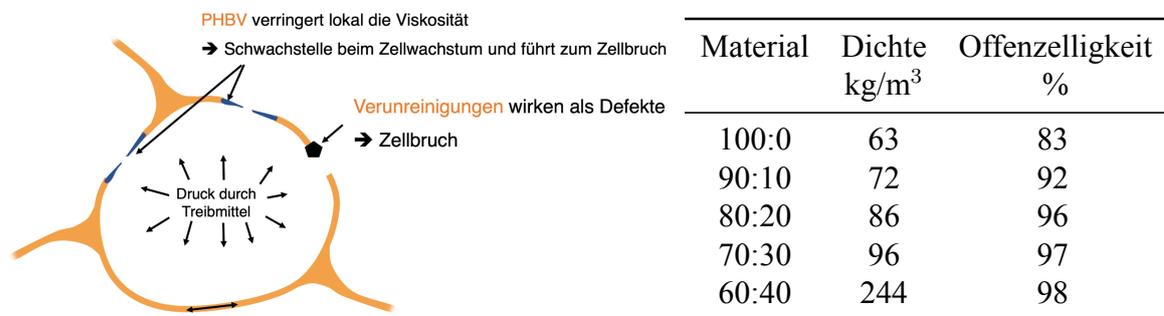
Die Auswertung der Morphologie ist in Abbildung 6.36 in Abhängigkeit von der Blendzusammensetzung dargestellt. Die Dichte nimmt nahezu linear mit dem Mischungsverhältnis zu. Der Blend mit 40-M.-% weicht jedoch mit einer höheren Dichte von diesem Verlauf ab. Alle Schaumpartikel haben eine geringe mittlere Zellgröße, die zwischen 29  $\mu\text{m}$  und 53  $\mu\text{m}$  liegt. Unter ihnen weist die Probe mit 20 M.-% PHBV die höchsten Zellgrößen auf. Hinsichtlich der Zelldichte und der Nukleierungsdichte liegt bei 20 M.-% PHBV ein Minimum vor. Dies kann an den gegenläufigen Nukleierungseffekten, des Druckabfalls und der zusätzlichen Grenzflächen liegen. Bei höheren Anteilen an PHBV hat der geringere Druckabfall einen größeren Einfluss und führt insgesamt zu einer geringeren Nukleierung. Generell zeigt der Trend, dass mit steigendem PHBV-Gehalt die Dichte sowie die Zelldichte zunehmen und die Zellgröße als auch die Nukleierungsdichte abnehmen.



**Abbildung 6.36** – Auftragung der Dichte, Zellgröße, Zelldichte und Nukleierungsdichte der Schaumpartikel bei unterschiedlichen Blendzusammensetzungen [199]

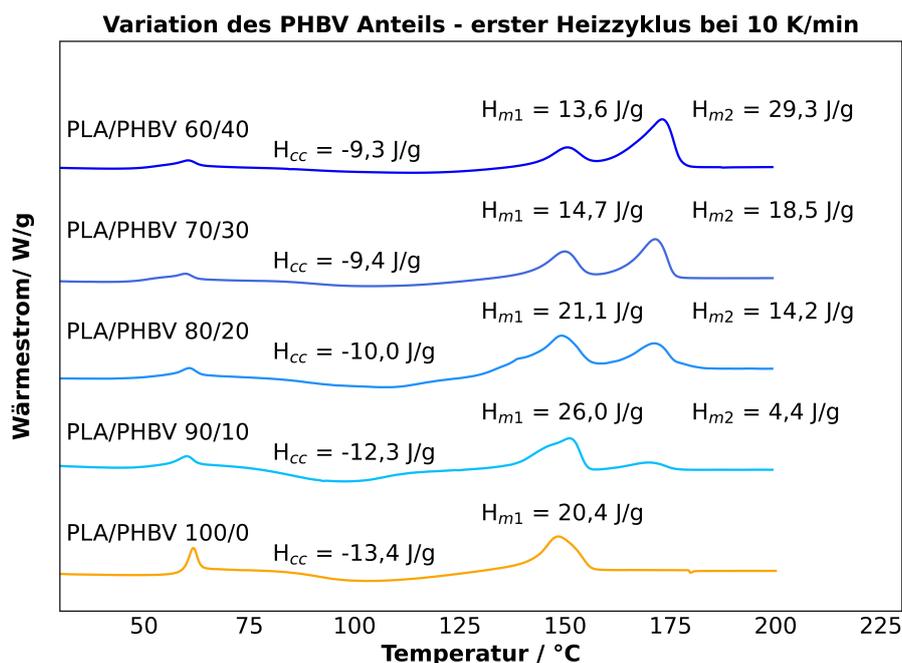
Neben den morphologischen Eigenschaften geben die REM-Aufnahmen einen weiteren Einblick in das Aufschäumverhalten. In den REM-Aufnahmen (6.35) sind aufgerissene Zellwände zu erkennen, die auf einen offenzelligen Anteil hindeuten. Die Offenzelligkeit der Materialien wird mittels Gaspiknometrie bestimmt. Die Schaumperlen aus PLA, ohne Zusätze von PHBV, weisen eine Offenzelligkeit von 83 % auf. Dies kann an den für Polyester typischen geringeren

Viskositäten liegen. Mit steigendem PHBV-Gehalt nimmt die Offenzelligkeit zu, was bedeutet, dass mehr Zellen aufgerissen sind. Bei 10 M.-% PHBV liegt die Offenzelligkeit bei 92 % und steigt bis auf 98 % bei 40 M.-% PHBV an. Dieser Anstieg könnte an der geringeren Viskosität und der damit geringeren Schmelzefestigkeit des Blends zusammenhängen. Zudem sind im PHBV Nukleierungsmittel (BN) enthalten, die als Fehlstellen fungieren können und ebenfalls den Zellbruch fördern. Außerdem könnte das PHBV durch die Scherströmung kristallisieren und somit die Dehnbarkeit der Schmelze verringern, wodurch es früher zum Aufreißen der Zellwände kommt. Diese Effekte sind schematisch in 6.37 unter Angabe der Offenzelligkeiten dargestellt.



**Abbildung 6.37** – Schematische Darstellung der Vorgänge beim Zellwachstum unter Anwesenheit von PHBV [20]

Neben den morphologischen Eigenschaften beeinflusst die Zugabe von PHBV auch die thermischen Eigenschaften. Um diese Eigenschaften zu analysieren, wurden diese mittels DSC untersucht. Die Resultate sind in Abbildung 6.38 für die hergestellten Schaumpartikel dargestellt.

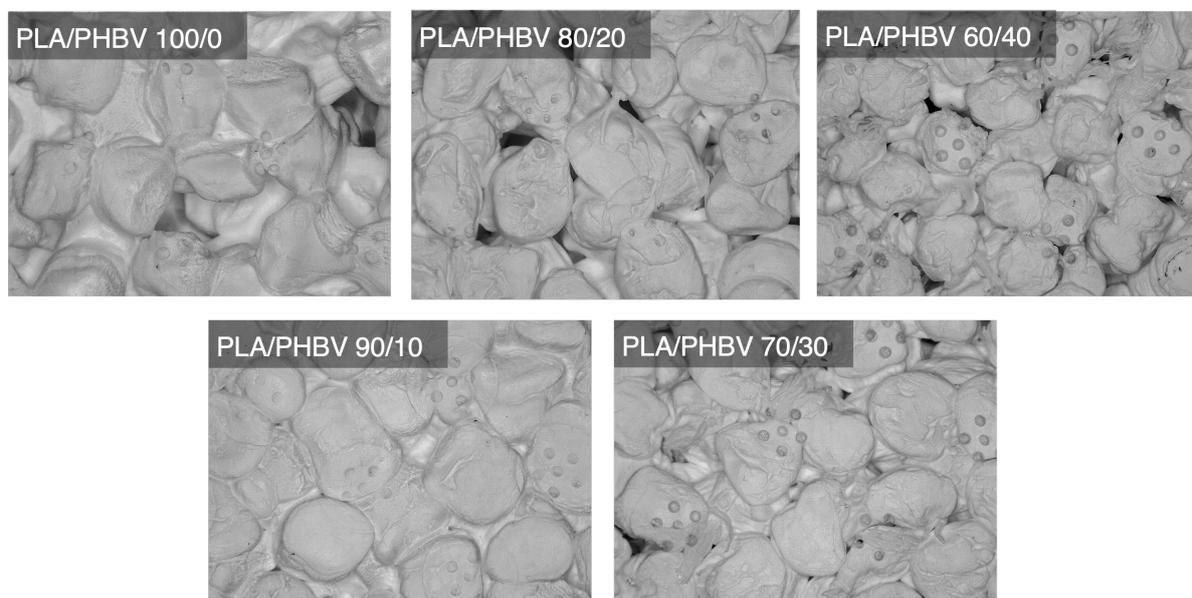


**Abbildung 6.38** – Erster Heizzyklus der hergestellten Schaumpartikel [199]

Das reine PLA weist einen Kaltkristallisationspeak und damit eine insgesamt niedrige Schmelzenthalpie von 7,0 J/g auf. Die Schaumpartikel des Blends PLA/PHBV 90/10 liegen mit einer geringeren Kaltkristallisation und höheren Schmelzenthalpie der PLA-Phase vor. Zudem zeigt sich ein höherer Schmelzpeak bei ca. 170 °C, welcher der PHBV-Phase zugeordnet werden kann. Der Schmelzpeak von PLA erhöht sich bis zu einem PLA/PHBV-Verhältnis von 90/10. Dies deutet darauf hin, dass das PHBV die Kristallisation von PLA auch bei niedrigen Konzentrationen fördert. Dieser Effekt konnte in den nicht-isothermen Kristallisationsversuchen jedoch nicht bestätigt werden. Allerdings beeinflusst das Treibmittel die Kristallisation und es kann bei der Expansion eine dehn-induzierte Kristallisation auftreten. Bei den Konzentrationen von 30 M.-% und 40 M.-% an PHBV beginnt die Enthalpie des niedrigeren Schmelzpeaks (von PLA) sich zu verringern und des hohen Schmelzpeaks zu erhöhen. Dies liegt an der Blendzusammensetzung. Da weniger PLA zur Bildung des niedrighschmelzenden Peaks und mehr PHBV zur Bildung der hochschmelzenden Kristalle zur Verfügung steht, verändern sich die Schmelzenthalpien entsprechend der Blendverhältnisse.

### 6.2.8.2 Verarbeitung im Formteilprozess

Die hergestellten Partikel sollen nach dem Stand der Technik weiterverarbeitet werden. Hierbei soll der Einfluss des Blendverhältnisses mit der Verschweißgüte korreliert werden. Während der Verarbeitung zeigt sich, dass ein zu geringer Dampfdruck (0,5 bar) nicht zur Konsolidierung führt. Bei einem zu hohen Dampfdruck (1,5 bar) kommt es zum Kollabieren der Partikel. Nur ein Dampfdruck von 1 bar, bei einer Kompression von 66 %, führte zur Haftung zwischen den Partikeln. Eine Darstellung der resultierenden Proben ist in Abbildung 6.39 zusammengefasst.

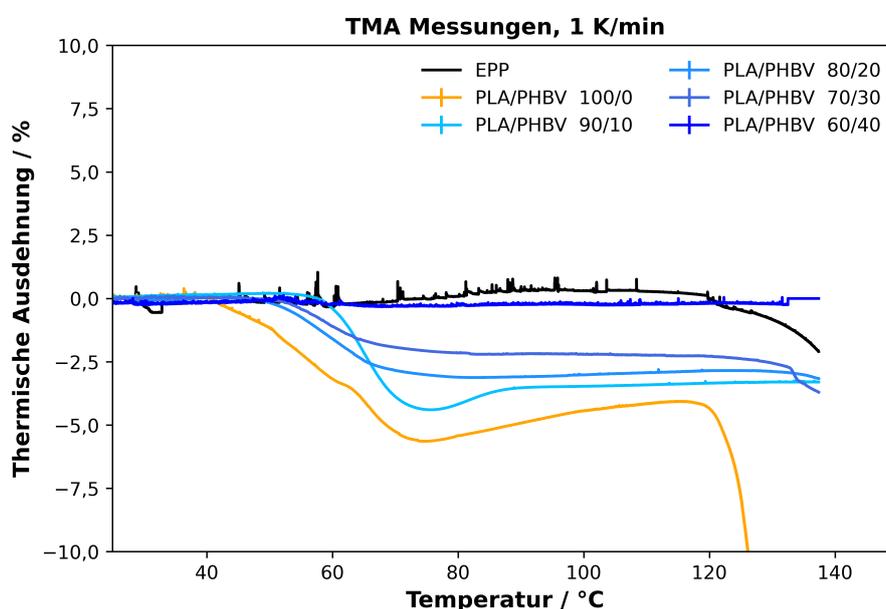


**Abbildung 6.39** – Konsolidierte Platten inklusive der Bruchflächen bei einem Verarbeitungsdampfdruck von 1 bar

Es ist zu erkennen, dass die Probe aus reinem PLA und die Proben mit höheren PHBV-Anteilen Fehlstellen aufweisen. Optisch wirkt die Probe PLA/PHBV 90/10 besser verschweißt als die anderen Proben. Allerdings schwinden die Partikel deutlich und eine Formstabilität des hergestellten Bauteils wird nicht ermöglicht. Dies wird besonders bei den weiteren Proben an den Fehlstellen deutlich. Aufnahmen zu den Proben und der Bruchfläche ist im Anhang unter A.5 zu finden. Eine mechanische Charakterisierung der Proben ist aufgrund der geringen Verschweißgüte nicht möglich. In der Literatur wurden allerdings bereits verschweißte Polylactid-Partikelschäume gezeigt. Diese wurden jedoch mittels Rührautoklaven hergestellt und chemisch modifiziert. [126]

Obwohl die hergestellten Partikel zwei Schmelzbereiche aufweisen, können diese nicht ausreichend konsolidiert werden. Folglich sind neben den zwei Schmelzpeaks noch weitere Faktoren

bei der Verschweißung relevant. Während dem Konsolidierungsprozess der Partikel zeigt sich, dass eine hohe Kompression verwendet werden muss. Außerdem weisen die hergestellten Proben Fehlstellen auf, die durch eine starke Schwindung während des Prozesses erklärt werden können. Um das Schwinden unter Temperatur im Vergleich zu einem kommerziellen Partikelschaum zu prüfen, wurden TMA-Messungen durchgeführt. Hierzu wurde die Wärmeausdehnung von Raumtemperatur bis zum Schmelzbereich der hergestellten Partikel sowie expandiertem Polypropylen (EPP) verfolgt. EPP wurde hier ausgewählt, da es sich um ein vergleichbaren, kommerziell verfügbaren Partikelschaum handelt. Die Ergebnisse hierzu sind für alle Materialien sowie für ein kommerzielles Material (EPP) in Abbildung 6.40 dargestellt.



**Abbildung 6.40** – TMA-Messungen der hergestellten Partikel im Vergleich zum kommerziell verfügbaren EPP

Jede Kurve stellt die gemittelte Kurve aus mindestens drei Messungen dar. Die Kraft zur Messung der Ausdehnung wurde auf 0,05 N festgelegt, um die Ausdehnung nicht zu beeinflussen. Da sich die gemessenen Partikel durch die Temperaturänderung bewegen, führt dies zu Messspitzen, die jedoch vernachlässigt werden können. Die thermische Ausdehnung wurde auf die Partikelgrößen normiert und wird in % angegeben werden.

Es zeigt sich, dass das reine E-PLA die stärkste Schwindung aufweist und diese mit steigendem PHBV-Anteil abnimmt. Dies kann an dem zweiten Schmelzpeak und der höheren Dichte der Partikel liegen. Kommerzielles EPP (Dichte von ca.  $50 \text{ kg/m}^3$ ) schwindet hingegen bis  $120 \text{ °C}$  kaum. Im Vergleich dazu schwinden die Schaumpartikel bei ähnlicher Dichte ( $<100 \text{ kg/m}^3$ )

stärker. Im Allgemeinen liegt die starke Schwindung vermutlich an der hohen Offenzelligkeit der Partikel. Zudem fällt die Schwindung mit steigender Dichte geringer aus. Die Ergebnisse in der TMA zeigen, dass die Partikel durch die Temperaturerhöhung schwinden. Dadurch sind während der Konsolidierung weniger Kontaktflächen vorhanden, die eine Bedingung für die Interdiffusion und damit eine hohe Verschweißgüte darstellen.

#### *Zusammenfassung des Abschnittes*

Hypothese 2.2 behauptet, dass die Dichte mit der Zugabe von PHBV sinkt, wobei gleichzeitig die Zellgröße reduziert und die Zelldichte erhöht wird. Diese Hypothese wurde in diesem Abschnitt geprüft und widerlegt.

Die Zugabe von PHBV beeinflusst den Prozess signifikant. Die Zugabe von PHBV führt zu geringeren Drücken bei der Herstellung und zu höheren Dichten der Schaumpartikel. Hinsichtlich der Morphologie zeigt sich der Trend, dass mit steigendem PHBV-Gehalt die Zellgröße und die Nukleierungsdichte abnehmen, jedoch die Zelldichte zunimmt. Die Zugabe von PHBV beeinflusst das Zellwachstum und die Stabilisierung. Da das PHBV aufgrund der geringen Viskosität und die enthaltenen Additive als Fehlstellen fungieren und zu Schaumstoffen mit hohen Offenzelligkeiten (> 90 %) führen.

Die Hypothese 2.3 besagt, dass durch eine Doppelppeakstruktur durch das Mischungsverhältnis eingestellt werden kann und damit die Schweißgüte korreliert werden kann. Diese Hypothese konnte nicht vollständig geprüft werden, da keine aussagekräftigen Probekörper hergestellt werden konnten.

Die hergestellten Schaumpartikel wurden in einem Formteilautomaten verarbeitet. Hierbei zeigte sich eine geringe Anhaftung bei Dampfdrücken von 0,5 bar. Bei zu hohen Dampfdrücken von 1,5 bar kollabierten die Partikel. Ein Prozessdruck von 1 bar führte zu den vielversprechendsten Resultaten, jedoch nicht zu mechanisch belastbaren Probekörpern. Die geringe Verschweißgüte könnte an der hohen Schwindung unter Temperatureinfluss liegen. Im Vergleich zu kommerziellem EPP schwinden die Partikel deutlich stärker. Das Schwinden wird durch den Dampfdruck, der beim Formteilprozess benötigt wird, noch weiter verstärkt.

# 7 Zusammenfassung und Ausblick

## 7.1 Zusammenfassung

Der Einsatz nachhaltiger Kunststofflösungen ist ein Beitrag für die Reduzierung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes und das Erreichen zukünftiger Klimaziele. Neben der Weiterentwicklung von Recyclingmethoden ist der Einsatz biobasierter Kunststoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe unabdingbar. Vor allem Schaumstoffe bergen enormes Potential im Leichtbau-, Verpackungs- und Isolationssektor. Um den Einzug biobasierter Alternativen zu bisher eingesetzten fossilen Kunststoffen zu ermöglichen, legt die vorliegende Arbeit die Grundlagen zum Verständnis der Verarbeitung von PLA- und PLA/PHBV-basierten Partikelschäumen.

Der erste Teil der Arbeit umfasst eine ausführliche Analyse der verwendeten Materialien. Diese Untersuchungen wurden durchgeführt, um die Hypothesen 1.1 und 1.2 zu prüfen. Hypothese 1.1 beschreibt, dass die beiden eingesetzten Polymere nicht-mischbar vorliegen und eine Erhöhung des PHBV-Gehaltes zu größeren Domänen der PHBV-Phase führen. Hypothese 1.2 nimmt an, dass die Zugabe von PHBV die Kristallisation der PLA-Phase fördert und zwei Schmelzbereiche erzeugt werden. Um diese Hypothesen zu prüfen, wurden die Compounds nach der Herstellung zunächst mittels AFM-IR untersucht. Dadurch wurde gezeigt, dass die Blends in den untersuchten Zusammensetzungen nicht-mischbar sind. Diese Unmischbarkeit wurde durch thermodynamische Betrachtung der Gibbs'schen freien Energie theoretisch vorhergesagt. In weiteren Untersuchungen konnte die Unmischbarkeit auch mittels rheologischer und thermischer Analyse bestätigt werden. Darüber hinaus beeinflussen sich die beiden Phasen in ihrem Kristallisationsverhalten und bilden zwei separierte Schmelzpeaks aus. Die scherrheologischen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Viskosität mit steigendem PHBV-Gehalt verringert wird. Die Abhängigkeit folgt jedoch keinem bekannten Modell, was auf die spezifischen Wechselwirkungen der beiden Phasen zurückzuführen ist. Durch DMTA-Messungen konnte gezeigt werden, inwiefern sich die hergestellten Blends unter Temperatureinfluss verhalten. Es konnte gezeigt werden, dass die Elastizität von der Temperatur und der Blendzusammensetzung abhängt. Besonders bei hohen Temperaturen, oberhalb der Glasübergangstemperaturen und der Schmelztemperatur von PLA, zeigt sich, dass mit steigendem PHBV-Gehalt die Elastizität, aufgrund der erhöhten Kristallinität, abnimmt. Abschließend wurde die Löslichkeit und Dif-

fusivität von CO<sub>2</sub> analysiert. Dabei stellte sich heraus, dass PHBV-reiche Blends geringere Diffusivitäten und Löslichkeiten bei Raumtemperatur aufweisen. Dies konnte mit der erhöhten Gesamtkristallinität der Blends und der geringeren Affinität von CO<sub>2</sub> zu PHBV erklärt werden. Der zweite Abschnitt der Arbeit befasst sich mit der Verarbeitung von PLA und PLA/PHBV-Blends zu Schaumpartikeln mittels der Schaumextrusion und der Verarbeitung der Partikel im Formteilprozess. Zunächst wurde der Prozess für reines Polylactid und anschließend der Einfluss des Blendpartners PHBV untersucht. Durch die Variation der Prozessparameter für Polylactid wurde Hypothese 2.1 geprüft und erweitert. In dieser Hypothese wird beschrieben, dass die Eigenschaften des Schaumstoffes von den Prozessparametern abhängig sind. Bei der Variation des Treibmittels wurde gezeigt, dass ab einem Anteil von 6 M.-% CO<sub>2</sub> Schaumpartikel mit mittlerer bis niedriger Dichte hergestellt werden können. Die Variation der Wassertemperatur zeigt, dass diese signifikant die Herstellung beeinflusst. Hierbei kann allerdings kein stetiger Trend hinsichtlich der morphologischen Größen abgeleitet werden. Eine Erhöhung des Wasserdruckes bewirkt einen Anstieg der Dichte und eine Abnahme der mittleren Zellgrößen.

Des Weiteren hat sich gezeigt, dass das Düsenprofil die Herstellung der Schaumpartikel signifikant beeinflusst. Dazu zählt vor allem das Kühlverhalten durch das Prozesswasser, der Einfluss der Lochplattentemperatur, das Temperaturprofil und die Druckverluste in der UWG. Durch die Wahl eines geeigneten Düsenprofils konnte die Lochplattentemperatur weiter reduziert werden, wodurch Schaumpartikel mit deutlich geringeren Dichten erzielt wurden. Die Änderung von 190 °C auf 160 °C resultierte in einem Druckanstieg von 157 auf 191 bar und damit in einer Reduzierung der Dichte von 230 kg/m<sup>3</sup> auf 63 kg/m<sup>3</sup>. Generell konnte festgestellt werden, dass eine geringere Lochplattentemperatur die Dichte und Zellgröße reduziert und die Zell- und Nukleierungsdichte erhöht. Durch Optimierung der Prozessparameter zu geringen Dichten konnten PLA-Partikelschäume mit einer Dichte von 63 kg/m<sup>3</sup> hergestellt werden. Diese zeichnen sich durch eine mittlere Zellgröße von 36 µm bei einer Zelldichte von 1,1\*10<sup>7</sup> Zellen pro cm<sup>3</sup> aus.

Abschließend wurde der Zusatz von PHBV auf den Prozess der Partikelschaumverarbeitung untersucht. Hier soll Hypothese 2.2 und 2.3 geprüft werden. Hypothese 2.2 besagt unter anderem, dass die Zugabe von PHBV aufgrund der schneller ablaufenden Kristallisation zu höheren Dichten, bei geringeren Zelldurchmessern und höheren Zelldichten führt. Trotz ähnlicher Viskositäten der Blendsysteme bei den vorherrschenden Scherraten reduzierte sich der Massedruck

bei der Verarbeitung zu Partikelschäumen mit steigendem PHBV-Gehalt. Daraus folgt eine Zunahme der Dichte bei einer Abnahme der Zellgröße, Zelldichte und Nukleierungsdichte mit steigendem PHBV-Gehalt. Die Eigenschaften der Partikel verändern sich wie in der Hypothese beschrieben. Allerdings muss die Hypothese erweitert werden, da durch den Einsatz von PHBV zusätzlich zur Kristallisation der Prozessdruck verringert wird und damit die Verarbeitung beeinflusst. In Hypothese 2.3 wird beschrieben, dass das Schweißen von Partikelschäumen von der kristallinen Struktur abhängt, die durch das Blenden zwei Schmelzpeaks aufweist. An einem Formteilautomaten wurde die Verarbeitbarkeit der hergestellten Partikel untersucht. Diese konnten zu Platten konsolidiert werden. Allerdings konnten keine Proben mit guter Verschweißqualität hergestellt werden, sodass eine Gegenüberstellung der mechanischen Eigenschaften mit denen von kommerziellen Partikelschäumen und die Prüfung der Hypothese 2.3 in dieser Arbeit nicht möglich war.

## 7.2 Ausblick

Das Potential zur Reduzierung des CO<sub>2</sub>-Fußabdruckes durch Verwendung biobasierter Kunststoff ist unumstritten. Um sich gegenüber den kommerziellen Materialien wie EPS oder EPP zu etablieren, müssen jedoch noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Hierbei können mehrere Ansätze verfolgt werden. (i) Untersuchung des Schäumverhaltens mehrerer Polylactide unter Anwendung maschinellen Lernens, (ii) Untersuchung zur Ausbildung der Blendstruktur unter Einsatz von Kompatibilisierern zur Steuerung der Eigenschaften und damit der Prozessierbarkeit, (iii) Verarbeitung mit alternativen Verschweißprozessen, wie der Radiofrequenz-Technik oder mittels variothermen Werkzeug.

Eine Bewertung von Auswirkungen am Schaumpartikel erfolgt anhand einzelner oder weniger material- und prozessbedingter Faktoren rein phänomenologisch, wobei das komplexe Zusammenspiel eben dieser Faktoren nicht ausreichend betrachtet werden kann. Durch den Einsatz maschinellem Lernens (i) ist es einfach mehrdimensionale Zusammenhänge zu identifizieren. Um diese weitreichenden Zusammenhänge zu verstehen, müssen eine Vielzahl von Parametern erfasst und miteinander verknüpft werden. Dazu zählen Materialeigenschaften (u.a. rheologische und thermische Kennwerte), die Prozessparameter (u.a. Drücke, Temperaturen und Verweilzeit) und die Eigenschaften der Schaumpartikel (u.a. Dichte, Morphologie). Anhand des Abgleichs ganzheitlicher Datensätze kann die Auswirkung einzelner oder mehrerer Parameter verstanden werden. Zur Umsetzung eines ganzheitlichen Verständnisses müssen daher verschiedene Polylactide mit unterschiedlichen Eigenschaften untersucht und miteinander verknüpft werden.

Des Weiteren bietet die Ausbildung der Blendstruktur noch Forschungspotential (ii). Die Blendstruktur beeinflusst die rheologischen Eigenschaften als auch die mechanischen Eigenschaften des Blends. Die Blendmorphologie hängt von diversen Faktoren, wie der Molmasse, der Viskosität der beiden Phasen, der Wechselwirkung der Phasen, der Temperaturen und vielen mehr ab. Der Einsatz von Kompatibilisierern beeinflusst zusätzlich die Ausbildung der Blendstruktur und damit nahezu alle Materialeigenschaften. Durch die Variation der Blendstruktur werden die Materialeigenschaften und damit die Prozessierbarkeit verändert. Durch die gezielte Einstellung der Blendmorphologie kann das Prozessverhalten kontrolliert werden, sodass die Eigenschaften der Schaumpartikel gesteuert werden kann.

Neben den materialwissenschaftlichen Aspekten, können alternative Methoden zum Schweißen von Partikelschäumen untersucht werden (iii). In den letzten Jahren wurden neuartige Technologien entwickelt, die auf den Einsatz von Dampf als Wärmeträger verzichten. Hierbei sind die Radiofrequenz-Technologie (RF) und die Verarbeitung über ein variothermes Werkzeug zu nennen. Diese Technologien zeichnen sich durch ressourcenschonende Verarbeitung aus. Darüber hinaus wird kein Dampfdruck auf die Partikel aufgebracht, was zu einer geringeren Schwindung der Partikel führt. Da dies bei den untersuchten Materialien zu Bildung von Fehlstellen geführt hat, kann der Einsatz dieser Technologien das Schweißverhalten positiv beeinflussen. Erste Prinzipversuche zur Verarbeitung mit der RF-Technologie zeigten vielversprechende Resultate (Abbildung 7.1). Allerdings ist dieser Prozess noch nicht vollends verstanden, wodurch noch weitere Untersuchung zum Verschweißverhalten von Polymerschäumen durchgeführt werden müssen.



**Abbildung 7.1** – Prinzipversuche auf einem Formteilautomat mittels RF



# Anhang A.

## Abbildungen

Abbildung A.1 zeigt die Messungen, die zur Kalkulation der Aktivierungsenergie nach Arrhenius herangezogen wurden.

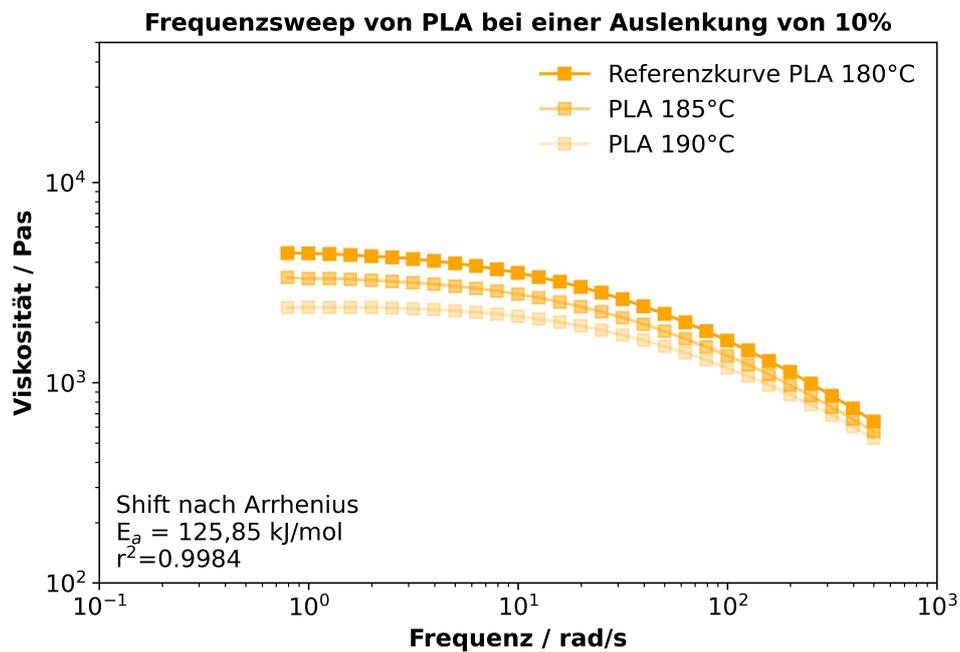


Abbildung A.1 – Messpunkte zur Bestimmung der Aktivierungsenergie nach Arrhenius

Abbildung A.2 zeigt die Zeichnung einer Lochplatte.

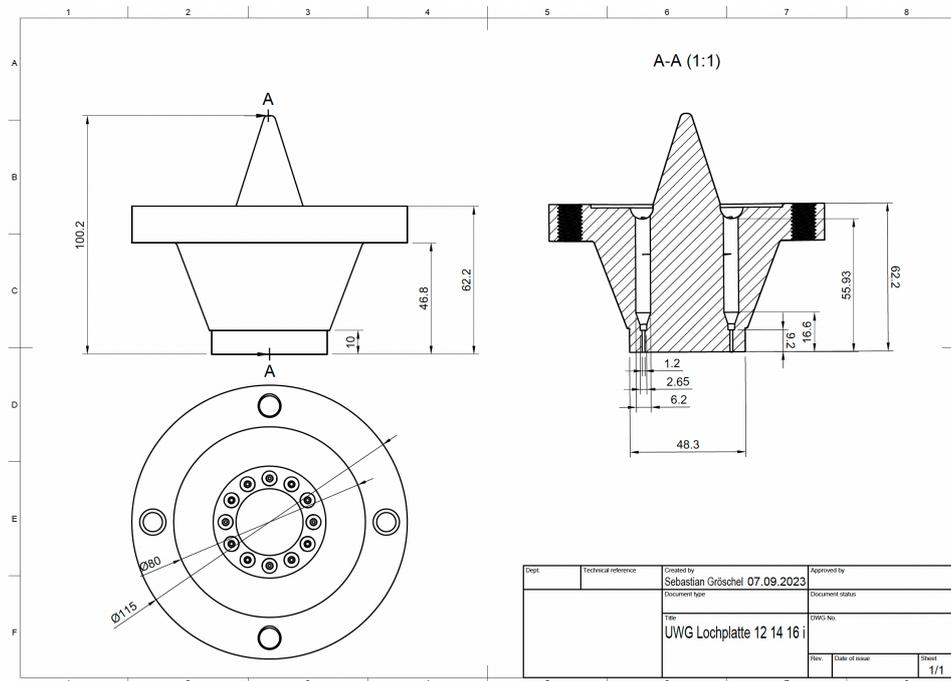


Abbildung A.2 – Technische Zeichnung einer Lochplatte

Abbildung A.3 zeigt die Zeichnung einer Anfahweiche.

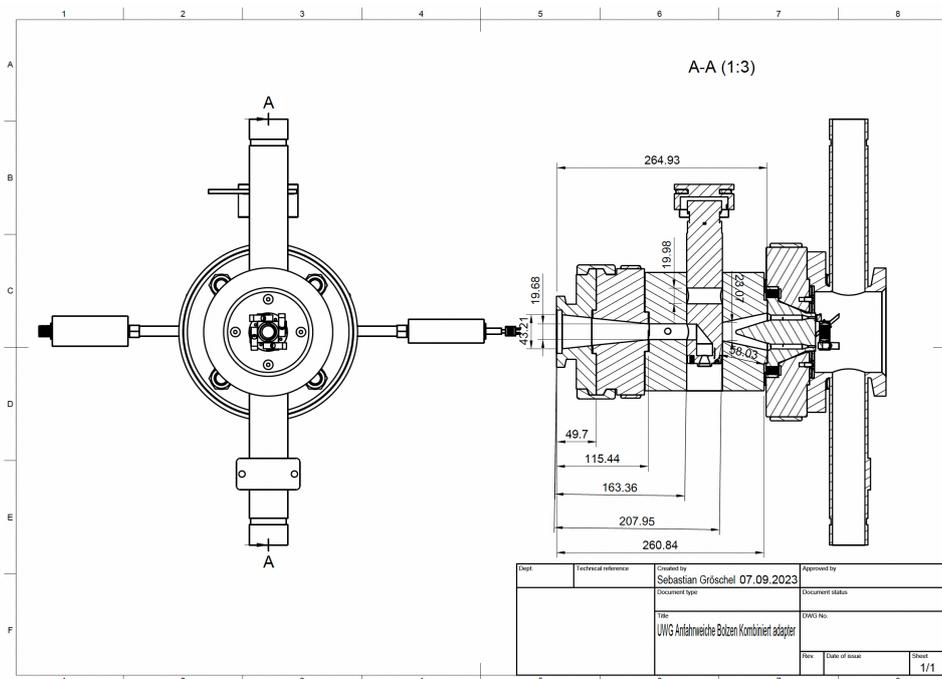
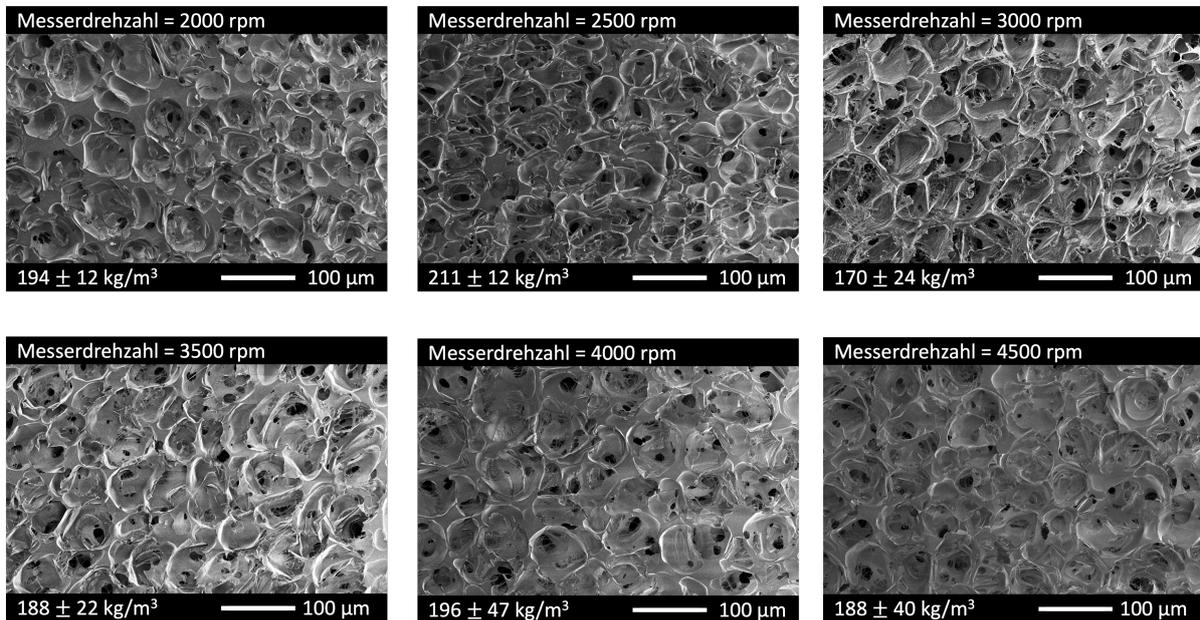


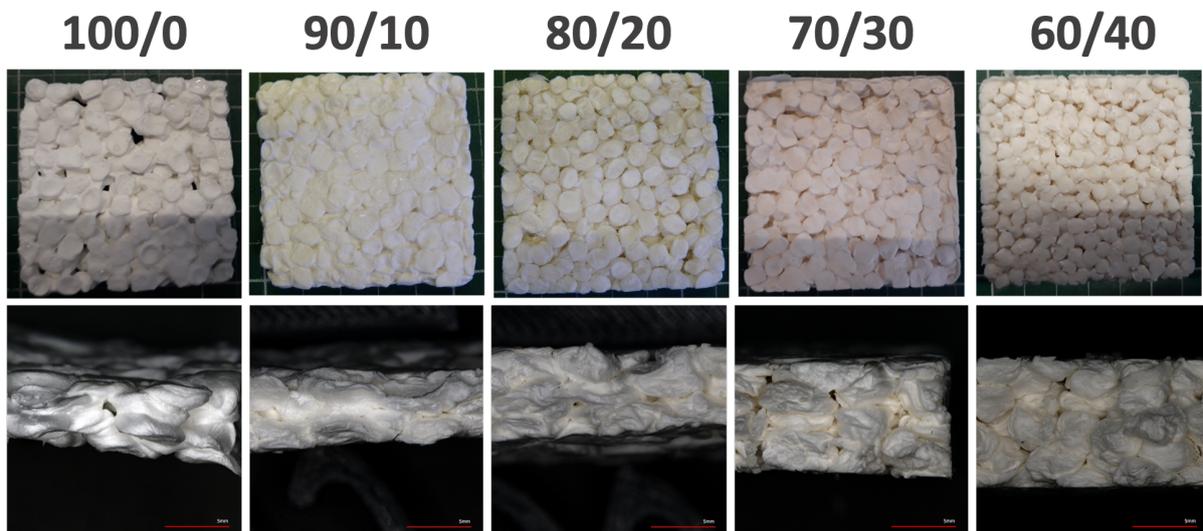
Abbildung A.3 – Technische Zeichnung der Anfahweiche der UWG

Abbildung A.4 zeigt die REM-Aufnahmen von hergestellten Schaumpartikeln zur Abbildung 6.25

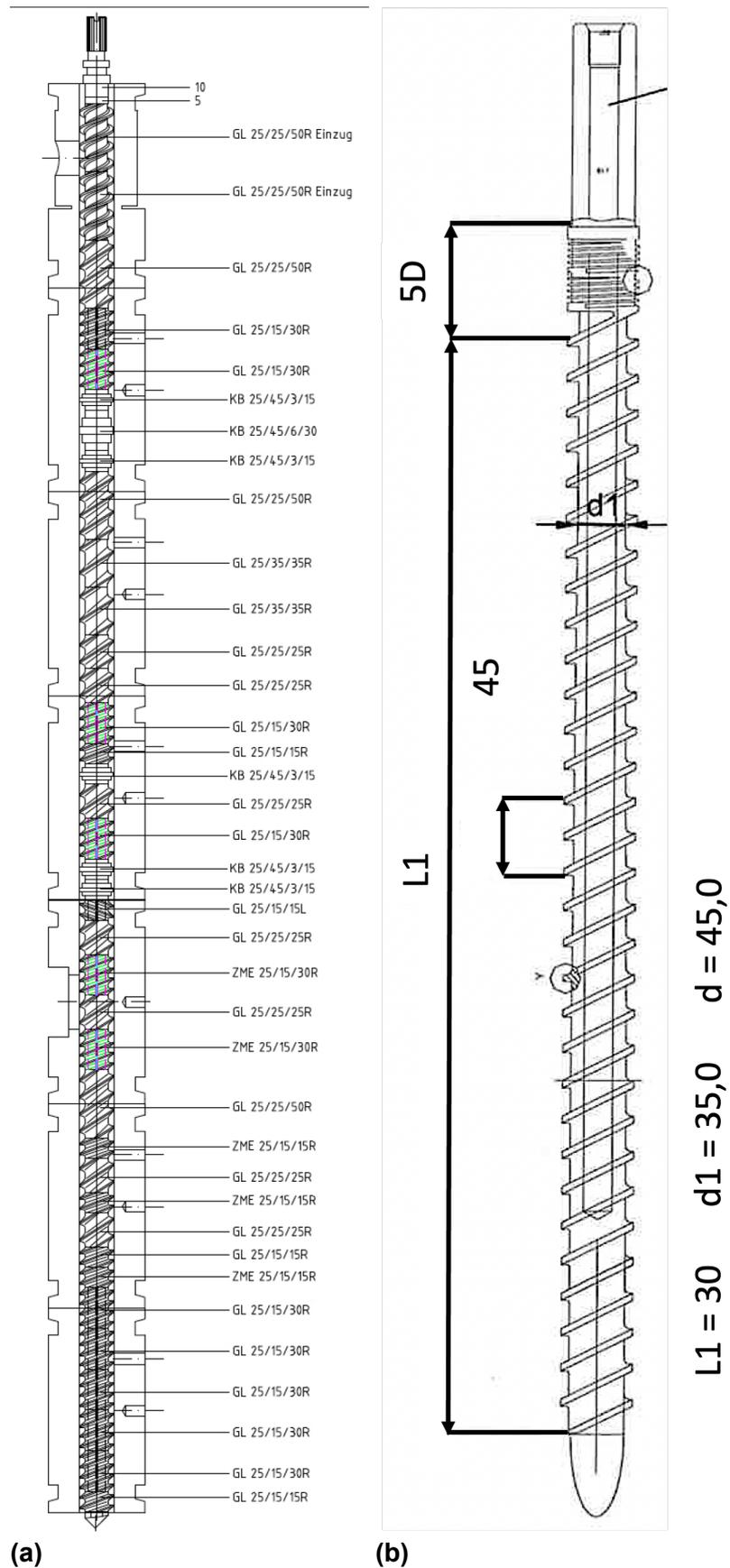


**Abbildung A.4** – REM-Aufnahmen der hergestellten PLA-Schaumpartikel bei unterschiedlicher Messerdrehzahl

Abbildung A.5 zeigt fotografische Aufnahmen von hergestellten Platten.



**Abbildung A.5** – Konsolidierte Platten inklusive der Bruchflächen bei einem Verdampfungsdruck von 1 bar



**Abbildung A.6** – (a) Technische Zeichnung der Schnecke im Doppelschneckenextruder und (b) technische Zeichnung der Schnecke im Einschneckenextruder zur Herstellung von Partikelschaumstoffen

# Anhang B.

## Tabellen

In Tabelle B.1 sind die ausgewerteten Ergebnisse aus Abbildung 6.3 zusammengetragen.

**Tabelle B.1** – Daten aus DSC-Messungen der untersuchten Blends

Anteil PLA / -	Peak PLA / J/g	Peak PHBV / J/g	Peak PLA / %	Peak PHBV / %	Summe %
1	23,3	0	24,3	0,0	24,3
0,9	10,8	1,4	12,5	9,6	12,2
0,8	8,3	9,0	10,8	30,8	14,8
0,7	9,1	20,6	13,5	46,9	23,6
0,6	11,5	31,0	19,9	53,0	33,2
0	0	88,3	0,0	60,5	60,5

In Tabelle B.2 sind die verwendeten Werte für die Erstellung der Abbildung 6.26 zusammengetragen.

**Tabelle B.2** – Daten zu Partikelgrößen zur Gegenüberstellung der Theorie und gemessenen Werten (Std = Standardabweichung)

Drehzahl / U/min	Masse Partikel (Theorie) / mg	Masse Partikel (Realität) / mg	Std / mg
500	27,1	-	-
1000	13,6	-	-
1500	9,0	-	-
2000	6,8	12,4	0,21
2500	5,4	10,2	0,19
3000	4,5	8,5	0,14
3500	3,9	7,3	0,16
4000	3,4	6,6	0,26
4500	3,0	5,6	0,31



# Anhang C.

## Gleichungen

Gleichung zur Berechnung der Oberfläche einer Domäne bei kugelartiger Struktur mit dem Radius r:

$$OF = (4\pi r^2) \quad (C.1)$$

Gleichung zur Berechnung des Volumens einer Domäne bei kugelartiger Struktur mit dem Radius r:

$$V = 4/3 * \pi r^3 \quad (C.2)$$

Gleichung zur Berechnung der Oberfläche einer Domäne bei pillenförmigen Struktur mit dem Radius r und der Höhe h:

$$OF = (4 * \pi r^2) + (2\pi r h) \quad (C.3)$$

Gleichung zur Berechnung des Volumens einer Domäne bei pillenförmigen Struktur mit dem Radius r und der Höhe h:

$$V = (4/3 * \pi r^3) + (\pi r^2 h) \quad (C.4)$$



# Anhang D.

## Berechnungen

In diesem Abschnitt werden die Berechnungen, die nicht explizit in der Arbeit durchgeführt wurden, erläutert.

Es wurde die Erwärmung der Schmelze bei der Verarbeitung abgeschätzt. Hierzu wurden die Effekte der Konvektion und der Reibung berücksichtigt. Die dazu verwendeten Werte sind in D.1 und D.2 zusammengestellt. Die Materialparameter wurden aus der Literatur [244] und die geometrischen Parameter wurden dem Versuchsaufbau entnommen. Die Parameter zur Scherrate und zur Viskosität wurden den Berechnungen der Arbeit entnommen.

**Tabelle D.1** – Daten zu Berechnung der Erwärmung der PLA-Schmelze in einer Düse mit einem Durchmesser von 2,8 mm

Parameter	Wert	Einheit
Schmelzedichte	1110	kg/m <sup>3</sup>
Wärmekapazität der Schmelze	2400	J/(kgK)
Wärmeleitfähigkeit der Schmelze	0,229	J/(kgK)
Durchmesser der Düse	2,80	mm
Länge der Düse	10,0	mm
Länge der Düse	0,01	m
Oberfläche der Düse	87,97	mm <sup>2</sup>
Volumen der Düse	61,57	mm <sup>2</sup>
Durchsatz	8,00	kg/h
Durchsatz	2002	mm <sup>3</sup> /s
Verweilzeit in der Düse	0,0308	s
Geschwindigkeit der Schmelze	0,0325	m/s
Repräsentative Scherrate	672	1/s
Repräsentative Viskosität bei 156 °C	913	Pas
Repräsentative Viskosität bei 190 °C	353	Pas

**Tabelle D.2** – Daten zu Berechnung der Erwärmung der PLA-Schmelze in einer Düse mit einem Durchmesser von 1,4 mm und zwei Düsenöffnungen

Parameter	Wert /	Einheit /
Parameter	Wert	Einheit
Schmelzedichte	1110	kg/m <sup>3</sup>
Wärmekapazität der Schmelze	2400	J/(kgK)
Wärmeleitfähigkeit der Schmelze	0,229	J/(kgK)
Durchmesser der Düse	0,70	mm
Länge der Düse	10,0	mm
Länge der Düse	0,01	m
Oberfläche der Düse	43,98	mm <sup>2</sup>
Volumen der Düse	15,39	mm <sup>2</sup>
Durchsatz je Loch	3,250	kg/h
Durchsatz	813,31	mm <sup>3</sup> /s
Verweilzeit in der Düse	0,019	s
Geschwindigkeit der Schmelze	0,53	m/s
Repräsentative Scherrate	2185	1/s
Repräsentative Viskosität bei 156 °C	425	Pas
Repräsentative Viskosität bei 190 °C	169	Pas

Zur Berechnung der Erwärmung durch Konvektion müssen mehrere thermodynamische Kennzahlen ermittelt werden. Die Gleichungen zu deren Bestimmung sind im Folgenden erläutert. [245]

Zunächst muss die Reynolds-Zahl  $Re$  über D.1 bestimmt werden. Hierbei steht  $v$  für die Geschwindigkeit der Schmelze,  $d$  für die Durchmesser,  $\eta$  für die Viskosität und  $\rho$  für die Dichte der Schmelze.

$$Re = \frac{v * d}{\frac{\eta}{\rho}} \quad (D.1)$$

Neben der Reynolds-Zahl  $Pr$  wird die Prandtl-Zahl bestimmt. Diese wird mit  $c_p$  als spezifische Wärmekapazität und  $\lambda_{\text{Leitfähigkeit}}$  als Wärmeleitfähigkeit über D.2 bestimmt.

$$Pr = \frac{\eta * c_p}{\lambda_{\text{Leitfähigkeit}}} \quad (D.2)$$

Auf Basis der Reynolds- und Prandtl-Zahl kann die Gleichung zur Bestimmung der Nußelt-Zahl  $Nu$  bestimmt werden. [245] Diese ist

$$Nu = \sqrt[3]{49,371 + (1,615 \sqrt[3]{RePr \frac{d}{l}} - (0,7)^3) * K} \quad (D.3)$$

Zur Berechnung der Nußelt-Zahl muss ein Faktor  $K = \left(\frac{Pr_{Wand}}{Pr_{Schmelze}}\right)^{0,11}$  berücksichtigt werden. Hierbei wird angenommen, dass die Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit sich mit der Temperatur nicht signifikant verändern. Daher kann  $K$  als  $K = \left(\frac{\eta_{Wand}}{\eta_{Schmelze}}\right)^{0,11}$  angenommen werden.

Mithilfe der Nußelt-Zahl kann der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha_m$  nach D.4 berechnet werden.

$$\alpha_m = \frac{Nu * \lambda_{Leitfähigkeit}}{d} \quad (D.4)$$

Anschließend kann der Wärmestrom  $\dot{Q}_{Wärme}$  über D.5 mit  $A_{Düse}$  als Oberfläche der Düse und  $\Delta T$  als Temperaturdifferenz zwischen der Schmelze und der Wand.

$$\dot{Q}_{Wärme} = \alpha_m * A_{Düse} * \Delta T \quad (D.5)$$

Aus dem Wärmestrom kann dann die Erwärmung der Schmelze  $\Delta T$  nach D.7 abgeschätzt werden.

$$\Delta T = \frac{\dot{Q}_{Wärme}}{\dot{m}} \quad (D.6)$$

Neben der Erwärmung durch Konvektion  $\vartheta_{Diss}$  kann die Temperatur der Schmelze noch durch Reibungseffekte verändert werden.

$$\vartheta_{Diss} = \frac{1}{\rho * c_p} \eta \dot{\gamma}^2 * \Delta t \quad (D.7)$$

**Tabelle D.3** – Berechnete Werte zur Abschätzung der Erwärmung der Schmelze während der Partikelschaumextrusion

Düse mit 2,8 mm Durchmesser			Düse mit 1,4 mm Durchmesser		
Parameter	Wert	Einheit	Parameter	Wert	Einheit
Reynolds-Zahl	0,0040	-	Reynolds-Zahl	0,0138	-
Prandtl-Zahl	$957 \cdot 10^6$	-	Prandtl-Zahl	$4,4 \cdot 10^6$	-
Nußelt-Zahl	34,78	-	Nußelt-Zahl	32,41	-
Wärmeübergangskoeff.	1,52	W/m <sup>2</sup> K	Wärmeübergangskoeff.	1,42	W/m <sup>2</sup> K
Wärmestrom	0,006	W	Wärmestrom	0,003	W
Erwärmung (Konvektion)	0,18	K	Erwärmung (Konvektion)	0,06	K
Erwärmung (Dissipation)	4,76	K	Erwärmung (Dissipation)	14,41	K

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Gegenüberstellung des CO <sub>2</sub> -Fußabdruckes diverser Polymere [2–4] . . . . .	2
2.1	Schematische Gegenüberstellung der freien Gibbs'schen Energie bei der homogenen und heterogenen Nukleierung nach [20] . . . . .	8
2.2	Schematische Darstellung der Gaskonzentration während des Zellwachstums . . . . .	9
2.3	Schematische Darstellung der Vorgänge bei der Stabilisierung von Schaumzellen [20] . . . . .	10
2.4	Kritische Kapillarzahls als Funktion des Viskositätsverhältnisses für eine einfache Scherströmung und eine Dehnströmung nach [49] . . . . .	17
3.1	Grafische Darstellung der Herstellungsprozesse von expandierbaren Partikeln [52] . . . . .	20
3.2	Grafische Darstellung der Herstellungsmethoden von expandierten Partikeln [52] . . . . .	22
3.3	Schematische Darstellung der Partikelschaumextrusion basierend auf einem Tandem-Extrusionsprozess mit gekoppelter UWG (Reprinted and adapted with permission from [68], Copyright 2018, American Chemical Society.) . . . . .	26
3.4	Änderung der Schaummorphologie von EPBT unter Zugabe eines CE (Reprinted and adapted with permission from [68], Copyright 2018, American Chemical Society) . . . . .	28
3.5	Morphologie von EPBT-Partikeln mit variierendem Durchsatz, Wassertemperatur 60 °C [92] . . . . .	30
3.6	Morphologie von Partikelschäumen (EPBT) bei variiertem Wassertemperatur [92] . . . . .	34
3.7	Schematische Darstellung der Reptation einer Polymerkette [114] (Reprinted and adapted with permission from [114], Copyright 1998, American Chemical Society) . . . . .	36
3.8	Schematische Darstellung der in der Literatur beschriebenen Mechanismen zur Konsolidierung von amorphen und teilkristallinen Partikelschäumen [54] . . . . .	38
3.9	Strukturformel von PHBV . . . . .	43

5.1	Übersicht der Füllmethoden bei der Formteilherstellung © Neue Materialien Bayreuth GmbH . . . . .	54
5.2	Aufbau und Messprinzip einer AFM-IR Mikroskopie (Reprinted and adapted with permission from [179], Copyright 2023, American Chemical Society) . . .	55
6.1	Phasenbild, IR-Verhältnissbild und IR-Spektren aus AFM-Untersuchungen der hergestellten Blends (Reprinted with permission from [179], Copyright 2023, American Chemical Society) . . . . .	64
6.2	Theoretische Darstellung der freien Mischungsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur bei den verwendeten Materialien und veränderten Molekulargewichten für beide Phasen . . . . .	66
6.3	Zweiter Heizzyklus von reinem PLA, PHBV und ihrer Mischungen von 10 M.-% PHBV bis 40 M.-% PHBV (Reprinted and adapted with permission from [179], Copyright 2023, American Chemical Society) . . . . .	68
6.4	(a) Schmelzenthalpie für PLA- und PHBV-Peaks über dem Mischungsverhältnis, (b) normalisierte Schmelzenthalpie der PLA- und PHBV-Peaks über dem Mischungsverhältnis (Reprinted and adapted with permission from [179], Copyright 2023, American Chemical Society) . . . . .	69
6.5	Übersicht der Lamellendicken und Lamellendickenverteilung der PLA- und PHBV-Phasen . . . . .	70
6.6	Komplexe frequenzabhängige Scherviskosität bei einer Temperatur von 180 °C und einer Auslenkung von 10 % [199] . . . . .	71
6.7	Gegenüberstellung der Nullscherviskositäten in Abhängigkeit von der Blendzusammensetzung mit bekannten Modellen aus der Literatur . . . . .	73
6.8	Übersicht der komplexen rheologischen Eigenschaften der Reinmaterialien und Blends [199] . . . . .	74
6.9	Komplexer Zugmodul von reinem PLA, PHBV und deren Mischungen bei einer Temperaturrampe von 1 K/min in linearer und logarithmischer Auftragung (Reprinted and adapted with permission from [179], Copyright 2023, American Chemical Society) . . . . .	76
6.10	Schematische Darstellung einer DMA-Messung eines nicht-mischbaren Polymerblends . . . . .	77

6.11 DSC-Thermogramm von PLA, PHBV und PLA/PHBV-Blends bei einer Kühlrate von 5 K/min [199] . . . . .	79
6.12 Verlauf der komplexen Viskosität von PLA, PHBV und PLA/PHBV-Blends von 200 °C bis 55 °C bei einer Abkühlrate von 5 K/min [199] . . . . .	80
6.13 POM Aufnahmen von PLA und den PLA/PHBV-Blends bei einer Abkühlung von 200 °C auf 25 °C bei einer Kühlrate von 5 K/min . . . . .	81
6.14 Kristallisationstemperaturen der PLA/PHBV-Blends bei einer Abkühlrate von 5 K/min auf Basis der Ergebnisse mittels DSC und Rheometer . . . . .	82
6.15 Sorptionsverhalten von reinem PLA, reinem PHBV und PLA/PHBV-Blends (Reprinted and adapted with permission from [179], Copyright 2023, American Chemical Society) . . . . .	83
6.16 Sorptions- und Diffusionsverhalten als Funktion der Blendzusammensetzung . . . . .	85
6.17 Darstellung der relevanten Bauteile der UWG mit dem Adapter, dem Umlenkopf und der Lochplatte . . . . .	86
6.18 Partikelgrößenverteilung der (Schaum-) Partikel bei unterschiedlichen CO <sub>2</sub> -Konzentrationen von PLA . . . . .	89
6.19 Theoretische Dichten im Vergleich zu erzielten Schaumdichten aus der Literatur [52, 68, 142, 222, 224, 225] . . . . .	90
6.20 REM-Aufnahmen und Histogramme zur Zellgrößenverteilung der hergestellten Schaumpartikel bei variiertem Wassertemperatur in der UWG . . . . .	93
6.21 Auftragung der Dichte, Zellgröße, Zelldichte und Nukleierungsdichte für E-PLA bei unterschiedlichen Wassertemperaturen . . . . .	94
6.22 Auswertung der Schmelz- und Kristallisationsenthalpien der hergestellten Schaumpartikel bei variiertem Wassertemperatur in der UWG . . . . .	95
6.23 Optische Darstellung der Schaumpartikel in Abhängigkeit von der Messerdrehzahl mit Angabe der Dichte, der Partikelgrößenverteilung und des Breite zu Längenverhältnisses . . . . .	98
6.24 Breite zu Längenverhältnis und Sphärizität in Abhängigkeit von der Messerdrehzahl . . . . .	98
6.25 Auftragung der Dichte, Zellgröße, Zelldichte und Nukleierungsdichte für E-PLA bei unterschiedlichen Messerdrehzahlen . . . . .	99

6.26	Gegenüberstellung der theoretischen und der experimentellen Partikelmassen (bei 6,5 kg/h Durchsatz) . . . . .	100
6.27	Partikelgrößenverteilung der (Schaum-) Partikel bei variiertem Überdruck in der UWG . . . . .	101
6.28	Partikelgrößenverteilung der (Schaum-) Partikel bei variiertem Überdruck in der UWG . . . . .	102
6.29	Schematische Darstellung des Einflusses des Wasserdrucks auf das Partikelvolumen (Dichte) bei EPLA (* = Überdruck), mit $P_a$ als Außendruck und $P_i$ als Innendruck . . . . .	104
6.30	Querschnitt einer Lochplatte . . . . .	104
6.31	REM-Aufnahmen und Histogramme zur Zellgrößenverteilung der hergestellten PLA-Partikelschaumstoffe bei zwei Düsenprofilen . . . . .	107
6.32	REM-Aufnahmen und Histogramme der hergestellten Partikelschaumstoffe bei variiertem Düsentemperatur . . . . .	114
6.33	Optische Aufnahme von der hergestellten Schaumpartikel bei unterschiedlicher Materialzusammensetzung [199] . . . . .	116
6.34	Gegenüberstellung des resultierenden Drucks und der komplexen Nullscherviskosität der verwendeten Materialien bei einer Referenztemperatur von 180 °C . . . . .	118
6.35	REM-Aufnahmen und Zellgrößenverteilung von PLA und den PLA/PHBV-Blends im Partikelschaumextrusionsprozess [199] . . . . .	119
6.36	Auftragung der Dichte, Zellgröße, Zelldichte und Nukleierungsdichte der Schaumpartikel bei unterschiedlichen Blendzusammensetzungen [199] . . . . .	121
6.37	Schematische Darstellung der Vorgänge beim Zellwachstum unter Anwesenheit von PHBV [20] . . . . .	122
6.38	Erster Heizzyklus der hergestellten Schaumpartikel [199] . . . . .	123
6.39	Konsolidierte Platten inklusive der Bruchflächen bei einem Verarbeitungsdampfdruck von 1 bar . . . . .	124
6.40	TMA-Messungen der hergestellten Partikel im Vergleich zum kommerziell verfügbaren EPP . . . . .	125
7.1	Prinzipversuche auf einem Formteilautomat mittels RF . . . . .	131

A.1	Messpunkte zur Bestimmung der Aktivierungsenergie nach Arrhenius . . . . .	xix
A.2	Technische Zeichnung einer Lochplatte . . . . .	xx
A.3	Technische Zeichnung der Anfahrweiche der UWG . . . . .	xx
A.4	REM-Aufnahmen der hergestellten PLA-Schaumpartikel bei unterschiedlicher Messerdrehzahl . . . . .	xxi
A.5	Konsolidierte Platten inklusive der Bruchflächen bei einem Verarbeitungsdampfdruck von 1 bar . . . . .	xxi
A.6	(a) Technische Zeichnung der Schnecke im Doppelschneckenextruder und (b) technische Zeichnung der Schnecke im Einschneckenextruder zur Herstellung von Partikelschaumstoffen . . . . .	xxii

## Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht zum Verhalten einer Tröpfchenmorphologie unter Scherströmung nach [26] und [48] . . . . .	16
2.2	Gegenüberstellung des Viskositätsverhältnisses und des Mechanismus zum Aufbrechen der Tröpfchen nach [26] und [48] . . . . .	17
3.1	Übersicht von Studien und Patenten zu biobasierten Partikelschäumen . . . . .	24
3.2	Übersicht der Publikationen zu PHBV basierten Schaumstoffen . . . . .	44
5.1	Übersicht der verwendeten Materialien und Materialkombinationen . . . . .	52
5.2	Übersicht der variierten Prozessparameter . . . . .	53
6.1	Gegenüberstellung der Domänen in Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung . . . . .	65
6.2	Parameter zur Modellierung des Mischbarkeitsterms (Gleichung 6.1) . . . . .	66
6.3	Carreau-Parameter für die frequenzabhängige Viskosität . . . . .	72
6.4	Übersicht der Daten aus den Sorptionsmessungen . . . . .	84
6.5	Übersicht der relevanten Schäumparameter bei einer Variation des CO <sub>2</sub> -Gehaltes . . . . .	89
6.6	Übersicht relevanter Schäumparameter bei einer Variation der Wassertemperatur . . . . .	92
6.7	Gegenüberstellung der Materialparameter von PBT, TPU und PLA bei der Herstellung von Partikeln mittels Schaumextrusion auf Basis der Literatur . . . . .	103

6.8	Übersicht der berechneten rheologischen Daten für beide Düsenprofile bei einer Referenztemperatur von 180 °C . . . . .	105
6.9	Übersicht der relevanten Schäumparameter bei zwei untersuchten Düsenprofilen	106
6.10	Übersicht der berechneten rheologischen Daten für beide Düsenprofile unter den gegebenen Bedingungen . . . . .	110
6.11	Übersicht der Schäumparameter und Resultate bei der Variation der Düsentemperatur . . . . .	113
6.12	Übersicht der relevanten Schäumparameter für die Partikelschaumextrusion von PLA/PHBV-Blends mit einer Düsengröße von 2,8 mm bei einer Düsentemperatur von 160 °C und 6 M.-% CO <sub>2</sub> . . . . .	116
B.1	Daten aus DSC-Messungen der untersuchten Blends . . . . .	xxiii
B.2	Daten zu Partikelgrößen zur Gegenüberstellung der Theorie und gemessenen Werten (Std = Standardabweichung) . . . . .	xxiii
D.1	Daten zu Berechnung der Erwärmung der PLA-Schmelze in einer Düse mit einem Durchmesser von 2,8 mm . . . . .	xxvii
D.2	Daten zu Berechnung der Erwärmung der PLA-Schmelze in einer Düse mit einem Durchmesser von 1,4 mm und zwei Düsenöffnungen . . . . .	xxviii
D.3	Berechnete Werte zur Abschätzung der Erwärmung der Schmelze während der Partikelschaumextrusion . . . . .	xxx

## Literaturverzeichnis

- [1] F. Aeschelmann and M. Carus, "Biobased Building Blocks and Polymers in the World: Capacities, Production, and Applications—Status Quo and Trends Towards 2020," *Industrial Biotechnology*, vol. 11, no. 3, pp. 154–159, 2015. [Online]. Available: <https://www.liebertpub.com/doi/10.1089/ind.2015.28999.fae>
- [2] M. Winnacker, "Polyhydroxyalkanoates: Recent Advances in Their Synthesis and Applications," *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 121, no. 11, nov 2019. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejlt.201900101>
- [3] E. T. Vink and S. Davies, "Life Cycle Inventory and Impact Assessment Data for 2014 Ingeo® Polylactide Production," *Industrial Biotechnology*, vol. 11, no. 3, pp. 167–180, 2015.
- [4] O. Schmid, U. Roland Essel, and P. Michael Carus, "Abschlussbericht der Studie Meta-Analyse von Ökobilanzen für bio-basierte Polymere in der Produktion von Proganic ® für Proganic GmbH & Co. KG," 2012. [Online]. Available: <https://plasticker.de/docs/news/12-03-05%20Meta-Analyse%20LCA%20Bio-based%20Plastics%20nova.pdf>
- [5] J. Lohmann, B. Sampath, S. Dharmapuri, P. Gutmann, A. Künkel, K. Hahn, and A. Füßl, "Method for producing expandable granulates containing polylactic acid," International Patent 2014/001119 AI, 2014.
- [6] K. Haraguchi and H. Ohta, "Expandable polylactic acid resin particles," European Patent EP 1683 828 B1, 2006.
- [7] R. N. Britton, F. A. Hendrikus, C. Van Doormalen, J. Noordegraaf, K. Molenveld, and G. G. J. Schennink, "Coated particulate expandable polylactid acid," US Patent 8,268,901 B2, 2012.
- [8] S. Toshio Miyagawa; Fuminobu, Hirose; Kenichi, "Polyhydroxyalkanoate-based resin foamed particle, molded article comprising the same and proecss for producing the same," US Patent, 8,076,381 B2, 2011.

- [9] S. Mahmood, A. Ameli, N. Hossieny, and C. Park, "The interfacial tension of molten polylactide in supercritical carbon dioxide," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 75, pp. 69–76, 2014. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021961414000664>
- [10] G. Li and C. B. Park, "A new crystallization kinetics study of polycarbonate under high-pressure carbon dioxide and various crystallization temperatures by using magnetic suspension balance," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 118, no. 5, pp. 2898–2903, 2010. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.32697>
- [11] R. M. Felder and G. S. Huvard, "17. Permeation, Diffusion, and Sorption of Gases and Vapors," *Methods in Experimental Physics*, vol. 16, no. PC, pp. 315–377, 1980.
- [12] S. Hilic, S. A. Boyer, A. A. Pádua, and J.-P. E. Grolier, "Simultaneous measurement of the solubility of nitrogen and carbon dioxide in polystyrene and of the associated polymer swelling," *Journal of Polymer Science part B: polymer physics*, vol. 39, no. 17, pp. 2063–2070, 2001.
- [13] S. Pauly, "Permeability and diffusion data," *The Wiley Database of Polymer Properties*, 2003.
- [14] A. Puleo, D. Paul, and P. Wong, "Gas sorption and transport in semicrystalline poly (4-methyl-1-pentene)," *Polymer*, vol. 30, no. 7, pp. 1357–1366, 1989.
- [15] R. Ciora Jr and J. Magill, "Novel rolltruded films: 4. gas separation characteristics of rolltruded isotactic polypropylene," *Polymer*, vol. 35, no. 5, pp. 949–955, 1994.
- [16] Y. P. Handa, Z. Zhang, V. Nawaby, and J. Tan, "Gas solubility in and foamability of various forms of syndiotactic polystyrene," *Cellular polymers*, vol. 20, no. 4, pp. 241–254, 2001.
- [17] D. H. Weinkauff and D. R. Paul, *Effects of Structural Order on Barrier Properties*, ch. 3, pp. 60–91. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-1990-0423.ch003>
- [18] J. S. Colton and N. P. Suh, "The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part I: Theoretical considerations," *Polymer Engineering & Science*, vol. 27,

- no. 7, pp. 485–492, 1987. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pen.760270702>
- [19] D. R. Uhlmann and B. Chalmers, “The energetics of nucleation,” *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 57, no. 9, pp. 19–31, 2002. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50669a006>
- [20] H. Ruckdäschel, “Vorlesung Polymer Foams - Manufacturing Routes I,” Universität Bayreuth, Bayreuth, Tech. Rep., 2023.
- [21] S. Lee and C. Park, *Foam Extrusion*, S.-T. Lee and C. B. Park, Eds. CRC Press, 2014. [Online]. Available: [https://www.hugendubel.de/de/buch\\_gebunden/foam\\_extrusion\\_principles\\_and\\_practice\\_second\\_edition-21798721-produkt-details.html](https://www.hugendubel.de/de/buch_gebunden/foam_extrusion_principles_and_practice_second_edition-21798721-produkt-details.html)<https://www.taylorfrancis.com/books/9781439898604>
- [22] A. Arefmanesh and S. G. Advani, “Diffusion-induced growth of a gas bubble in a viscoelastic fluid,” *Rheologica Acta*, vol. 30, no. 3, pp. 274–283, 1991. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00366641>
- [23] N. S. Ramesh, D. H. Rasmussen, and G. A. Campbell, “The heterogeneous nucleation of microcellular foams assisted by the survival of microvoids in polymers containing low glass transition particles. Part I: Mathematical modeling and numerical simulation,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 34, no. 22, pp. 1685–1697, 1994. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pen.760342206>
- [24] C. Zeng, X. Han, L. J. Lee, K. W. Koelling, and D. L. Tomasko, “Polymer–Clay Nanocomposite Foams Prepared Using Carbon Dioxide,” *Advanced Materials*, vol. 15, no. 20, pp. 1743–1747, 2003. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.200305065>
- [25] S. N. Leung, C. B. Park, D. Xu, H. Li, and R. G. Fenton, “Computer Simulation of Bubble-Growth Phenomena in Foaming,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 23, pp. 7823–7831, 2006. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharing-guidelines><https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie060295a>

- [26] L. A. Utracki, *Polymer Blends Handbook*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2003. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/0-306-48244-4>
- [27] D. A. Brant, "Polymer-polymer miscibility (Olabisi, O.; Robeson, L. M.; Shaw, M. T.)," *Journal of Chemical Education*, vol. 58, no. 4, p. A154, 1981. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelineshttps://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed058pA154.1>
- [28] C. Y. Chiu, H. W. Chen, S. W. Kuo, C. F. Huang, and F. C. Chang, "Investigating the effect of miscibility on the ionic conductivity of LiClO<sub>4</sub>/PEO/PCL ternary blends," *Macromolecules*, vol. 37, no. 22, pp. 8424–8430, 2004. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ma0488156>
- [29] M. Gordon and J. S. Taylor, "Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers," *Journal of Applied Chemistry*, vol. 2, no. 9, pp. 493–500, 2007. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.5010020901>
- [30] T. G. Fox and P. J. Flory, "The glass temperature and related properties of polystyrene. Influence of molecular weight," *Journal of Polymer Science*, vol. 14, no. 75, pp. 315–319, 1954. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pol.1954.120147514>
- [31] T. G. Fox and S. Loshaek, "Influence of molecular weight and degree of crosslinking on the specific volume and glass temperature of polymers," *Journal of Polymer Science*, vol. 15, no. 80, pp. 371–390, 1955. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pol.1955.120158006>
- [32] G. Crevecoeur and G. Groeninckx, "Binary Blends of Poly(ether ether ketone) and Poly(ether imide). Miscibility, Crystallization Behavior, and Semicrystalline Morphology," *Macromolecules*, vol. 24, pp. 1190–1195, 1991. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [33] H. L. Chen and S. F. Wang, "Crystallization induced microstructure of polymer blends consisting of two crystalline constituents," *Polymer*, vol. 41, no. 14, pp. 5157–5164, 2000.

- [34] H. D. Keith, "Habits of Polyethylene Crystals Grown from Paraffinic Solvents and from the Melt," *Journal of Applied Physics*, vol. 35, no. 11, p. 3115, 2004. [Online]. Available: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1713189>
- [35] M. L. Di Lorenzo, "Crystallization behavior of poly(l-lactic acid)," *European Polymer Journal*, vol. 41, no. 3, pp. 569–575, 2005.
- [36] G. C. Alfonso and T. P. Russell, "Kinetics of crystallization in semicrystalline/amorphous polymer mixtures," *Macromolecules*, vol. 19, no. 4, pp. 1143–1152, 1986. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelineshttps://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00158a036>
- [37] E. Martuscelli, M. Pracella, and P. Y. Wang, "Influence of composition and molecular mass on the morphology, crystallization and melting behaviour of poly(ethylene oxide)/poly(methyl methacrylate) blends," *Polymer*, vol. 25, no. 8, pp. 1097–1106, 1984.
- [38] J. Liu and B.-J. Jungnickel, "Crystallization kinetical and morphological peculiarities in binary crystalline/crystalline polymer blends," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 45, no. 15, pp. 1917–1931, 2007. [Online]. Available: [www.interscience.wiley.comhttps://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/polb.21162](http://www.interscience.wiley.comhttps://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/polb.21162)
- [39] R. M. Gohil and Petermann, "Mixed crystals in polymer blends: Polypropylene-polybutene-1 system," *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 18, no. 2, pp. 217–232, 1980. [Online]. Available: <https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=lmsb20https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00222348008241379>
- [40] Z. Bartczak, A. Galeski, and M. Pracella, "Spherulite nucleation in blends of isotactic polypropylene with isotactic poly(butene-1)," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 54, no. 10, pp. 1513–1524, 1994. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.1994.070541016>
- [41] Z. Bartczak and A. Galeski, "Homogeneous nucleation in polypropylene and its blends by small-angle light scattering," *Polymer*, vol. 31, no. 11, pp. 2027–2038, 1990.

- [42] Z. Bartczak, A. Galicki, and E. Martuscelli, "Spherulite growth in isotactic polypropylene-based blends: Energy and morphological considerations," *Polymer Engineering & Science*, vol. 24, no. 15, pp. 1155–1165, 1984. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pen.760241502>
- [43] E. Martuscelli, M. Pracella, M. A. Vella, R. Greco, and G. Ragosta, "Properties of polyethylene-polypropylene blends: Crystallization behavior," *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 181, no. 4, pp. 957–967, 1980. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/macp.1980.021810417>
- [44] Z. Bartczak, A. Galeski, and M. Pracella, "Spherulite nucleation in blends of isotactic polypropylene with high-density polyethylene," *Polymer*, vol. 27, no. 4, pp. 537–543, 1986.
- [45] R. M. Kannan and J. A. Kornfield, "Stress-optical manifestations of molecular and microstructural dynamics in complex polymer melts," *Citation: Journal of Rheology*, vol. 38, p. 1127, 1994. [Online]. Available: <https://sor.scitation.org/toc/jor/38/4>
- [46] C. Tsenoglou, "Network architecture and modulus of miscible heteropolymer blends," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 26, no. 11, pp. 2329–2339, 1988. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/polb.1988.090261111>
- [47] G. Taylor, "The formation of emulsions in definable fields of flow," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 146, no. 858, pp. 501–523, 1934. [Online]. Available: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1934.0169>
- [48] L. A. Utracki and Z. H. Shi, "Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part I: Droplet dispersion and coalescence a review," *Polymer Engineering and Science*, vol. 32, no. 24, pp. 1824–1833, dec 1992. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.760322405>
- [49] H. P. Grace†, "Dispersion Phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems," *Chemical*

- Engineering Communications*, vol. 14, no. 3-6, pp. 225–277, 1982. [Online]. Available: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00986448208911047>
- [50] A. Boudenne, L. Ibos, Y. Candau, and S. Thomas, “Handbook of Multiphase Polymer Systems,” *Handbook of Multiphase Polymer Systems*, vol. 1, 2011. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781119972020>
- [51] U. Sundararaj and C. W. Macosko, “Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization,” *Macromolecules*, vol. 28, pp. 2647–2657, 1995. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [52] T. Standau, C. Zhao, S. Murillo Castellón, C. Bonten, and V. Altstädt, “Chemical Modification and Foam Processing of Polylactide (PLA),” *Polymers*, vol. 11, no. 2, p. 306, 2019. [Online]. Available: <http://www.mdpi.com/2073-4360/11/2/306>
- [53] F. Stastny and R. Gaeth, “Verfahren zur Herstellung poröser Massen aus Polymerisaten,” p. 1950, Deutsches Patent DE845264C, 1950. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/DE845264C/de?q=Patent+DE845264>
- [54] D. Raps, N. Hossieny, C. B. Park, and V. Altstädt, “Past and present developments in polymer bead foams and bead foaming technology,” *Polymer*, vol. 56, pp. 5–19, 2015. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238611401012X>
- [55] O. Takaaki, Hirai; Katsunori Nishijima; Tetsuya, “Polylactic acid resin foam particle for in-mold forming, proces for producing the same, and process for producing polylactic acid resin foam molding,” Internationales Patent WO2008123367A1, 2008. [Online]. Available: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/039830856/publication/WO2008123367A1?q=WO2008%2F123367&queryLang=en%3Ade%3Afr>
- [56] M. Ralph Juergen Witt and S. Shah, “Methods of manufacture of polylactic acid foams,” Tech. Rep., US Patent 828,338,9 B2, 2007.
- [57] K. Parker, J.-P. P. Garancher, S. Shah, and A. Fernyhough, “Expanded polylactic acid - an eco-friendly alternative to polystyrene foam,” *Journal of Cellular Plastics*, vol. 47,

- no. 3, pp. 233–243, 2011. [Online]. Available: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X11404833>
- [58] J. B. Choi, M. J. Chung, and J. S. Yoon, “Formation of Double Melting Peak of Poly(propylene-co-ethylene-co-1-butene) during the Preexpansion Process for Production of Expanded Polypropylene,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, no. 8, pp. 2776–2780, 2005. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie0401399>
- [59] M. Nofar, Y. Guo, and C. B. Park, “Double crystal melting peak generation for expanded polypropylene bead foam manufacturing,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 6, pp. 2297–2303, 2013. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie302625e>
- [60] J. Kuhnigk, T. Standau, D. Dörr, C. Brütting, V. Altstädt, and H. Ruckdäschel, “Progress in the development of bead foams – a review,” *Journal of Cellular Plastics*, vol. 58, no. 4, pp. 707–735, 2022. [Online]. Available: <https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/0021955X221087603>
- [61] M. R. J. Witt, S. Shah, R. Michael, W. Juergen, and S. Shah, “Methods of manufacture of polylactic acid foams,” US Patent 8,283,389, B2, 2012. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/US8283389B2/en?q=US+8283389+B2+>
- [62] J. Lohmann, B. D. S. Sampath, P. Gutmann, A. Künkel, K. Hahn, and A. Füßl, “Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Polymilchsäurehaltigen Granulaten,” 2014.
- [63] J. Zhou, J. Song, and R. Parker, “Structure and properties of starch-based foams prepared by microwave heating from extruded pellets,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 63, no. 4, pp. 466–475, 2006.
- [64] M. Nofar, A. Ameli, and C. B. Park, “Development of polylactide bead foams with double crystal melting peaks,” *Polymer*, vol. 69, no. 1, pp. 83–94, 2015. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386115300094>
- [65] C. Brütting, J. Dreier, C. Bonten, V. Altstädt, and H. Ruckdäschel, “Amorphous Polylactide Bead Foam—Effect of Talc and Chain Extension on Foaming Behavior and

- Compression Properties,” *Journal of Renewable Materials*, vol. 9, no. 11, pp. 1859–1868, 2021. [Online]. Available: <http://www.techscience.com/jrm/v9n11/42810>
- [66] Q. Wang, J. Yang, P. Liu, and L. Li, “Facile One-Step Approach to Manufacture Environmentally Friendly Poly(vinyl alcohol) Bead Foam Products,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 60, no. 7, pp. 2962–2970, 2021. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.iecr.1c00203>
- [67] W. Cai, P. Liu, S. Bai, and S. Li, “A one-step method to manufacture biodegradable poly (butylene adipate-co-terephthalate) bead foam parts,” *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 32, no. 5, pp. 2007–2019, 2021. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pat.5219>
- [68] T. Standau, B. Hädelt, P. Schreier, and V. Altstädt, “Development of a Bead Foam from an Engineering Polymer with Addition of Chain Extender: Expanded Polybutylene Terephthalate,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 57, no. 50, pp. 17 170–17 176, dec 2018. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [69] J. Kuhnigk, N. Krebs, T. Standau, M. Dippold, H. Ruckdäschel, J. Kuhnigk, N. Krebs, T. Standau, M. Dippold, and H. Ruckdäschel, “Evaluation of the Fusion Quality of Bead Foams Made from Polybutylene Terephthalate (E-PBT) Depending on the Processing Temperature,” *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 307, no. 11, p. 2200419, 2022. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/mame.202200419>
- [70] T. Standau, K. Hilgert, J. Kuhnigk, V. Altstädt, and H. Ruckdäschel, “Influence of Processing Conditions on the Appearance of Bead Foams Made of the Engineering Thermoplastic Polybutylene Terephthalate ( E-PBT ),” in *SPE Foams 13.-16. September 2021 Virtual Conference*, 2021.
- [71] D. Tammaro, A. Ballesteros, C. Walker, N. Reichelt, and U. Trommsdorff, “Expanded Beads of High Melt Strength Polypropylene Moldable at Low Steam Pressure by Foam Extrusion,” *Polymers*, vol. 14, no. 1, p. 205, 2022. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/1/205>

- [72] Y. Li, Z. Yao, Z. Hua Chen, K. Cao, S. Long Qiu, F. Jun Zhu, C. Zeng, and Z. Ming Huang, "Numerical simulation of polypropylene foaming process assisted by carbon dioxide: Bubble growth dynamics and stability," *Chemical Engineering Science*, vol. 66, no. 16, pp. 3656–3665, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2011.04.035>
- [73] Y. M. Corre, A. Maazouz, J. Duchet, and J. Reignier, "Batch foaming of chain extended PLA with supercritical CO<sub>2</sub>: Influence of the rheological properties and the process parameters on the cellular structure," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 58, no. 1, pp. 177–188, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2011.03.006>
- [74] N. Najafi, M.-C. C. Heuzey, P. J. Carreau, D. Therriault, and C. B. Park, "Rheological and foaming behavior of linear and branched polylactides," *Rheologica Acta*, vol. 53, no. 10-11, pp. 779–790, 2014.
- [75] P. Spitael and C. W. Macosko, "Strain hardening in polypropylenes and its role in extrusion foaming," *Polymer Engineering and Science*, vol. 44, no. 11, pp. 2090–2100, 2004.
- [76] M. Jahani, Yousef, Barikani, "Effect of blend composition on extrusion foaming behaviour of linear and branched polypropylene ternary blends," 2007.
- [77] Q. Wu, C. B. Park, N. Zhou, and W. Zhu, "Effect of Temperature on Foaming Behaviors of Homo- and Co-polymer Polypropylene/Polydimethylsiloxane Blends with CO<sub>2</sub>," *Journal of Cellular Plastics*, vol. 45, no. 4, pp. 303–319, 2009.
- [78] C. Wan, G. Sun, F. Gao, T. Liu, M. Esseghir, L. Zhao, and W. Yuan, "Effect of phase compatibility on the foaming behavior of LDPE/HDPE and LDPE/PP blends with subcritical CO<sub>2</sub> as the blowing agent," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 120, pp. 421–431, 2017. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2016.05.038><https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844616301619>
- [79] Y. H. Kim, B. J. Jeon, S. W. Cha, G. J. Nam, C. Y. Park, and G. J. Lee, "Relationships between processing parameters and the foaming performances of polyethylene for coaxial cable insulation," *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, vol. 47, no. 12, pp. 1283–1288, 2008.

- [80] P. C. Lee, J. Wang, and C. B. Park, "Extruded Open-Cell Foams Using Two Semicrystalline Polymers with Different Crystallization Temperatures," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 1, pp. 175–181, 2006. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie050498j>
- [81] E. Kim, M. S. Kweon, S. Romero-Diez, A. Gupta, X. Yan, C. Spofford, G. Pehlert, and P. C. Lee, "Effects of pressure drop rate and CO<sub>2</sub> content on the foaming behavior of newly developed high-melt-strength polypropylene in continuous extrusion," *Journal of Cellular Plastics*, vol. 57, no. 4, pp. 413–432, 2021. [Online]. Available: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X20943110>
- [82] D. Dörr, T. Standau, S. M. Castellón, C. Bonten, and V. Altstädt, "Rheology in the Presence of Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) to Study the Melt Behavior of Chemically Modified Polylactide (PLA)," *Polymers 2020, Vol. 12, Page 1108*, vol. 12, no. 5, p. 1108, 2020.
- [83] W. Ding, R. K. Chu, L. H. Mark, C. B. Park, and M. Sain, "Non-isothermal crystallization behaviors of poly(lactic acid)/cellulose nanofiber composites in the presence of CO<sub>2</sub>," *European Polymer Journal*, vol. 71, pp. 231–247, 2015. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.07.054>
- [84] M. Takada and M. Ohshima, "Effect of CO<sub>2</sub> on Crystallization Kinetics of Poly(ethylene terephthalate)," *Polymer Engineering and Science*, vol. 43, no. 2, pp. 479–489, 2003.
- [85] M. Nofar, A. Tabatabaei, A. Ameli, and C. B. Park, "Comparison of melting and crystallization behaviors of polylactide under high-pressure CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and He," *AIP Conference Proceedings*, vol. 1593, pp. 320–323, 2014.
- [86] D. Raps, T. Köppl, A. R. De Anda, and V. Altstädt, "Rheological and crystallisation behaviour of high melt strength polypropylene under gas-loading," *Polymer*, vol. 55, no. 6, pp. 1537–1545, 2014. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386114000640>
- [87] M. Takada, S. Hasegawa, and M. Ohshima, "Crystallization kinetics of poly(L-lactide) in contact with pressurized CO<sub>2</sub>," *Polymer Engineering and Science*, vol. 44, no. 1, pp. 186–196, 2004. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.20017>

- [88] W. Kaewmesri, P. C. Lee, C. B. Park, and J. Pumchusak, "Effects of CO<sub>2</sub> and talc contents on foaming behavior of recyclable high-melt-strength PP," *Journal of Cellular Plastics*, vol. 42, no. 5, pp. 405–428, 2006. [Online]. Available: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X06066995>
- [89] K. Wang, Y. Pang, F. Wu, W. Zhai, and W. Zheng, "Cell nucleation in dominating formation of bimodal cell structure in polypropylene/polystyrene blend foams prepared via continuous extrusion with supercritical CO<sub>2</sub>," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 110, pp. 65–74, 2016. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2015.12.012>
- [90] M. Nofar, A. Tabatabaei, A. Ameli, and C. B. Park, "Comparison of melting and crystallization behaviors of polylactide under high-pressure CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and He," *Polymer*, vol. 54, no. 23, pp. 6471–6478, 2013.
- [91] T. Köppl, D. Raps, and V. Altstädt, "E-PBT-Bead foaming of poly(butylene terephthalate) by underwater pelletizing," *Journal of Cellular Plastics*, vol. 50, no. 5, pp. 475–487, 2014. [Online]. Available: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X14528524>
- [92] T. Standau, "Polybutylenterephthalat-Partikelschäume mit erhöhter thermischer Beständigkeit : Einfluss eines epoxidbasierten Kettenverlängerers auf Verarbeitung und Eigenschaften," Ph.D. dissertation, Bayreuth, 2023. [Online]. Available: <https://epub.uni-bayreuth.de/id/eprint/7040/>
- [93] M. Mihai, M. A. Huneault, and B. D. Favis, "Crystallinity development in cellular poly(lactic acid) in the presence of supercritical carbon dioxide," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 113, no. 5, pp. 2920–2932, 2009. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.30338>
- [94] C. B. Park, D. F. Baldwin, and N. P. Suh, "Effect of the pressure drop rate on cell nucleation in continuous processing of microcellular polymers," *Polymer Engineering and Science*, vol. 35, no. 5, pp. 432–440, 1995. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.760350509>
- [95] T. Standau, H. Long, S. M. Castellón, C. Brütting, C. Bonten, and V. Altstädt, "Evaluation of the zero shear viscosity, the D-Content and processing conditions as foam relevant

- parameters for autoclave foaming of standard polylactide (PLA),” *Materials*, vol. 13, no. 6, p. 1371, 2020. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/6/1371>
- [96] J. W. Lee and C. B. Park, “Use of nitrogen as a blowing agent for the production of fine-celled high-density polyethylene foams,” *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 291, no. 10, pp. 1233–1244, 2006.
- [97] N. Le Moigne, M. Sauceau, M. Benyakhlef, R. Jemai, J.-C. C. Benezet, E. Rodier, J.-M. M. Lopez-Cuesta, and J. Fages, “Foaming of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/organo-clays nano-biocomposites by a continuous supercritical CO<sub>2</sub> assisted extrusion process,” *European Polymer Journal*, vol. 61, no. November, pp. 157–171, dec 2014. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305714003590>
- [98] X. Han, K. W. Koelling, D. L. Tomasko, and L. J. Lee, “Effect of die temperature on the morphology of microcellular foams,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 43, no. 6, pp. 1206–1220, 2003. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.10102>
- [99] S. Pilla, S. G. Kim, G. K. Auer, S. Gong, and C. B. Park, “Microcellular extrusion-foaming of polylactide with chain-extender,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 49, no. 8, pp. 1653–1660, 2009. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.21385>
- [100] M. Chauvet, M. Sauceau, F. Baillon, and J. Fages, “Mastering the structure of PLA foams made with extrusion assisted by supercritical CO<sub>2</sub>,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 134, no. 28, pp. 1–10, 2017. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.45067>
- [101] K. Wang, F. Wu, W. Zhai, and W. Zheng, “Effect of polytetrafluoroethylene on the foaming behaviors of linear polypropylene in continuous extrusion,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 129, no. 4, pp. 2253–2260, 2013. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.38959>

- [102] C. B. Park, A. H. Behraves, and R. D. Venter, "Low density microcellular foam processing in extrusion using CO<sub>2</sub>," *Polymer Engineering and Science*, vol. 38, no. 11, pp. 1812–1823, 1998.
- [103] J. Wang, W. Zhu, H. Zhang, and C. B. Park, "Continuous processing of low-density, microcellular poly(lactic acid) foams with controlled cell morphology and crystallinity," *Chemical Engineering Science*, vol. 75, pp. 390–399, 2012. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2012.02.051>
- [104] M. Chauvet, M. Sauceau, F. Baillon, and J. Fages, "Blending and foaming thermoplastic starch with poly (lactic acid) by CO<sub>2</sub>-aided hot melt extrusion," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, no. 14, pp. 1–12, 2021.
- [105] Å. Larsen and C. Neldin, "Physical extruder foaming of poly(lactic acid)-processing and foam properties," *Polymer Engineering & Science*, vol. 53, no. 5, pp. 941–949, 2013. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.23341>
- [106] A. R. Kakroodi, Y. Kazemi, W. D. Ding, A. Ameli, and C. B. Park, "Poly(lactic acid)-Based in Situ Microfibrillar Composites with Enhanced Crystallization Kinetics, Mechanical Properties, Rheological Behavior, and Foaming Ability," *Biomacromolecules*, vol. 16, no. 12, pp. 3925–3935, 2015.
- [107] M. Keshtkar, M. Nofar, C. B. Park, and P. J. Carreau, "Extruded PLA/clay nanocomposite foams blown with supercritical CO<sub>2</sub>," *Polymer*, vol. 55, no. 16, pp. 4077–4090, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.059>
- [108] M. Nofar, "Effects of nano-/micro-sized additives and the corresponding induced crystallinity on the extrusion foaming behavior of PLA using supercritical CO<sub>2</sub>," *Materials and Design*, vol. 101, pp. 24–34, 2016. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.147>
- [109] W. Zheng, Y. H. Lee, and C. B. Park, "The effects of exfoliated nano-clay on the extrusion microcellular foaming of amorphous and crystalline nylon," *Journal of Cellular Plastics*, vol. 42, no. 4, pp. 271–288, 2006.

- [110] G. Jiang, H.-X. Huang, and Z.-K. Chen, "Microstructure and thermal behavior of polylactide/clay nanocomposites melt compounded under supercritical CO<sub>2</sub>," *Advances in Polymer Technology*, vol. 30, no. 3, pp. 174–182, 2011. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adv.20214>
- [111] A. Shabani, A. Fathi, S. Erlwein, and V. Altstädt, "Thermoplastic polyurethane foams: From autoclave batch foaming to bead foam extrusion," *Journal of Cellular Plastics*, vol. 57, no. 4, pp. 391–411, 2021. [Online]. Available: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X20912201>
- [112] J. Kuhnigk, N. Krebs, T. Standau, M. Dippold, and H. Ruckdäschel, "Evaluation of the Fusion Quality of Bead Foams Made from Polybutylene Terephthalate (E-PBT) Depending on the Processing Temperature," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 307, no. 11, p. 2200419, 2022. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mame.202200419>
- [113] R. Wool, B.-L. L. Yuan, and O. J. McGarel, "Welding of polymer interfaces," *Polymer Engineering & Science*, vol. 29, no. 19, pp. 1340–1367, 1989. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.760291906>
- [114] M. Bousmina, H. Qiu, M. Grmela, and J. E. Klemberg-Sapieha, "Diffusion at Polymer/Polymer Interfaces Probed by Rheological Tools," 1998. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [115] S. S. Voyutskii and V. L. Vakula, "The role of diffusion phenomena in polymer-to-polymer adhesion," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 7, no. 2, pp. 475–491, 1963.
- [116] A. J. Kinloch, *Adhesion and Adhesives - Science and Technology*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1987, vol. 9, no. 1. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/978-94-015-7764-9>
- [117] S. S. Voyutskii, "Some Comments on the Series of Papers Interfacial Contact and Bonding in Autohesion," *The Journal of Adhesion*, vol. 3, no. 1, pp. 69–76, 1971. [Online]. Available: <https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=gadh20>

- [118] P. E. Rouse, "A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, no. 7, pp. 1272–1280, 1953. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.1699180>
- [119] P. G. De Gennes, "Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 55, p. 5057, 1971. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.1675789>
- [120] P. G. De Gennes, "Dynamics of Entangled Polymer Solutions. II. Inclusion of Hydrodynamic Interactions," Tech. Rep. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [121] J. Rossacci and S. Shivkumar, "Bead fusion in polystyrene foams," *Journal of Materials Science*, vol. 38, no. 2, pp. 201–206, 2003. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1023/A:1021180608531>
- [122] W. Zhai, Y.-W. Kim, D. W. Jung, and C. B. Park, "Steam-Chest Molding of Expanded Polypropylene Foams. 2. Mechanism of Interbead Bonding," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, no. 9, pp. 5523–5531, 2011. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie101753w>
- [123] W. Zhai, Y.-W. W. Kim, and C. B. Park, "Steam-chest molding of expanded polypropylene foams. 1. DSC simulation of bead foam processing," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 49, no. 20, pp. 9822–9829, 2010. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie101085s>
- [124] S. Nakai, K. Taki, I. Tsujimura, and M. Ohshima, "Numerical simulation of a polypropylene foam bead expansion process," *Polymer Engineering & Science*, vol. 48, no. 1, pp. 107–115, 2008. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.20895>
- [125] J. Gensel, C. Pawelski, and V. Altstädt, "Welding quality in polymer bead foams: An in situ SEM study," in *AIP Conference Proceedings*, vol. 1914, no. 1. American Institute of Physics Inc., dec 2017, p. 060001. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5016721>

- [126] M. Nofar, A. Ameli, and C. B. Park, “A novel technology to manufacture biodegradable polylactide bead foam products,” *Materials and Design*, vol. 83, pp. 413–421, 2015. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.052>
- [127] J. Kuhnigk, D. Raps, T. Standau, M. Luik, V. Altstädt, and H. Ruckdäschel, “Insights into the Bead Fusion Mechanism of Expanded Polybutylene Terephthalate (E-PBT),” *Polymers*, vol. 13, no. 4, p. 582, 2021.
- [128] P. R. Stupak, W. O. Frye, and J. A. Donovan, “The Effect of Bead Fusion on the Energy Absorption of Polystyrene Foam. Part I: Fracture Toughness,” *Journal of Cellular Plastics*, vol. 27, no. 5, pp. 484–505, 1991.
- [129] J. R. Dorgan, H. Lehermeier, and M. Mang, “Thermal and rheological properties of commercial-grade poly(lactic acids),” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 8, no. 1, pp. 1–9, 2000.
- [130] S. Saeidlou, M. A. Huneault, H. Li, and C. B. Park, “Poly(lactic acid) crystallization,” *Progress in Polymer Science*, vol. 37, no. 12, pp. 1657–1677, dec 2012. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005>
- [131] L. Wei, H. Shicheng, and Z. Hongfu, “Effect of octa(epoxycyclohexyl) POSS on thermal, rheology property, and foaming behavior of PLA composites,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 135, no. 25, p. 46399, 2018. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.46399>
- [132] A. Södergård and J. H. Näsman, “Melt stability study of various types of poly(L-lactide),” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 35, no. 3, pp. 732–735, 1996. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ie950338f>
- [133] D. H. Ramkumar and M. Bhattacharya, “Steady shear and dynamic properties of biodegradable polyesters,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 38, no. 9, pp. 1426–1435, 1998. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pen.10313>
- [134] T. Standau, M. Nofar, D. Dörr, H. Ruckdäschel, and V. Altstädt, “A Review on Multifunctional Epoxy-Based Joncryl® ADR Chain Extended Thermoplastics,”

- Polymer Reviews*, vol. 0, no. 0, pp. 1–55, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1080/15583724.2021.1918710>
- [135] M. Nofar and C. B. Park, “Poly (lactic acid) foaming,” *Progress in Polymer Science*, vol. 39, no. 10, pp. 1721–1741, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.001>
- [136] J. Liu, S. Zhang, L. Zhang, and Y. Bai, “Preparation and rheological characterization of long chain branching polylactide,” *Polymer*, vol. 55, no. 10, pp. 2472–2480, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.02.024>
- [137] T. Standau, S. Goettermann, S. Weinmann, C. Bonten, V. Altstädt, and E. Di Maio, “Autoclave foaming of chemically modified polylactide,” *Journal of Cellular Plastics*, vol. 53, no. 5, pp. 481–489, 2017. [Online]. Available: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X16670588>
- [138] M. Nofar, “Rheological, Thermal, and Foaming Behaviors of Different Polylactide Grades,” *International Journal of Material Science and Research*, vol. 1, no. 1, pp. 16–22, 2018.
- [139] M. Nofar, D. Sacligil, P. J. Carreau, M. R. Kamal, and M.-C. Heuzey, “Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 125, pp. 307–360, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.002>
- [140] S. Pitivut, S. Suttiruengwong, and M. Seadan, “Effect of reactive agent and transesterification catalyst on properties of PLA/PBAT blends,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 87, no. 1, 2015.
- [141] S. Pilla, S. G. Kim, G. K. Auer, S. Gong, and C. B. Park, “Microcellular extrusion foaming of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 30, no. 2, pp. 255–262, 2010. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2009.10.010>
- [142] M. Mihai, M. A. Huneault, B. D. Favis, and H. Li, “Extrusion foaming of semi-crystalline PLA and PLA/thermoplastic starch blends,” *Macromolecular Bioscience*, vol. 7, no. 7,

- pp. 907–920, 2007. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/mabi.200700080>
- [143] B. Li, G. Zhao, G. Wang, L. Zhang, J. Gong, and Z. Shi, “Biodegradable PLA/PBS open-cell foam fabricated by supercritical CO<sub>2</sub> foaming for selective oil-adsorption,” *Separation and Purification Technology*, vol. 257, p. 117949, 2021.
- [144] Q. Guan and H. E. Naguib, “Fabrication and Characterization of PLA/PHBV-Chitin Nanocomposites and Their Foams,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 22, no. 1, pp. 119–130, 2014. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/s10924-013-0625-8>
- [145] M. Nofar, W. Zhu, C. B. Park, and J. Randall, “Crystallization kinetics of linear and long-chain-branched polylactide,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 50, no. 24, pp. 13 789–13 798, dec 2011. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie2011966>
- [146] M. Nofar, E. Büşra Küçük, and B. Batı, “Effect of hard segment content on the microcellular foaming behavior of TPU using supercritical CO<sub>2</sub>,” *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 153, 2019.
- [147] M. Shahnooshi, A. Javadi, H. Nazockdast, and V. Altstädt, “Development of in situ nanofibrillar poly (lactic acid)/poly (butylene terephthalate) composites: Non-isothermal crystallization and crystal morphology,” *European Polymer Journal*, vol. 125, p. 109489, 2020.
- [148] M. Nofar, A. Tabatabaei, H. Sojoudiasli, C. B. Park, P. J. Carreau, M. C. Heuzey, and M. R. Kamal, “Mechanical and bead foaming behavior of PLA-PBAT and PLA-PBSA blends with different morphologies,” *European Polymer Journal*, vol. 90, no. March, pp. 231–244, 2017. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.03.031>
- [149] H. Ruckdäschel, V. Altstädt, and A. H. Müller, “Foaming of Polymer Blends – Chance and Challenge,” *Cellular Polymers*, vol. 26, no. 6, pp. 367–380, 2007. [Online]. Available: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/026248930702600602>

- [150] L. Tang, W. Zhai, and W. Zheng, "Autoclave preparation of expanded polypropylene/poly(lactic acid) blend bead foams with a batch foaming process," *Journal of Cellular Plastics*, vol. 47, no. 5, pp. 429–446, 2011. [Online]. Available: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X11406004>
- [151] D. Bao, X. Liao, T. He, Q. Yang, and G. Li, "Preparation of nanocellular foams from polycarbonate/poly(lactic acid) blend by using supercritical carbon dioxide," *Journal of Polymer Research*, vol. 20, no. 11, 2013.
- [152] E. Richards, R. Rizvi, A. Chow, and H. Naguib, "Biodegradable Composite Foams of PLA and PHBV Using Subcritical CO<sub>2</sub>," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 16, no. 4, pp. 258–266, 2008. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/s10924-008-0110-y>
- [153] M. R. Nanda, M. Misra, and A. K. Mohanty, "The Effects of Process Engineering on the Performance of PLA and PHBV Blends," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 296, no. 8, pp. 719–728, 2011. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mame.201000417>
- [154] D. Szegda, S. Duangphet, J. Song, and K. Tarverdi, "Extrusion foaming of PHBV," *Journal of Cellular Plastics*, vol. 50, no. 2, pp. 145–162, 2014. [Online]. Available: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X13505249>
- [155] S. Lajewski, A. Mauch, K. Geiger, C. Bonten, J. M. Ferri, V. Fombuena Borràs, M. Fernando, and A. Carrasco, "Rheological Characterization and Modeling of Thermally Unstable Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)," *Polymers* 2021, Vol. 13, Page 2294, vol. 13, no. 14, p. 2294, 2021. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/14/2294/html><https://www.mdpi.com/2073-4360/13/14/2294>
- [156] H. J. Endres and A. Siebert-Raths, "Engineering biopolymers: Markets, manufacturing, properties and applications," *Engineering Biopolymers: Markets, Manufacturing, Properties and Applications*, pp. 1–675, 2011.
- [157] P. Ma, L. Jiang, T. Ye, W. Dong, and M. Chen, "Melt free-radical grafting of maleic anhydride onto biodegradable poly(lactic acid) by using styrene as a comonomer," *Polymers*, vol. 6, no. 5, pp. 1528–1543, 2014.

- [158] F. Carrasco, D. Dionisi, A. Martinelli, and M. Majone, “Thermal stability of polyhydroxyalkanoates,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 100, no. 3, pp. 2111–2121, 2006. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.23586>
- [159] V. H. Dilek ŞENDİL, İhsan GÜRSEL, “Preparation of PHBV Foams and Investigation of Their Potential For Drug Release.” [Online]. Available: <https://journals.tubitak.gov.tr/medical/vol30/iss1/2/>
- [160] J.-K. Xu, L. Zhang, D.-L. Li, J.-B. Bao, and Z.-B. Wang, “Foaming of Poly(3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate) with Supercritical Carbon Dioxide: Foaming Performance and Crystallization Behavior,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 17, pp. 9839–9845, 2020. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.9b04501>
- [161] N. Sultana and T. H. Khan, “In Vitro Degradation of PHBV Scaffolds and nHA/PHBV Composite Scaffolds Containing Hydroxyapatite Nanoparticles for Bone Tissue Engineering,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, pp. 1–12, 2012. [Online]. Available: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/190950/>
- [162] G. S. Kanda, I. Al-Qaradawi, and A. S. Luyt, “Morphology and property changes in PLA/PHBV blends as function of blend composition,” *Journal of Polymer Research 2018 25:9*, vol. 25, no. 9, pp. 1–9, 2018. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10965-018-1586-3>
- [163] J. P. Mofokeng and A. S. Luyt, “Dynamic mechanical properties of PLA/PHBV, PLA/PCL, PHBV/PCL blends and their nanocomposites with TiO<sub>2</sub> as nanofiller,” *Thermochimica Acta*, vol. 613, pp. 41–53, 2015.
- [164] M. Arrieta, M. Samper, M. Aldas, and J. López, “On the Use of PLA-PHB Blends for Sustainable Food Packaging Applications,” *Materials*, vol. 10, no. 9, p. 1008, 2017. [Online]. Available: <http://www.mdpi.com/1996-1944/10/9/1008>
- [165] E. Blümm and A. J. Owen, “Miscibility, crystallization and melting of poly(3-hydroxybutyrate)/ poly(l-lactide) blends,” *Polymer*, vol. 36, no. 21, pp. 4077–4081, 1995.
- [166] E. Richards, R. Rizvi, A. Chow, and H. Naguib, “Biodegradable Composite Foams of PLA and PHBV Using Subcritical CO<sub>2</sub>,” *Journal of Polymers and the Environment*,

- vol. 16, no. 4, pp. 258–266, 2008. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-008-0110-y>
- [167] H. Zhao, Z. Cui, X. Sun, L.-S. Turng, and X. Peng, “Morphology and Properties of Injection Molded Solid and Microcellular Polylactic Acid/Polyhydroxybutyrate-Valerate (PLA/PHBV) Blends,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 7, pp. 2569–2581, 2013. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie301573y>
- [168] A. Ameli, M. Nofar, D. Jahani, G. Rizvi, and C. B. Park, “Development of high void fraction polylactide composite foams using injection molding: Crystallization and foaming behaviors,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 262, pp. 78–87, 2015. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.087>
- [169] E. W. Fischer, H. J. Sterzel, and G. Wegner, “Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions,” *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, vol. 251, no. 11, pp. 980–990, 1973. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/BF01498927>
- [170] C. Migliaresi, D. Cohn, A. De Lollis, and L. Fambri, “Dynamic mechanical and calorimetric analysis of compression-molded PLLA of different molecular weights: Effect of thermal treatments,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 43, no. 1, pp. 83–95, 1991. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.1991.070430109>
- [171] M. Murariu, A.-L. Dechief, Y. Paint, S. Peeterbroeck, L. Bonnaud, and P. Dubois, “Polylactide (PLA)—Halloysite Nanocomposites: Production, Morphology and Key-Properties,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 20, no. 4, pp. 932–943, dec 2012. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/s10924-012-0488-4>
- [172] J. Dreier, C. Brütting, H. Ruckdäschel, V. Altstädt, and C. Bonten, “Investigation of the Thermal and Hydrolytic Degradation of Polylactide during Autoclave Foaming,” *Polymers*, vol. 13, no. 16, p. 2624, 2021. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/16/2624>
- [173] TianAn Biopolymer, “Technical Data Sheet & Processing Guide Thermoplastics Resin ENMAT PHBV, Y1000P,” Tech. Rep., 2011.

- [174] V. Jost and R. Kopitzky, “Blending of polyhydroxybutyrate-co-valerate with polylactic acid for packaging applications – reflections on miscibility and effects on the mechanical and barrier properties,” *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, vol. 29, no. 2, pp. 221–246, 2015. [Online]. Available: [http://pierre.fkit.hr/hdki/cabeq/pdf/29\\_2\\_2015/Cabeq2015-02-webJost.pdf](http://pierre.fkit.hr/hdki/cabeq/pdf/29_2_2015/Cabeq2015-02-webJost.pdf)
- [175] P. J. Barham, A. Keller, E. L. Otun, and P. A. Holmes, “Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate,” *Journal of Materials Science*, vol. 19, no. 9, pp. 2781–2794, 1984. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/BF01026954>
- [176] T. Lüpke, H.-J. Radusch, and K. Metzner, “Solid-state processing of phb-powders,” *Macromolecular Symposia*, vol. 127, no. 1, pp. 227–240, 1998. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/masy.19981270130>
- [177] W. V. Srubar, S. Pilla, Z. C. Wright, C. A. Ryan, J. P. Greene, C. W. Frank, and S. L. Billington, “Mechanisms and impact of fiber–matrix compatibilization techniques on the material characterization of PHBV/oak wood flour engineered biobased composites,” *Composites Science and Technology*, vol. 72, no. 6, pp. 708–715, 2012. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353812000425>
- [178] B. Voigtländer, *Atomic Force Microscopy*, ser. NanoScience and Technology, N. C. Santos and F. A. Carvalho, Eds. New York, NY: Springer New York, 2019, vol. 1886. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4939-8894-5http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-13654-3>
- [179] C. Brütting, J. Dreier, C. Bonten, V. Altstädt, and H. Ruckdäschel, “Sustainable Immiscible Polylactic Acid (PLA) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) Blends: Crystallization and Foaming Behavior,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.3c00199>
- [180] P. Nguyen-Tri, P. Ghassemi, P. Carriere, S. Nanda, A. A. Assadi, and D. D. Nguyen, “Recent Applications of Advanced Atomic Force Microscopy in Polymer

- Science: A Review,” *Polymers*, vol. 12, no. 5, p. 1142, 2020. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/5/1142>
- [181] A. Dazzi and C. B. Prater, “AFM-IR: Technology and Applications in Nanoscale Infrared Spectroscopy and Chemical Imaging,” *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 7, pp. 5146–5173, 2017. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.6b00448>
- [182] L. Gong, D. B. Chase, I. Noda, C. A. Marcott, J. Liu, D. C. Martin, C. Ni, and J. F. Rabolt, “Polymorphic Distribution in Individual Electrospun Poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyhexanoate] (PHBHx) Nanofibers,” *Macromolecules*, vol. 50, no. 14, pp. 5510–5517, 2017. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.7b01086>
- [183] M. Kelchtermans, M. Lo, E. Dillon, K. Kjoller, and C. Marcott, “Characterization of a polyethylene–polyamide multilayer film using nanoscale infrared spectroscopy and imaging,” *Vibrational Spectroscopy*, vol. 82, pp. 10–15, 2016. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924203115300308>
- [184] D. Kourouski, A. Dazzi, R. Zenobi, and A. Centrone, “Infrared and Raman chemical imaging and spectroscopy at the nanoscale,” *Chemical Society Reviews*, vol. 49, no. 11, pp. 3315–3347, 2020. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8CS00916C>
- [185] J. Resch, J. Dreier, C. Bonten, and M. Kreutzbruck, “Miscibility and Phase Separation in PMMA/SAN Blends Investigated by Nanoscale AFM-IR,” *Polymers*, vol. 13, no. 21, p. 3809, 2021. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/21/3809>
- [186] F. Tang, P. Bao, and Z. Su, “Analysis of Nanodomain Composition in High-Impact Polypropylene by Atomic Force Microscopy-Infrared,” *Analytical Chemistry*, vol. 88, no. 9, pp. 4926–4930, 2016. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.6b00798>
- [187] I. Mamaliga, W. Schabel, and M. Kind, “Measurements of sorption isotherms and diffusion coefficients by means of a magnetic suspension balance,” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 43, no. 6, pp. 753–763, 2004. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270103000771>

- [188] P. Tiwary, C. B. Park, and M. Kontopoulou, “Transition from microcellular to nanocellular PLA foams by controlling viscosity, branching and crystallization,” *European Polymer Journal*, vol. 91, no. April, pp. 283–296, 2017. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.04.010>
- [189] M. Eisenlauer, H. Graf, and U. Teipel, “Prozesstechnik zur Altholzaufbereitung,” *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 90, no. 4, pp. 521–532, 2018. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cite.201700097>
- [190] H.-Y. Yu and Z.-Y. Qin, “Surface grafting of cellulose nanocrystals with poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate),” *Carbohydrate Polymers*, vol. 101, pp. 471–478, 2014. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861713009405>
- [191] F. S. Palumbo, G. Pitarresi, D. Mandracchia, G. Tripodo, and G. Giammona, “New graft copolymers of hyaluronic acid and polylactic acid: Synthesis and characterization,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 66, no. 3, pp. 379–385, 2006. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861706001585>
- [192] H.-Y. Yu, Z.-Y. Qin, L.-F. Wang, and Z. Zhou, “Crystallization behavior and hydrophobic properties of biodegradable ethyl cellulose-g-poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate): The influence of the side-chain length and grafting density,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, no. 4, pp. 2447–2454, 2012. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861711010150>
- [193] Y. Furushima, M. Nakada, M. Murakami, T. Yamane, A. Toda, and C. Schick, “Method for Calculation of the Lamellar Thickness Distribution of Not-Reorganized Linear Polyethylene Using Fast Scanning Calorimetry in Heating,” *Macromolecules*, vol. 48, no. 24, pp. 8831–8837, dec 2015.
- [194] J. J. Weeks, “Melting temperature and change of lamellar thickness with time for bulk polyethylene,” *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, vol. 67A, no. 5, p. 441, 1963. [Online]. Available: [https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/67A/jresv67An5p441\\_A1b.pdf](https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/67A/jresv67An5p441_A1b.pdf)

- [195] J. Bai, H. Fang, Y. Zhang, and Z. Wang, “Studies on crystallization kinetics of bimodal long chain branched polylactides,” *CrystEngComm*, vol. 16, no. 12, p. 2452, 2014. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ce42319k>
- [196] W. J. Liu, H. L. Yang, Z. Wang, L. S. Dong, and J. J. Liu, “Effect of nucleating agents on the crystallization of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate),” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 86, no. 9, pp. 2145–2152, 2002. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.11023>
- [197] R. Hingmann, J. Rieger, and M. Kersting, “Rheological Properties of a Partially Molten Polypropylene Random Copolymer during Annealing,” *Macromolecules*, vol. 28, no. 11, pp. 3801–3806, 1995. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00115a008>
- [198] L. N. Carli, O. Bianchi, G. MacHado, J. S. Crespo, and R. S. Mauler, “Morphological and structural characterization of PHBV/organoclay nanocomposites by small angle X-ray scattering,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 33, no. 2, pp. 932–937, 2013.
- [199] C. Brütting, J. Dreier, C. Bonten, and H. Ruckdäschel, “Biobased Immiscible Polylactic Acid (PLA): Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) Blends: Impact of Rheological and Non-isothermal Crystallization on the Bead Foaming Behavior,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 32, no. 3, mar 2024. [Online]. Available: <https://link.springer.com/10.1007/s10924-024-03186-9>
- [200] L. Di Maio, E. Garofalo, P. Scarfato, and L. Incarnato, “Effect of polymer/organoclay composition on morphology and rheological properties of polylactide nanocomposites,” *Polymer Composites*, vol. 36, no. 6, pp. 1135–1144, 2015. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pc.23424>
- [201] J. Ludwiczak and M. Kozłowski, “Foaming of Polylactide in the Presence of Chain Extender,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 23, no. 1, pp. 137–142, 2015. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/s10924-014-0658-7>
- [202] H. Qiao, A. Maazouz, and K. Lamnawar, “Study of Morphology, Rheology, and Dynamic Properties toward Unveiling the Partial Miscibility in Poly(lactic acid)—

- Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) Blends,” *Polymers*, vol. 14, no. 24, p. 5359, dec 2022. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/24/5359>
- [203] J. Tian, W. Yu, and C. Zhou, “The preparation and rheology characterization of long chain branching polypropylene,” *Polymer*, vol. 47, no. 23, pp. 7962–7969, 2006.
- [204] Z. Y. Gui, H. R. Wang, Y. Gao, C. Lu, and S. J. Cheng, “Morphology and melt rheology of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene succinate adipate) blends: Effect of blend compositions,” *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, vol. 21, no. 2, pp. 81–89, 2012. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13726-011-0009-7>
- [205] M. Bousmina, “Effect of interfacial tension on linear viscoelastic behavior of immiscible polymer blends,” *Rheologica Acta*, vol. 38, no. 3, pp. 251–254, 1999. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/s003970050175>
- [206] H. Gramespacher and J. Meissner, “Interfacial tension between polymer melts measured by shear oscillations of their blends,” *Citation: Journal of Rheology*, vol. 36, p. 1127, 1992. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1122/1.550304>
- [207] T. J. McCallum, M. Kontopoulou, C. B. Park, E. B. Muliawan, and S. G. Hatzikiriakos, “The rheological and physical properties of linear and branched polypropylene blends,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 47, no. 7, pp. 1133–1140, 2007. [Online]. Available: [https://www.academia.edu/19228588/The\\_rheological\\_and\\_physical\\_properties\\_of\\_linear\\_and\\_branched\\_polypropylene\\_blends](https://www.academia.edu/19228588/The_rheological_and_physical_properties_of_linear_and_branched_polypropylene_blends)
- [208] D. Graebbling, R. Muller, and J. F. Palierne, “Linear Viscoelastic Behavior of Some Incompatible Polymer Blends in the Melt. Interpretation of Data with a Model of Emulsion of Viscoelastic Liquids,” *Macromolecules*, vol. 26, pp. 320–329, 1993. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [209] C. Lacroix, M. Aressy, and P. J. Carreau, “Linear viscoelastic behavior of molten polymer blends: A comparative study of the Palierne and Lee and Park models,” *Rheol Acta*, vol. 36, pp. 416–428, 1997.

- [210] L. A. Utracki and P. Sammut, "Rheological evaluation of polystyrene/polyethylene blends," *Polymer Engineering & Science*, vol. 28, no. 21, pp. 1405–1415, 1988. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pen.760282110>
- [211] C. Mizuno, B. John, and M. Okamoto, "Percolated Network Structure Formation and Rheological Properties in Nylon 6/Clay Nanocomposites," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 298, no. 4, pp. 400–411, 2013. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/mame.201200065>
- [212] H. K. Chuang and C. D. Han, "Rheological behavior of polymer blends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 29, no. 6, pp. 2205–2229, 1984. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.1984.070290625>
- [213] C. D. Han and H. Chuang, "Criteria for rheological compatibility of polymer blends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 30, no. 11, pp. 4431–4454, 1985. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.1985.070301118>
- [214] L. Cui, Z. Zhou, Y. Zhang, Y. Zhang, X. Zhang, and W. Zhou, "Rheological behavior of polypropylene/novolac blends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 106, no. 2, pp. 811–816, 2007. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.26515>
- [215] K. E. Oluwabunmi, W. Zhao, and N. D'souza, "Carbon Capture Utilization for Biopolymer Foam Manufacture: Thermal, Mechanical and Acoustic Performance of PCL/PHBV CO<sub>2</sub> Foams," *Polymers*, vol. 13, no. 15, 2021. [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8347200/>
- [216] W. Zhai, Y. Ko, W. Zhu, A. Wong, and C. B. Park, "A study of the crystallization, melting, and foaming behaviors of polylactic acid in compressed CO<sub>2</sub>," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 10, no. 12, pp. 5381–5397, 2009. [Online]. Available: <http://www.mdpi.com/1422-0067/10/12/5381>
- [217] M. Nofar, W. Zhu, and C. B. Park, "Effect of dissolved CO<sub>2</sub> on the crystallization behavior of linear and branched PLA," *Polymer*, vol. 53, no. 15, pp. 3341–3353, 2012. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2012.04.054>

- [218] M. Zhou, P. Zhou, P. Xiong, X. Qian, and H. Zheng, “Crystallization, rheology and foam morphology of branched PLA prepared by novel type of chain extender,” *Macromolecular Research*, vol. 23, no. 3, pp. 231–236, 2015.
- [219] T. Schröder, *Rheologie der Kunststoffe*, 2nd ed. München: Hanser Fachbuchverlag, 2018. [Online]. Available: <https://www.hanser-elibrary.com/doi/10.3139/9783446457225.fm>
- [220] X. Xu, C. B. Park, D. Xu, and R. Pop-Iliev, “Effects of die geometry on cell nucleation of PS foams blown with CO<sub>2</sub>,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 43, no. 7, pp. 1378–1390, 2003. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.10117>
- [221] M. Mihai, M. A. Huneault, and B. D. Favis, “Rheology and extrusion foaming of chain-branched poly(lactic acid),” *Polymer Engineering and Science*, vol. 50, no. 3, pp. 629–642, 2010. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.21561>
- [222] M. Wang, L. Xie, B. Qian, Y. Ma, and N. Zhou, “Extrusion foaming behavior of a polypropylene/nanoclay microcellular foam,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, no. 41, pp. 6–11, 2016.
- [223] P. Shahi, A. H. Behraves, A. Haghtalab, G. Rizvi, and F. Goharpei, “An experimental study on foaming of linear low-density polyethylene/high-density polyethylene blends,” *Journal of Cellular Plastics*, vol. 53, no. 1, pp. 83–105, 2017.
- [224] M. Aksit, S. Gröschel, U. Kuhn, A. Aksit, K. Kreger, H.-W. Schmidt, and V. Altstädt, “Low-Density Polybutylene Terephthalate Foams with Enhanced Compressive Strength via a Reactive-Extrusion Process,” *Polymers*, vol. 12, no. 9, p. 2021, 2020. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/9/2021>
- [225] J. Reignier, R. Gendron, and M. F. Champagne, “Extrusion Foaming of Poly(Lactic acid) Blown with CO<sub>2</sub> : Toward 100% Green Material,” *Cellular Polymers*, vol. 26, no. 2, pp. 83–115, 2007. [Online]. Available: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/026248930702600202>
- [226] Q. Ren, J. Wang, W. Zhai, and S. Su, “Solid State Foaming of Poly(lactic acid) Blown with Compressed CO<sub>2</sub> : Influences of Long Chain Branching and Induced Crystallization on Foam Expansion and Cell Morphology,” *Industrial & Engineering*

- Chemistry Research*, vol. 52, no. 37, pp. 13 411–13 421, 2013. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie402039y>
- [227] C. Brütting, J. Dreier, C. Bonten, V. Altstädt, and H. Ruckdäschel, “Glass transition of PLA-CO<sub>2</sub> mixtures after solid-state saturation,” *Journal of Cellular Plastics*, vol. 58, no. 6, pp. 917–931, 2022. [Online]. Available: <https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/0021955X221144543>
- [228] T. Schaible, “Inline-Charakterisierung und Vorhersage der Viskosität sowie des initialen Blasenwachstumsverhaltens beim Schäumen von treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen,” *Dissertation, Universität Stuttgart*, 2023.
- [229] H. E. Naguib, C. B. Park, and S. W. Song, “Effect of supercritical gas on crystallization of linear and branched polypropylene resins with foaming additives,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 44, no. 17, pp. 6685–6691, 2005. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ie0489608>
- [230] A. Tabatabaei and C. B. Park, “In-situ visualization of PLA crystallization and crystal effects on foaming in extrusion,” *European Polymer Journal*, vol. 96, pp. 505–519, 2017.
- [231] M. Takada, M. Tanigaki, and M. Ohshima, “Effects of CO<sub>2</sub> on crystallization kinetics of polypropylene,” *Polymer Engineering and Science*, vol. 41, no. 11, pp. 1938–1946, 2001.
- [232] D.-c. Li, T. Liu, L. Zhao, X.-s. Lian, and W.-k. Yuan, “Foaming of Poly(lactic acid) Based on Its Nonisothermal Crystallization Behavior under Compressed Carbon Dioxide,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, no. 4, pp. 1997–2007, 2011. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie101723g>
- [233] J. Chiou and D. Paul, “Effects of CO<sub>2</sub> exposure on gas transport properties of glassy polymers,” *Journal of Membrane Science*, vol. 32, no. 2-3, pp. 195–205, 1987. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738800850061>
- [234] K. Taki, T. Nakayama, T. Yatsuzuka, and M. Ohshima, “Visual Observations of Batch and Continuous Foaming Processes,” *Journal of Cellular Plastics*, vol. 39, no. 2, pp. 155–169, mar 2003. [Online]. Available: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X03039002005>

- [235] D. Dörr, T. Standau, S. Murillo Castellón, C. Bonten, and V. Altstädt, “Rheology in the Presence of Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) to Study the Melt Behavior of Chemically Modified Polylactide (PLA),” *Polymers*, vol. 12, no. 5, p. 1108, 2020. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/5/1108>
- [236] M. Lee, C. B. Park, and C. Tzoganakis, “Measurements and modeling of PS/supercritical CO<sub>2</sub> solution viscosities,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 39, no. 1, pp. 99–109, 1999. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pen.11400>
- [237] H. E. Naguib, C. B. Park, U. Panzer, and N. Reichelt, “Strategies for achieving ultra low-density polypropylene foams,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 42, no. 7, pp. 1481–1492, 2002. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pen.11045><https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.11045><https://4spepublications.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.11045><https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.11045>
- [238] H. Zhao, X. Yan, G. Zhao, and Z. Guo, “Microcellular injection molded polylactic acid/poly ( $\epsilon$ -caprolactone) blends with supercritical CO<sub>2</sub>: Correlation between rheological properties and their foaming behavior,” *Polymer Engineering and Science*, vol. 56, no. 8, pp. 939–946, 2016. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.24323>
- [239] H. Zhou, M. Zhao, Z. Qu, J. Mi, X. Wang, and Y. Deng, “Thermal and Rheological Properties of Poly(lactic acid)/Low-Density Polyethylene Blends and Their Supercritical CO<sub>2</sub> Foaming Behavior,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 26, no. 9, pp. 3564–3573, 2018. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-018-1240-5>
- [240] W. Ding, T. Kuboki, A. Wong, C. B. Park, and M. Sain, “Rheology, thermal properties, and foaming behavior of high d-content polylactic acid/cellulose nanofiber composites,” *RSC Advances*, vol. 5, no. 111, pp. 91 544–91 557, 2015.
- [241] Y. Furushima, C. Schick, and A. Toda, “Crystallization, recrystallization, and melting of polymer crystals on heating and cooling examined with fast scanning calorimetry,” *Polymer Crystallization*, vol. 1, no. 2, aug 2018. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pcr2.10005>

- [242] A. Buzarovska and A. Grozdanov, “Crystallization kinetics of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(dicyclohexylitaconate) PHBV/PDCHI blends: thermal properties and hydrolytic degradation,” *Journal of Materials Science*, vol. 44, no. 7, pp. 1844–1850, apr 2009. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-008-3236-3>
- [243] A. Tabatabaei and C. B. Park, “In-situ visualization of PLA crystallization and crystal effects on foaming in extrusion,” *European Polymer Journal*, vol. 96, no. June, pp. 505–519, 2017. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.09.026https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001430571731073X>
- [244] A. La Gala, R. Fiorio, D. V. A. Ceretti, M. Erkoç, L. Cardon, and D. R. D’hooge, “A Combined Experimental and Modeling Study for Pellet-Fed Extrusion-Based Additive Manufacturing to Evaluate the Impact of the Melting Efficiency,” *Materials*, vol. 14, no. 19, p. 5566, sep 2021. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/19/5566>
- [245] G. Cerbe and G. Wilhelms, *Technische Thermodynamik*. Hanser, 2021. [Online]. Available: <https://www.hanser-elibrary.com/doi/book/10.3139/9783446468139>

# Publikationen

## Begutachtete Erstautor-Publikationen

1. Brütting, Christian; Dreier, Julia; Bonten, Christian; Altstädt, Volker; Ruckdäschel, Holger. **Amorphous Polylactide Bead Foam—Effect of Talc and Chain Extension on Foaming Behavior and Compression Properties**, Journal of Renewable Materials, 9(11), 1859-1868, 2021.
2. Brütting, Christian; Dreier, Julia; Bonten, Christian; Altstädt, Volker; Ruckdäschel, Holger. **Glass transition of PLA-CO<sub>2</sub> mixtures after solid-state saturation**, Journal of Cellular Plastics, 58(6), 917-931, 2022.
3. Brütting, Christian; Dreier, Julia; Bonten, Christian; Altstädt, Volker; Ruckdäschel, Holger. **Sustainable Immiscible Poly(lactic Acid (PLA) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) Blends: Crystallization and Foaming Behavior**, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 11(17), 6676-6687, 2023.
4. Brütting, Christian; Standau Tobias; Meuchelböck, Johannes; Schreier, Peter; Ruckdäschel, Holger. **A Review on semi-crystalline Polymer Bead Foams from Stirring Autoclave – Processing and Properties**, e-polymers, 2023.
5. Brütting, Christian; Dreier, Julia; Bonten, Christian; Ruckdäschel, Holger. **Biobased Immiscible Poly(lactic Acid (PLA): Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV) Blends: Impact of Rheological and Non-Isothermal Crystallization on the Bead Foaming Behavior**, Journal of Polymers and the Environment, 32(3), 2024.

## Weitere begutachtete Publikationen

1. Standau, Tobias; Long, Huan; Castellón, Svenja Murillo; Brütting, Christian; Bonten, Christian; Altstädt, Volker. **Evaluation of the zero shear viscosity, the D-Content and processing conditions as foam relevant parameters for autoclave foaming of standard polylactide (PLA)**, Materials, 13(6), 1371, 2020.

2. Dreier, Julia; Brütting, Christian; Bonten, Christian; Altstädt, Volker; Ruckdäschel, Holger. **Investigation of the Thermal and Hydrolytic Degradation of Polylactide during Autoclave Foaming**, *Polymers*, 13(16), 2624, 2021.
3. Albuquerque, Rodrigo Q.; Brütting, Christian; Standau, Tobias; Ruckdäschel, Holger. **A machine learning investigation of low-density polylactide batch foams**, *E-Polymers*, 22(1), 318-331, 2022.
4. Uy Lan, Du Ngoc; Brütting, Christian; Bethke, Christian; Meuchelböck, Johannes; Standau, Tobias; Altstädt, Volker; Ruckdäschel, Holger. **Novel Expandable Epoxy Beads and Epoxy Particle Foam**, *Materials*, 15(12), 4205, 2022.
5. Kuhnigk, Justus; Standau, Tobias; Dörr, Dominik; Brütting, Christian; Altstädt, Volker; Ruckdäschel, Holger. **Progress in the development of bead foams – A review**, *Journal of Cellular Plastics*, 58(4), 707-735, 2022.
6. Schuett, Timo; Endres, Patrick; Standau, Tobias; Zechel, Stefan; Albuquerque, Rodrigo Q.; Brütting, Christian; Ruckdäschel, Holger; Schubert, Ulrich S; **Application of Digital Methods in Polymer Science and Engineering**, *Advanced Functional Materials*, 58(4), 707-735, 2022.
7. Endres, Patrick; Schuett, Timo; Brütting, Christian; Kimmig, Julian; Standau, Tobias; Albuquerque, Rodrigo Q.; Zechel, Stefan; Ruckdäschel, Holger; Schubert, Ulrich S; **Systematic copolymer screening for foaming experiments supported by computational methods**, *Journal of Materials Chemistry A*, 11(47), 26183-26192, 2023.
8. Himmelsbach, Andreas; Brütting, Christian; Akdevelioglu, Yavuz; Albuquerque, Rodrigo Q.; Nofar, Mohammadreza; Ruckdäschel, Holger; **Non-isothermal crystallization kinetic of recycled PET and its blends with PBT modified with epoxy-based multifunctional chain extender**, *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, e55357
9. Ali Shah, Karim; Brütting, Christian; Albuquerque, Rodrigo Q., Ruckdäschel Holger; **Machine learning investigation of polylactic acid bead foam extrusion**, *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, e55693