

Untersuchung von expandierbaren PLA-Partikelschäumen – Einfluss des Blendsystems auf Verarbeitbarkeit und Eigenschaften

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

von

Dominik Dörr, M.Sc.

aus

Bonn

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Peter Elsner

Tag der mündlichen Prüfung: 23.02.2022

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe
Universität Bayreuth
2022

Kurzfassung

Aufgrund des breiten Eigenschaftsprofils polymerer Werkstoffe sind diese in zahlreichen Anwendungen zu finden. Unser Alltag ist heute kaum mehr ohne vorstellbar. Neben den Eigenschaften spielt bei der Verwendung von Polymeren heutzutage aber auch die Ökobilanzierung und die Lebenszyklusanalyse eine wichtige Rolle.

Polymere Schaumstoffe sind eine spezielle Art der polymeren Werkstoffe. Am Markt etabliert haben sich hier vor allem polymere Partikelschäume durch Kombination von flexibler Formgebungsmöglichkeit und geringen Dichten. Jedoch ist die Herstellung von Partikelschäumen mit geringen Dichten und gleichzeitig hoher Formteilgüte schwierig. Hier könnte die Entwicklung von geschäumten Polymermischungen (Polymerblends) den gesamten Verarbeitungsprozess vereinfachen. Hierbei werden die Eigenschaften der Blendpartner vorteilhaft kombiniert. Dies ist ein bislang kaum erforschtes Thema auf dem Gebiet der Partikelschäume.

Diese Arbeit greift zwei Aspekte auf: Einerseits werden sowohl die Herstellung als auch die Formgebung zu einem Formteil eines nicht mischbaren polymeren Blendsystems untersucht sowie ein grundlegendes Verständnis der unterschiedlichen Einflussgrößen bei Partikelschäumen aufgebaut. Hierdurch soll ein Beitrag zur einfacheren Entwicklung bzw. Verarbeitung von teilkristallinen Polymeren zu Partikelschäumen geleistet werden. Andererseits wird beispielhaft das biobasierte und bioabbaubare Polylactid (PLA) als Basispolymer verwendet, um einen Beitrag bezüglich der Ökobilanzierung von polymeren Partikelschäumen zu leisten.

Im ersten Teil der Arbeit wurden Partikelschäume aus den teilkristallinen Polymeren PLA (D8052, Natureworks) und Polybutylensuccinat (PBS) in unterschiedlichen Blendzusammensetzungen hergestellt. Anschließend wurde von den expandierbaren Partikeln die Verarbeitbarkeit in Form der Schäumbarkeit (Dichte und Zellmorphologie) und Weiterverarbeitung zu Formteilen (Formteilqualität) untersucht. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen konnten dabei mit der Verarbeitbarkeit korreliert werden. Ein zunehmender PBS Anteil erschwerte zwar das Schäumen der Partikel, ermöglichte jedoch überhaupt erst das Erreichen einer hohen Verschweißgüte (kein Lösen einzelner Partikel vom Formteil).

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigte sich mit einem weiteren PLA basiertes Blendsystem. Hier wurde der Blendpartner PBS durch unterschiedliche Polyethylene (LDPE) Typen ersetzt. Dadurch konnte einerseits gezeigt werden, dass sich die gewonnenen Erkenntnisse generell auch auf andere Polymerblends übertragen lassen. Andererseits war es möglich, die Einflüsse der Polymertopologie des Blendpartners auf die beiden Verarbeitungsschritte herauszuarbeiten. So führte das Blenden mit einem niedrig viskosen LDPE zu einer generell höheren Verschweißgüte jedoch gleichzeitig zu einer offenzelligen Schaummorphologie.

Abstract

Due to the broad property profile of polymer materials, they can be found in numerous applications. Today, our everyday life is hardly imaginable without them. In addition to the properties, life cycle assessment and life cycle analysis also play an important role in the use of polymers today.

Polymer foams are a special type of polymer material. Due to the flexible shaping possibilities coupled with low densities, polymeric particle foams have established themselves on the market in recent years. However, the production of particle foams is difficult in terms of low densities and simultaneously high welding quality. Here, the development of polymer blend particle foams could simplify the entire manufacturing process. In polymer blends, the properties of the blend partners are combined to advantage. This is a so far hardly explored topic in the field of particle foams.

This work addresses two aspects: On the one hand, both the production of and the molding of an immiscible polymer blend are investigated, and a basic understanding of the different influencing variables on particle foams is established. This should contribute to a simpler development and processing of semi-crystalline polymers to particle foams. On the other hand, the biobased and biodegradable polylactide (PLA) is used as a base polymer to contribute to the life cycle assessment of polymeric particle foams.

In the first part of the work, particle foams were prepared from the semi-crystalline polymers PLA (D8052, Natureworks) and polybutylene succinate (PBS) in different blend compositions. Subsequently, the foamability (density and cell morphology) as well as the processability of the expandable particles to molded parts were investigated. The different blend compositions could be correlated with the foamability (density and morphology) and the moldability (molded part quality). An increasing PBS content made it more difficult to foam the expandable particles, but it was the only way to achieve a high molded part quality (no separation of particles from the molded part).

The second part of the work dealt with another PLA-based blend system. Here, the blend partner PBS was replaced by different types of polyethylene (LDPE). On the one hand, this made it possible to show that the findings obtained can generally also be applied to other polymer blends. On the other hand, it was possible to work out the influences of the polymer topology of the blend partner on the two process steps. For example, blending with a low-viscosity LDPE led to a generally higher molded part quality, but at the same time to an open-cell foam morphology.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2017 bis 2020 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Professor Dr.-Ing. Volker Altstädt am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe an der Universität Bayreuth.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt für die Betreuung dieser Arbeit, für seine Unterstützung und für die Möglichkeit, das Themengebiet der Partikelschäume an seinem Lehrstuhl weiterentwickeln zu können. Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Elsner für seine hilfreichen Anregungen und für die Übernahme des Korreferats.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Polymere Werkstoffe, insbesondere Anne Lang, Sebastian Gröschel, Markus Schirmer, Jacqueline Uhm, Annika Pfaffenberger, Andreas Mainz und Alexander Brückner danke ich für die Unterstützung und die konstruktiven Anregungen im Rahmen der praktischen Arbeiten. Den Kollegen der Arbeitsgruppe Polymerschäume Tobias Standau, Nick Weingart, Christian Bethke, Christian Brütting und Justus Kuhnigk gilt mein besonderer Dank für zahlreiche Diskussionen. Milena Spörl, Theresa Adelhardt, Kerstin Mosig und Bärbel Heindl-Tenhunen, danke ich für die Unterstützung bei administrativen Fragen.

Herrn Dr. Roland Hingmann gilt mein besonderer Dank für zahlreiche Diskussionen rund um das Thema der Partikelschäume. Weiterhin danke ich Dr. Florian Rapp, Dr. Peter Baumann, Dr. Peter Gutmann und Dr. Tobias Pfefferkorn. Für die Möglichkeit, das AFM nutzen zu können und Ergebnisse zu diskutieren, danke ich Prof. Papastavrou und Markus Hund vom Lehrstuhl Physikalische Chemie II. Die GPC Messungen wurden dankenswerterweise am Lehrstuhl Anorganische Chemie II (Prof. Kempe) durchgeführt. Ebenfalls danke ich Herrn Charles Hansen und Steven Abbott für die Diskussionen über die Hansen Parameter.

Mein Dank gilt auch allen Studenten, die zu dieser Arbeit direkt oder indirekt beigetragen haben. Dies sind namentlich Helge Weiger, Franziska Eger, Ying He, Laura Kloth und Oliver Gallus, sowie zahlreichen HiWi's.

Für die andauernde Motivation bedanke ich mich bei meinen Freunden und der Familie. Besonders sind hier Tobias Bubmann, Fabian Hübner, Nico Geis, Martin Demleitner, Sebastian Arenz und Annette Koch zu nennen.

Meinem Sohn Moritz danke ich für die regelmäßige morgendliche Erinnerung diese Arbeit fertig zu stellen. Meiner Frau Elke und meinen Eltern gebührt der größte Dank für ihre besondere Unterstützung, ihr Verständnis und für den Verzicht auf viel gemeinsame Zeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Grundlagen und Stand der Forschung	5
2.1	Polymere Blendsysteme.....	5
2.1.1	Einteilung von Blendsystemen	5
2.1.2	Blendsysteme auf Basis von PLA	9
2.2	Polymerschäume	10
2.2.1	Einteilung von Polymerschäumen.....	10
2.2.2	Schäumen von Polymeren.....	11
2.2.3	Schäumen von Polymerblends	14
2.3	Partikelschäume	18
2.3.1	Einteilung der Partikelschäume.....	18
2.3.2	Herstellung von expandierbaren Partikelschäumen	21
2.3.3	Formteilprozess	24
2.4	Verschweißtheorien	25
2.4.1	Partikelschäume	26
2.4.2	Kompakte Blendsysteme	30
3	Zielsetzung und Struktur der Arbeit	34
4	Materialien	37
5	Experimentelle Methoden	39
5.1	Herstellung der Polymerblends	39
5.2	Schaumherstellung	40
5.2.1	Expandierbare PLA/PBS Partikel.....	40
5.2.2	Expandierbare PLA/LDPE Partikel.....	41
5.3	Charakterisierungsmethoden	43
5.3.1	Hansen Löslichkeitsparameter.....	43
5.3.2	Dynamische Differenzkalorimetrie	43
5.3.3	Thermogravimetrische Analyse.....	44
5.3.4	Dynamisch–Mechanische Analyse	44
5.3.5	Scherrheologie	45
5.3.6	Lichtmikroskop.....	45
5.3.7	Polarisationsmikroskop.....	45
5.3.8	Rasterelektronenmikroskop	46
5.3.9	Rasterkraftmikroskop.....	46

5.3.10	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer	47
5.3.11	Dichtebestimmung	47
5.3.12	Dreipunktbiegung.....	48
6	Ergebnisse und Diskussion.....	49
6.1	Partikelschäume auf Basis von PLA und PBS.....	49
6.1.1	Grundcharakterisierung der Polymere	49
6.1.2	Charakterisierung der Polymerblends	52
6.1.3	Einfluss der Blendzusammensetzung auf das Schäumen.....	55
6.1.4	Einfluss der Blendzusammensetzung auf die Formgebung.....	73
6.1.5	Zusammenfassung der PLA/PBS Versuche.....	82
6.2	Partikelschäume auf Basis von PLA und LDPE.....	85
6.2.1	Charakterisierung des PLA/LDPE Systems	85
6.2.2	Schäumen mit CO ₂ und Formgebung der PLA/LDPE Partikel.....	89
6.2.3	Schäumen mit n-Pentan und Formgebung der PLA/LDPE Partikel.....	98
6.2.4	Zusammenfassung der PLA/LDPE Versuche	107
7	Zusammenfassungen und Ausblick.....	108
7.1	Zusammenfassung.....	108
7.2	Summary	111
7.3	Ausblick	114
8	Literaturverzeichnis	116
9	Anhang.....	128

Wiederkehrende Abkürzungen

AD	Autoklavdampf
AFM	<i>Atomic force microscope</i> (dt. Rasterkraftmikroskop)
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> (dt. Reflektionsmodus)
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
DMA	Dynamisch mechanische Analyse
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> (dt. dynamische Differenzkalorimetrie)
(E)PA	(Expandiertes) Polyamid
EPBT	Expandiertes Polybutylenterephthalat
(E)PET	(Expandiertes) Polyethylenterephthalat
EPC	Expandiertes Polycarbonat
(E)PE	(Expandiertes) Polyethylen
(E)PESU	(Expandiertes) Polyethersulfon
(E)PP	(Expandiertes) Polypropylen
(E)PS	(Expandierbares / Expandiertes) Polystyrol
ETPU	Expandiertes thermoplastischen Polyurethan
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
HDPE	<i>High-Density Polyethylene</i> (dt. Polyethylen mit hoher Dichte)
HSP	<i>Hansen Solubility Parameter</i> (dt. Hansen Löslichkeitsparameter)
HSPiP	<i>Hansen Solubility Parameters in Practice</i> (Software)
LDPE	<i>Low-density Polyethylene</i> (dt. Polyethylen mit geringer Dichte)
MVR	<i>Melt-flow Rate</i> (dt. Schmelzflussindex)
N ₂	Stickstoff
P	Pentan
PBS	Polybutylensuccinat
PDLA	Polylactid aus D-Lactid
PEEK	Polyeterketon
PEI	Polyetherimid
PLA	Polylactid Acid (dt. Polylactid)
PLLA	Polylactid aus L-Lactid
PMMA	Polymethylmethacrylat
PPE	Polyphenylenether
PVC	Polyvinylchlorid
PVME	Polyvinylether
QD	Querdampf
RED	<i>Relative Energy Difference</i> (dt. relative Energiedifferenz)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
S	Spülen
SAN	Styrol-Acrylnitril
T	Temperatur
TEM	Transelectronenmikroskopie
T _g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
T _m	Schmelzpunkt
UWG	Unterwassergranulierung
XPS	Extrudiertes Polystyrol

Formelzeichen

R_a	Abstand zwischen zwei HSP Werten
k	Boltzmann Konstante
ρ	Dichte
E	Elastizitätsmodul (E-Modul)
E_P	Wechselwirkungen polar
E_D	Wechselwirkungen unpolar
E_H	Wechselwirkungen Wasserstoffbrückenbindungen
ΔH_{cc}	Enthalpie der Kaltkristallisation
χ_{12}	Flory-Huggins Interaktionsparameter
ΔG_m	freie Energie
R_0	Kugelradius nach Hansen
δ_P	Hansen Löslichkeitsparameter (polar)
δ_D	Hansen Löslichkeitsparameter (unpolar)
δ_H	Hansen Löslichkeitsparameter (Wasserstoffbrückenbindungen)
v_r	interagierendes Segmentvolumen
S_a	Löslichkeitskoeffizient der amorphen Phase
S_{tk}	Löslichkeitskoeffizient der teilkristallinen Phase
δ_i	Löslichkeitsparameter
m	Masse
M_w	Molekulargewicht
V_i	Molvolumen
t_R	Reptationszeit
$\Delta H_{m,0}$	Schmelzenthalpie einer 100 % kristallinen Probe
E_i^v	Verdampfungsenergie
V	Volumen
φ_a	Volumenanteil der amorphen Phase
φ_1	Volumenanteil von Polymer 1
\bar{v}	Wellenzahl

1 Einleitung und Motivation

Polymerschäume werden heutzutage in unterschiedlichen Branchen in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt. Neben den Hauptanwendungen in der Verpackungsindustrie, dem Bau- und Transportwesen (Automobil-, Eisenbahn- und Flugzeugindustrie) werden Polymerschäume beispielsweise auch in der Möbelindustrie und der Sportbranche vermehrt eingesetzt (s. Abbildung 1.1) [1].

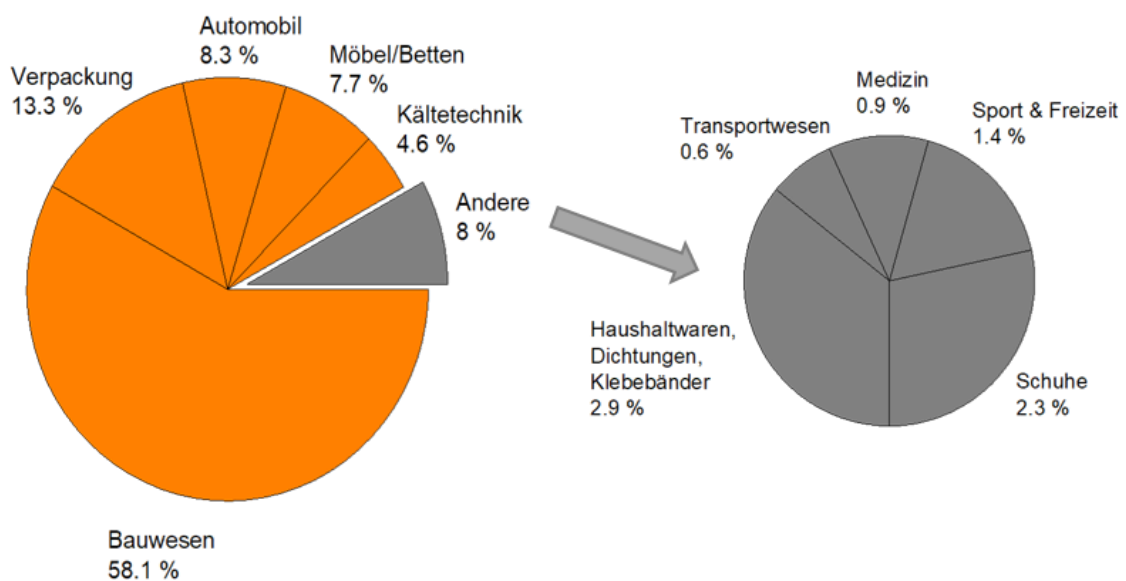


Abbildung 1.1: Globaler Polymerschäum Umsatz 2015 nach Volumen [1].

Diese Vielfalt haben Polymerschäume ihrem breiten Eigenschaftsprofil zu verdanken. Einerseits bieten diese aufgrund ihrer geringen Dichte eine deutliche Gewichtsreduktion und weniger Materialverbrauch gegenüber Kompaktmaterialien. Andererseits weisen sie eine gute Wärmeisolation und eine hohe Energieabsorption aufgrund der zellulären Struktur auf [2,3]. Gleichzeitig spielt bereits jetzt Ressourcenschonung und Energieeinsparung eine immer wichtigere Rolle und Polymerschäume können hierzu wichtige Beiträge leisten.

Aufgrund dieser Eigenschaften ist der Umsatz mit Polymerschäumen in den vergangenen Jahren deutlich gestiegen. In Abbildung 1.2 ist der weltweite Absatz von Polymerschäumen aufgeteilt nach Polymertyp dargestellt.

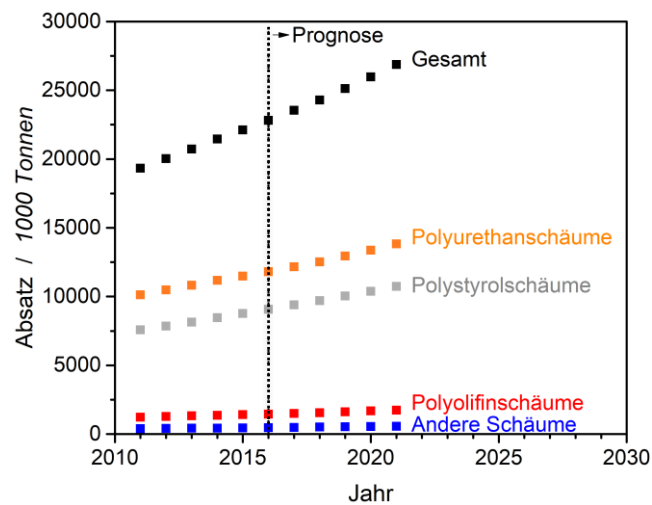
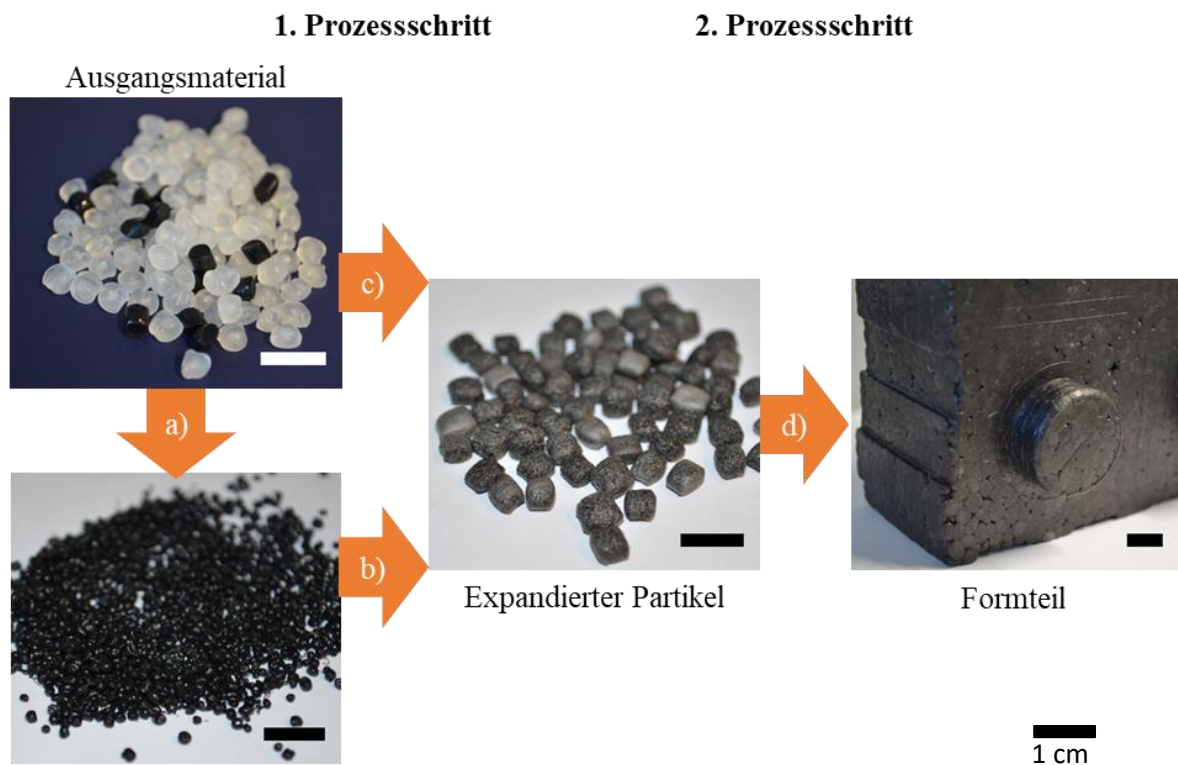


Abbildung 1.2: Weltweite Verkäufe von Polymerschäumen unterteilt nach Typen. Daten aus [1].

Die größte Menge stellen dabei reaktive polyurethanbasierte Schäume dar. Diese werden als Blockschaum beispielsweise für Matratzen oder in Autositzen verwendet [3]. Thermoplastische Schäume auf Basis von Polystyrol (PS) und Polyolefinen kommen zusammengefasst auf einen vergleichbaren Wert. Dabei wird dieser Markt mit einem Anteil von 89 % von einem anderen Schaumtyp dominiert: Partikelschäume [1]. Partikelschäume sind eine besondere Form der Polymerschäume. Sie bestehen aus kleinen Kugeln, die in einem sinterähnlichen Prozess zu geschäumten Formteilen verarbeitet werden (s. Abbildung 1.3) [2]. Dieser zweistufige und komplett voneinander getrennte Herstellungsprozess bietet die Möglichkeit, leichte Produkte mit komplexen Geometrien zu erhalten. Das steht im Gegensatz zu Schaumextrusion und Spritzguss, wo nur eine dieser Eigenschaften erreicht werden kann [3–5].

Partikelschäume werden wiederum in „expandierbar“ und „expandiert“ unterteilt. Expandierbare Partikelschäume, wie beispielsweise expandierbares Polystyrol (EPS), werden während des Herstellungsprozesses mit Treibmittel beladen und speichern dieses über einen längeren Zeitraum. Erst direkt vor dem Formteilprozess werden die Partikel aufgeschäumt (s. Abbildung 1.3 a & b). Dahingegen liegen expandierte Partikelschäume, wie expandiertes Polypropylen (EPP), bereits direkt nach der Herstellung geschäumt vor (s. Abbildung 1.3 c).



(expandierbares) μ -Granulat
Abbildung 1.3: Prozesskette von Partikelschäumen [4]. Das Ausgangsmaterial wird entweder a) zu (expandierbarem) μ -Granulat verarbeitet und b) anschließend geschäumt oder c) direkt geschäumt. Die expandierten Partikel werden anschließend zu Formteilen verarbeitet d).

EPS, EPP und expandiertes Polyethylen (EPE) repräsentieren die bekanntesten und in der Industrie etablierten thermoplastischen Partikelschäume. Daneben gibt es weitere neuartige expandierte Partikelschäume, beispielsweise auf Basis von Polyamid (EPA) [6], Polycarbonat (EPC) [7], Polybutylenterephthalat (EPBT) [8] oder thermoplastischen Polyurethanen (ETPU) [9]. Diese erfüllen gestiegene Anforderungen, wie etwa eine höhere Temperaturbeständigkeit oder eine hohe Energierückgabe.

In letzter Zeit wurden vor allem expandierte Partikelschäume entwickelt (s. Abbildung 1.3 c). Diese bereits geschäumten Partikel bestehen zum größten Teil aus Luft (~90 %) und nehmen ein ca. dreißigfach größeres Transportvolumen als expandierbare (gasbeladene) Partikel bei gleicher Masse ein. Die Entwicklung von neuartigen expandierbaren Partikelschäumen hätte daher einen zusätzlichen ökonomischen als auch ökologischen Vorteil gegenüber expandierten Partikelschäumen. Aufgrund von mangelndem Treibmittelhaltevermögen ist dieses aber nicht immer möglich.

Die Verarbeitung der Partikel, unabhängig deren Art, zu einem Formteil ist für die Endeneigenschaften von entscheidender Bedeutung. Zu diesem Thema existieren jedoch nur wenige Publikationen, hauptsächlich von C. B. Park *et al.* [10,11]. Die meisten der bisherigen Studien beschreiben nicht den Mechanismus selbst, der zum Formteil führt, sondern nur die Gesamtanforderungen an die Partikel aus bestimmten Polymeren. Dies führt auch dazu, dass allgemein von einer Verschweißung gesprochen wird [12], obwohl der Prozess selbst nur an der Oberfläche der Partikel stattfindet und daher genauer als Interdiffusions(verschweiß)prozess bezeichnet werden müsste. Studien über den Einfluss der beim Fügen wichtigen Oberflächeneigenschaften, wie Topografie, Kristallinität oder auch Blendmorphologie der Partikel auf die spätere Formteilmüte fehlen in der Literatur.

Heutzutage bestehen Partikelschäume hauptsächlich aus einem Polymer, welches mittels Additiven modifiziert wird. Polymermischungen (engl. *Polymerblends*) sind derzeit kaum im Fokus der Partikelschaumforschung. Ausnahme hiervon sind Polymerblends basierend auf PS und Polyolefinen (Handelsname u. a. Piocelan®). Bei diesem dominiert der Anteil an amorphem PS. Im Vergleich dazu ist die Entwicklung von ungeschäumten Polymerblends immer weiter in den Fokus verschiedener Forschungs- und Entwicklungsarbeiten gerückt. Die Zahl an unterschiedlichen Polymerblends ist stark gestiegen und ein breites Wissen konnte aufgebaut werden [13–17]. Grund dafür: es gibt kaum neuartige Monomere. [18].

Die Verwendung von Polymerblends bei Partikelschäumen könnte den Marktanteil im Schaumstoffsektor weiter steigern. Um hier gezielt vorgehen zu können, ist Grundlagenwissen über die unterschiedlichen Einflussgrößen bei der Herstellung und Verarbeitung von Partikelschäumen auf Basis von Polymerblends erforderlich.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss eines teilkristallinen Blendpartners auf die Verarbeitbarkeit (Herstellung der Partikel und des Formteils) von expandierbaren Polylactid (PLA, engl. *Polylactid Acid*) Partikelschäumen untersucht. Dies wird am Beispiel von PLA/Polybutylensuccinat (PBS) bzw. PLA/Polyethylen mit geringer Dichte (LDPE, engl. *Low-Density-Polyethylene*) Polymerblends untersucht. Dieses Kapitel unterteilt sich in vier Abschnitte. Die ersten beiden Teile beschäftigen sich mit den Grundlagen zu Entwicklungen von Polymerblends und der Herstellung von Schäumen. In den letzten beiden Abschnitten wird genauer auf Partikelschäume eingegangen und verschiedene Theorien über die auf molekularer Ebene ablaufenden Vorgänge während des Interdiffusionsverschweißens der Partikel vorgestellt.

2.1 Polymere Blendsysteme

Polymerblends bezeichnen Mischungen von mindestens zwei Thermoplasten. Diese sind seit mehreren Jahrzehnten ein wichtiges Thema in der Forschung und Entwicklung [14,17]. Bereits in den späten 1960er-Jahren hat die Zahl der Veröffentlichungen sowohl von akademischer als auch industrieller Seite (kommerzielle Blends und Patente) auf diesem Themengebiet stark zugenommen [14,15]. Das Blenden von Polymeren ermöglicht dabei vor allem eine kostengünstige und schnelle Methode Materialien mit neuen oder angepassten Eigenschaften zu erzeugen. Die teure Synthese neuartiger Monomere (sofern überhaupt vorhanden) und deren Polymerisation entfällt [18].

2.1.1 Einteilung von Blendsystemen

Polymerblends werden anhand der Mischbarkeit der verwendeten Polymere klassifiziert: mischbar (verträglicher Blend), nicht mischbar (unverträglicher Blend) und teilweise mischbar (teilverträglicher Blend) [14]. Über thermodynamische Änderungen der freien Energie (ΔG_m) kann die Mischbarkeit der Polymere bestimmt werden. Ein Modell zur Beschreibung der freien Energie von Polymermischungen stellt die Flory-Huggins Theorie dar [19–22]. Die aufgestellte Gleichung wird als Flory-Huggins Gleichung bezeichnet:

$$\Delta G_m = kTV \left[\frac{\varphi_1}{V_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{V_2} \ln \varphi_2 \right] + \varphi_1 \varphi_2 \chi_{12} kTV / v_r \quad (1)$$

V entspricht dem Gesamtvolumen, V_1 und V_2 den Volumina der einzelnen Polymere, k der Boltzmann Konstante, φ_1 und φ_2 den Volumenanteilen der beiden Polymere und v_r beschreibt die interagierenden Segmentvolumen [15]. χ_{12} beschreibt den Flory-Huggins Interaktionsparameter, welcher bei einem mischbaren Blend kleiner als 0 sein muss. Sowohl die Herleitung der Flory-Huggins Theorie als auch die erfolgreiche Verifizierung, wurden bereits ausführlich in der Literatur beschrieben [19–26].

Basierend auf der Flory-Huggins-Theorie sind verschiedene Berechnungsgleichungen für die Löslichkeitsparameter entstanden, die einerseits die Interaktion der Polymere mit Lösungsmitteln oder Additiven und andererseits die Affinitäten von Polymeren zueinander betrachten. Hildebrand und Scott [27] entwickelten die ersten Gleichungen zur Berechnung der Löslichkeitsparameter δ_i , welche auf der Verdampfungsenergie E_i^v pro Molvolumen V_i basiert:

$$\delta_i^2 = \frac{E_i^v}{V_i} \quad (2)$$

Gleiche Löslichkeitsparameter von zwei Mischungen (Polymer/Polymer oder Polymer/Lösungsmittel) führen zur Mischbarkeit.

Ein Nachteil der Berechnungen der Löslichkeitsparameters nach Hildebrand und Scott ist, dass mögliche Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen oder polare Bindungen) nicht betrachtet werden. Um dies auszugleichen, leitete Charles M. Hansen [28] drei Einzelparameter ab: unpolare Wechselwirkungen (E_D), permanente Dipol/Dipol Wechselwirkungen (E_P) und Wasserstoffbrückenbindungen (E_H) zwischen den Molekülen [29]. Alle drei Energien tragen zur gesamten Kohäsionsenergie E_H bei. Dividiert durch das Molvolumen (s. Formel 3) werden die einzelnen Hansen Löslichkeitsparameter (HSP Werte) δ_D , δ_P , und δ_H mit der Einheit $\text{MPa}^{1/2}$ beschrieben:

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (3)$$

Die drei einzelnen HSP Werte von Lösungsmitteln und Polymeren werden dabei experimentell bestimmt und können heutzutage meistens der Literatur entnommen werden [29–32]. Zur Bestimmung von unbekanntem HSP Werten muss empirisch die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln mit bekannten HSP Werten bestimmt werden. Das Lösungsmittel, das ein anderes Molekül lösen kann, wird als gutes Lösungsmittel bezeichnet. Das Lösungsmittel das kein anderes Molekül löst als schlechtes. Mit den Ergebnissen dieser Messungen kann eine Kugel

berechnet werden, wobei das Zentrum dieser die HSP Werte des unbekanntes Moleküls repräsentiert. Dies ist beispielhaft in Abbildung 2.1 dargestellt.

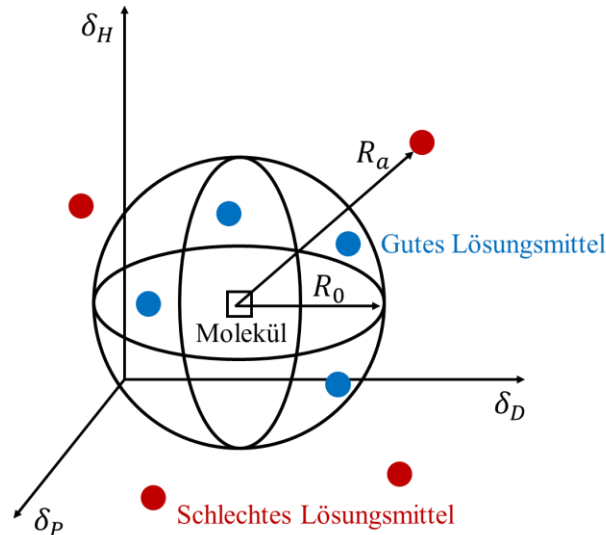


Abbildung 2.1: HSP Kugel mit guten Lösungsmitteln (blau) und schlechten Lösungsmitteln (rot) für das getestete Molekül (schwarzes Viereck). In Anlehnung an [33].

Innerhalb der schwarzen Kugel mit dem Radius R_0 befinden sich alle guten Lösungsmittel (blau), außerhalb sind schlechte Lösungsmittel (rot). Das Zentrum dieser Kugel (schwarzes Viereck) stellt die HSP Werte des getesteten Moleküls dar. Dieses kann ein beliebiges Molekül sein, z. B. ein Polymer oder ein Lösungsmittel. Der Abstand (R_a) zwischen zwei HSP Werten kann anhand von Formel 4 berechnet werden und beschreibt die Ähnlichkeit. Je kleiner der R_a Wert ist, desto höher die Kompatibilität. Die unterschiedlichen Zahlenindizes repräsentieren jeweils die Komponente des partiellen Löslichkeitsparameters zweier Materialien, z. B. steht δ_{D1} für den Dispersionsparameter von Molekül 1, δ_{H2} für den Wasserstoffbindungsparameter von Molekül 2.

$$R_a^2 = 4(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2 \quad (4)$$

Dividiert man R_a durch R_0 , erhält man den Wert der relativen Energiedifferenz (RED, engl. *Relative Energy Difference*):

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (5)$$

Ein RED Wert zwischen 0 und 1 zeigt dabei eine gute Affinität der Moleküle, wobei der Wert mit abnehmender Affinität zunimmt. RED Werte größer als Eins repräsentieren eine geringe bzw. keine Affinität.

Dies kann auch auf Polymerblends übertragen werden [29,34,35]. Ein RED Wert kleiner als 0,1 weist dabei auf eine Mischbarkeit der Polymere hin. Bei Werten zwischen 0,1 und 1 liegt lediglich eine Affinität der Polymere vor, aber keine Mischbarkeit. Dies können zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen sein. Bei Werten über eins sind die Polymere weder mischbar noch liegt eine Affinität vor.

Neben der thermodynamischen Betrachtung der Blendsysteme kann eine Polymermischung auch anhand der Blendeigenschaften (Glasübergangstemperatur (T_g) und Morphologie) charakterisiert werden [14,17,36,37].

Die Bestimmung der T_g eines Polymerblends gibt schnell und einfach Auskunft darüber, welche Art der Mischbarkeit vorliegt [14]. Ein mischbarer Blend weist dabei nur einen T_g auf, welche sich aus den T_g der einzelnen Blendpartner und deren Gewichtsanteilen im Blend zusammensetzt (Fox Gleichung). Bei einem nicht mischbaren Blend sind die T_g des Blends im Vergleich zu den Reinmaterialien nicht verschoben [14]. Die T_g kann dabei entweder mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC, engl. *differential scanning calorimetry*) oder mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) bestimmt werden [14].

Nicht mischbare Blends besitzen eine spezifische Blendmorphologie, welche unter anderem vom Blendverhältnis abhängig ist [14,17,36,38]. Am weitesten verbreitet sind dabei die tröpfchen- und die co-kontinuierliche Morphologie (s. Abbildung 2.2). Die Blendmorphologie wird dabei entweder optisch mittels Trans- und Rasterelektronenmikroskopie (TEM und REM) oder mechanisch mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. *atomic force microscope*) bestimmt [14].

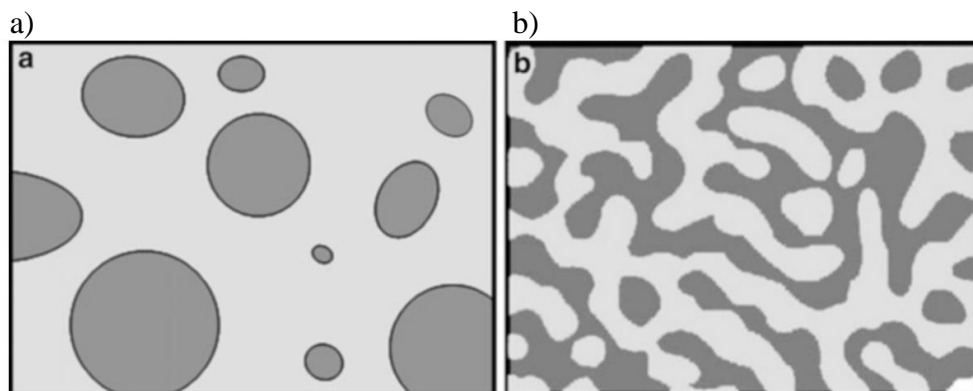


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Phasenmorphologie eines Polymerblends. a) Tröpfchen- und b) co-kontinuierliche Morphologie [36].

Weiterführende Informationen über die Blendmorphologie von Polymerblends können der Literatur entnommen werden [14,38].

2.1.2 Blendsysteme auf Basis von PLA

PLA ist ein biobasiertes und biologisch abbaubares Polymer, welches besonders wegen seiner mit Polystyrol vergleichbaren mechanischen Eigenschaften ein attraktiver Werkstoff ist [39]. Um die Nachteile von PLA, wie Sprödigkeit, schlechte Verarbeitbarkeit oder geringe Schmelzfestigkeit zu kompensieren, wird dieses mit verschiedenen Polymeren geblendet [40]. Nofar *et al.* [40] zeigten bereits ausführlich, dass die meisten Polymere mit PLA nicht mischbar sind. Wenige Ausnahmen sind beispielsweise reine PLA Blends, jeweils bestehend aus reinen L- oder D-Lactid (PLLA/PDLA), oder PLA/Polymethylmethacrylat (PMMA) Blends.

PBS ist ein bioabbaubares Polymer und gehört zur Gruppe der linearen aliphatischen Polyester. Sowohl die thermischen als auch die mechanischen Eigenschaften sind vergleichbar mit LDPE [41]. Aufgrund der hohen Flexibilität und der ausgezeichneten Schlagzähigkeit eignet es sich besonders als Blendpartner für PLA [42]. Die Morphologie des nicht mischbaren Blends [42–44] ist nicht eindeutig geklärt. Die meisten Untersuchungen zeigen eine tröpfchenartige Blendmorphologie (s. Abbildung 2.3 a) mit einer co-kontinuierlichen Phase bei einem Blendverhältnis von 50/50 [43–45]. Deng *et al.* [42] konnte im Vergleich dazu bei einem Anteil von 10 – 40 Gew.% PBS in PLA eine co-kontinuierliche Phasenstruktur feststellen. Diese Unterschiede in der Blendmorphologie lassen sich aber vollständig auf das verwendete PBS zurückführen. Sowohl bei Deng *et al.* [42] und bei Shi *et al.* [44] wurde der gleiche PLA Typ (Natureworks Ingeo 4032D) verwendet, jedoch unterscheiden sich die PBS Typen im Molekulargewicht. Ein größeres Molekulargewicht des PBS scheint dabei bereits bei geringen Anteilen zu einer kontinuierlichen Phase zu führen. Ein Einfluss des verwendeten PLA Typen (Molekulargewicht und D-Lactid Anteil) auf die Blendmorphologie scheint nicht vorhanden zu sein [46]. Eine repräsentative Phasenmorphologie des in dieser Arbeit verwendeten PBS Typen (Showa Denko Bionolle 1001) ist in Abbildung 2.3 a dargestellt.

Auch das in dieser Arbeit verwendete LDPE ist ebenfalls nicht mischbar mit PLA, unabhängig vom verwendeten LDPE und PLA Typ [47,48]. Wie in Abbildung 2.3 b zu erkennen, wird eine tröpfchenartige Phasenmorphologie mit inhomogener Tröpfchengröße ausgebildet [47,48]. Die mittlere Größe der dispersen LDPE Phase nimmt dabei mit zunehmendem LDPE Anteil zu. Bei

5 Gew.% LDPE besitzen die Tröpfchen eine Größe von 5 μm und bei 20 Gew.% liegt die Größe bereits bei ca. 40 μm .

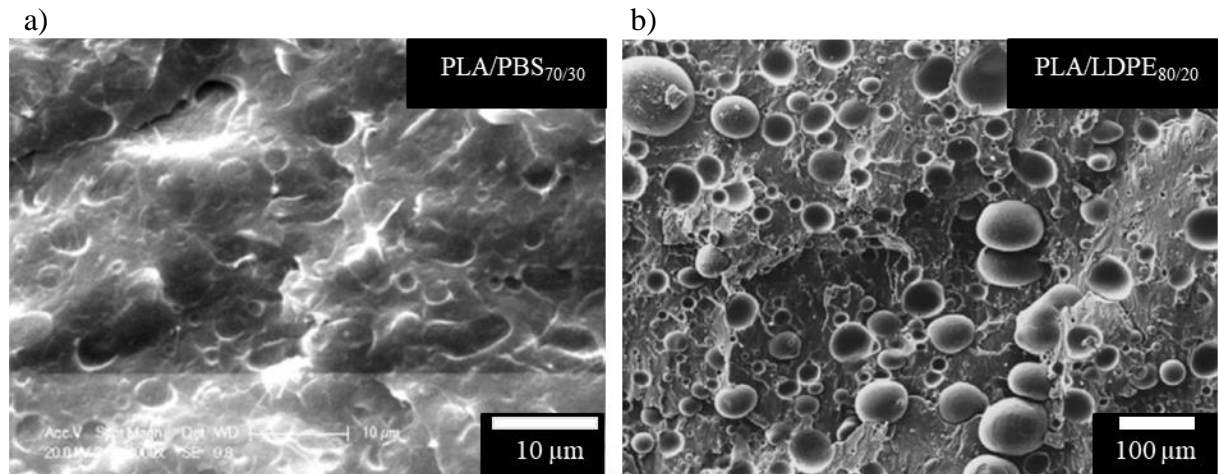


Abbildung 2.3: Phasenmorphologie eines a) PLA/PBS_{70/30} und b) PLA/LDPE_{80/20} Blends [45,47].

2.2 Polymerschäume

Polymerschäume werden heute aus verschiedenen Kunststoffen hergestellt. Das Spektrum reicht von den bekanntesten Schäumen, wie extrudiertes Polystyrol (XPS) und EPP [1], bis zu hochtemperaturbeständigen Thermoplastschäumen, wie geschäumtes Polyethersulfon (PESU) [49]. Durch geeignete Wahl des Kunststoffes und des Herstellungsprozesses bzw. des Schäumverfahrens können die Eigenschaften der Schaumstoffe für ein breites Anwendungsspektrum maßgeschneidert werden [2,50–52].

2.2.1 Einteilung von Polymerschäumen

Die Einteilung von Polymerschäumen ist aufgrund der vielfältigen Eigenschaften und unterschiedlichen Anwendungsgebieten sehr komplex [53]. Daher gibt es verschiedene Möglichkeiten Polymerschäume zu unterteilen, wobei meist mehrere Charakteristika gleichzeitig zutreffen [3,53]. Generell können Schäume anhand von vier Charakteristika klassifiziert werden [3,53–55]:

- Polymertyp
- Herstellungsverfahren
- Schaumstruktur (Zellgröße, Zelldichte oder Zelligkeit)
- Schaumdichte,

wobei die Schaumdichte das wichtigste Merkmal ist. Die Klassifizierung anhand der Schaumdichte ist in Abbildung 2.4 dargestellt [56]:

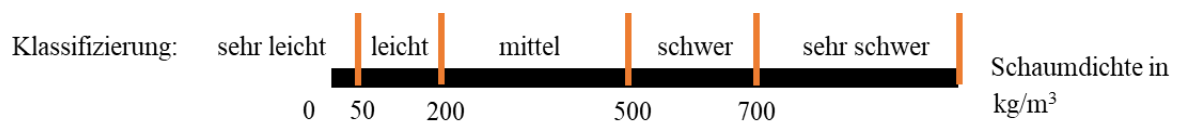


Abbildung 2.4: Einteilung der Polymerschäume nach Dichte.

2.2.2 Schäumen von Polymeren

Wie bereits erwähnt, gibt es verschiedene Herstellungsverfahren von Polymerschäumen. Diese sind die Schaumextrusion, das Batchschäumen, der Schaumspritzguss und die Herstellung von expandierbaren und expandierten Partikelschäumen [2,3,57]. Alle Schäumverfahren basieren auf dem gleichen Prinzip, das sich in vier Schritte unterteilen lässt [2,57]:

1. Herstellung eines homogenen Treibmittel- und Polymerschmelze-Gemisches
2. Nukleierung
3. Zellwachstum
4. Stabilisierung der Zellen

Dieser allgemeine Prozess wie auch die Herstellungsmethoden von Polymerschäumen sind bereits in vielen Publikationen beschrieben worden [2,3,39,50,57]. In der Literatur werden vor allem Untersuchungen mit dem diskontinuierlichen Batchschäumprozess (Temperatursprung- und Drucksprungmethode) beschrieben, da hier kleine Proben mit einer hohen Reproduzierbarkeit hergestellt werden können [39]. Schematisch sind beide Batchschäumprozesse in Abbildung 2.5 dargestellt:

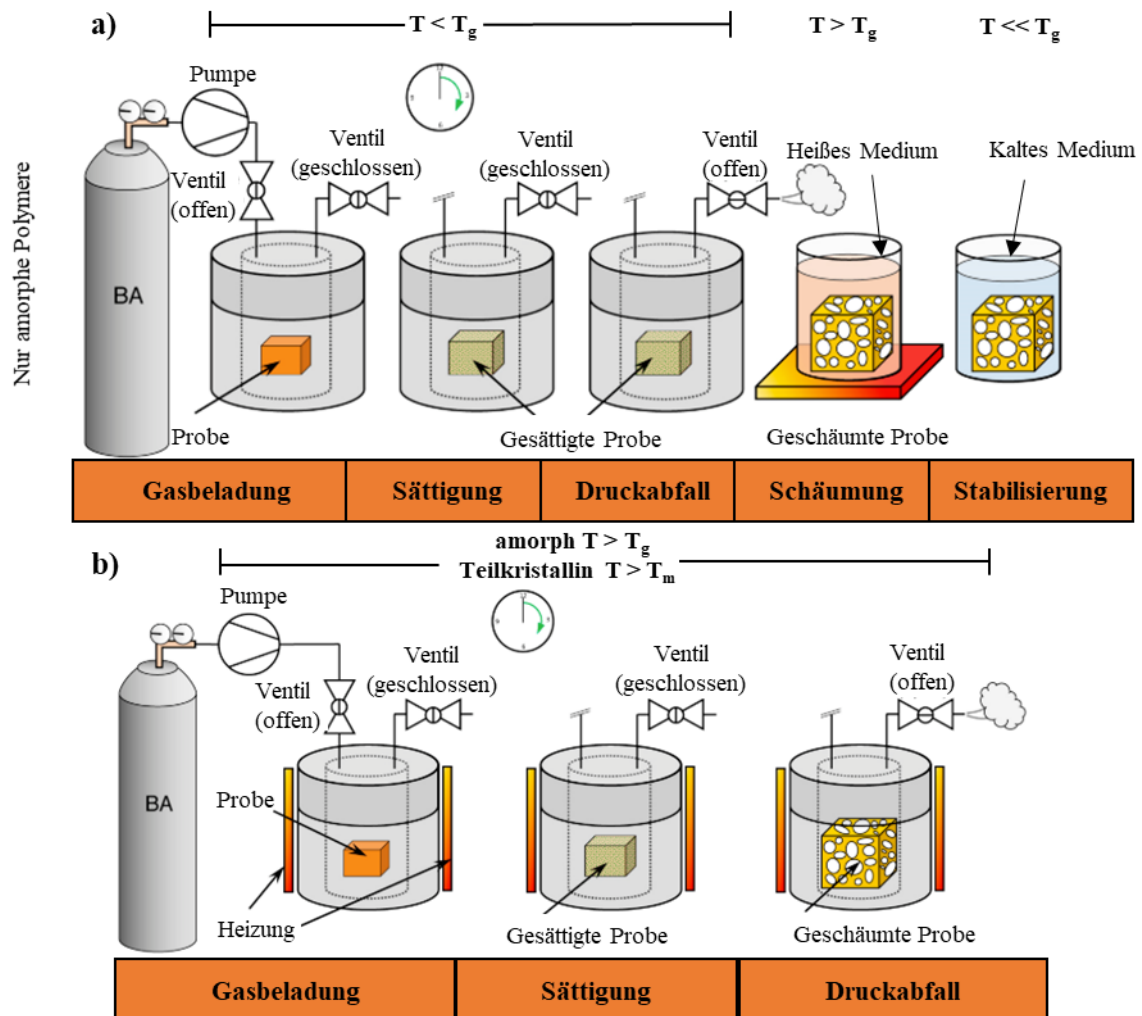


Abbildung 2.5: Batchschäumverfahren: a) Temperatursprungmethode und b) Drucksprungmethode [39].

Aufgrund der geringen Treibmittelaufnahme und Speicherung von teilkristallinen Polymeren (s. 2.3.2.2 Gasbeladung) findet die Temperatursprungmethode nahezu ausschließlich bei amorphen Polymeren Anwendung. Hierbei wird die amorphe Probe unterhalb von T_g in einem Autoklav bei hohen Drücken mit einem Treibmittel, wie Kohlenstoffdioxid (CO_2) [58,59], Stickstoff (N_2) [60], Wasser [61–63] oder Pentan [64], beladen [2]. Der anschließende Schäumprozess der gasbeladenen und somit expandierbaren Probe findet über eine abrupte Temperaturänderung außerhalb des Autoklaven statt. Dazu wird die Probe in ein Medium (oberhalb T_g) überführt [61,64]. Dies kann in einem Wasser-, Öl- oder Glycerinbad geschehen [65]. Durch die plötzliche Temperaturerhöhung nimmt die Löslichkeit des Treibmittels ab, während gleichzeitig die Mobilität der Polymerketten zunimmt [66]. In der Folge kommt es zum Aufschäumen. Der Prozess der Temperatursprungmethode wurde ausführlich von Martini *et al.* [60] 1981 am Beispiel von Polystyrol und N_2 untersucht. Mit zunehmender Beladungszeit im Autoklaven

nahm die Konzentration des Treibmittels zu und die resultierende Schaumdichte wurde reduziert. Ebenfalls positiv hat sich eine höhere Schäumtemperatur und eine längere Schäumzeit auf die Dichte ausgewirkt. Generell wurden bei diesen Untersuchungen jedoch nur Dichtereduktionen von 20 % erreicht. Weitere Veröffentlichungen mit Polystyrol beschäftigen sich bei dieser Methode nicht mit dem Einfluss der Temperatur oder des Sättigungsdruckes auf die Dichte, sondern nur auf die Zellnukleation [67] oder die Zellgrößenverteilung [59].

Crevecoeur *et al.* [62] untersuchten Wasser als Treibmittel in PS und stellten fest, dass für jede Schäumtemperatur ein ideales Zeitfenster bestimmt werden kann (Abbildung 2.6).

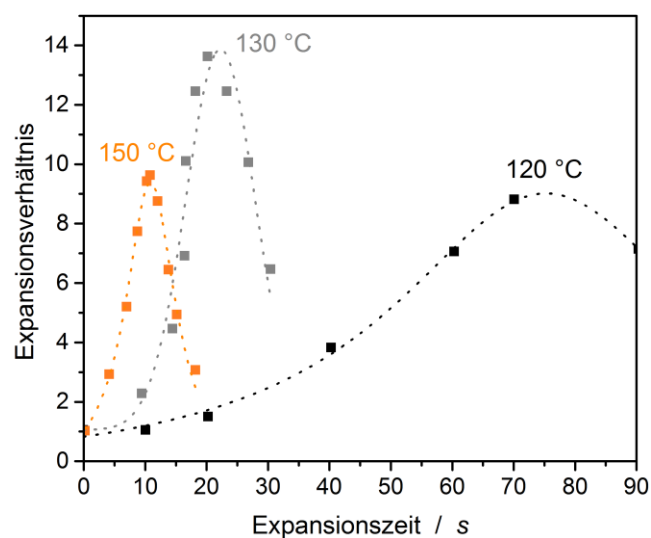


Abbildung 2.6: Expansionsverhalten als Funktion der Schäumzeit für PS mit (9,3 Gew.% Wasser) bei verschiedenen Temperaturen [62].

Anhand der Ergebnisse in Abbildung 2.6 wurde eine optimale Schäumtemperatur von etwa 130 °C als Folge von zwei gegenläufigen Effekten definiert. Bei niedrigen Temperaturen ist der Dampfdruck des Wassers unzureichend, um eine Expansion zu erreichen. Temperaturen oberhalb der optimalen Temperatur verringerten die Schmelzfestigkeit und erhöht den Anteil der Zellwandbrüche. Dies führte zum vorzeitigen Entweichen des Treibmittels führen. Diese Effekte wurden in der Veröffentlichung durch REM Aufnahmen belegt. Weitere Veröffentlichungen beschäftigten sich mit anderen amorphen Polymeren, wie PC [65], PESU [58], Polyetherimide (PEI) [68] und Polymermischungen [69] und konnten erfolgreich die bereits für PS bekannten Ergebnisse verifizieren.

Im Vergleich dazu wird bei der Drucksprungmethode direkt im Anschluss an die Gasbeladung bei erhöhter Temperatur im Autoklaven geschäumt [66,70]. Dieser Prozess ist einfacher umzusetzen und kann sowohl für teilkristalline als auch amorphe Polymere verwendet werden. Aus

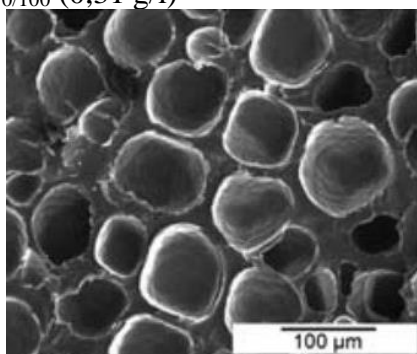
diesem Grund wird die Drucksprungmethode deutlich häufiger in der Literatur beschrieben als die Temperatursprungmethode. Die Drucksprungmethode ist aufgrund des sofortigen Schäumens des Polymers im Autoklaven nicht geeignet zur Herstellung von expandierbaren Partikelschäumen und daher für diese Arbeit nicht relevant.

2.2.3 Schäumen von Polymerblends

Neben reinen Polymeren können auch Polymerblends geschäumt werden. In der Literatur wurden bereits die allgemeinen Zusammenhänge über das Schäumen von nicht mischbaren Polymerblends beschrieben [71]. Arbeiten dazu sind beispielsweise von Ruckdäschel *et al.* [72] und Gutmann *et al.* [73,74], in denen sehr ausführlich der Stand der Technik dargestellt ist. Aus diesem Grund wird hier nur kurz auf diese Thematik eingegangen, die wichtigsten Zusammenhänge beschrieben und anschließend näher auf die für diese Arbeit relevanten Blendssysteme (PLA/PBS und PLA/LDPE) eingegangen.

Das Schäumen von nicht mischbaren Polymerblends hat deutlich mehr Freiheitsgrade. Die Anzahl der interagierenden Faktoren ist entsprechend größer. Zu nennen sind das Viskositätsverhältnis und die Verträglichkeit der Blendpartner, die Gaslöslichkeit in den einzelnen Blendkomponenten und der Einfluss der Blendmorphologie auf das Schäumverhalten [75]. In der Literatur wird vor allem der nukleierende Effekt eines Blendpartners auf die entstehende Schaummorphologie beschrieben.

a) PPE/SAN_{0/100} (0,31 g/l)



b) PPE/SAN_{2/98} (0,33 g/l)

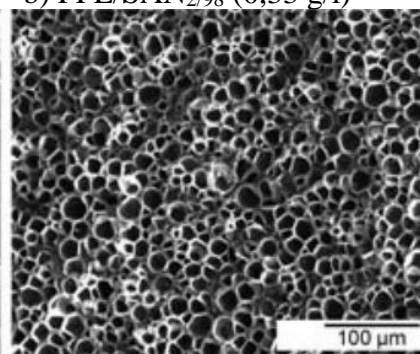


Abbildung 2.7: Schaummorphologie eines a) reinen SAN und b) PPE/SAN Blends mit 2 Gew.% PPE. Hergestellt mittels Batchschäumprozess [72].

Wie in Abbildung 2.7. zu erkennen, wird durch die Zugabe von lediglich 2 Gew.% Polyphenylenether (PPE) die Zelldichte eines Styrol-Acrylnitril (SAN) Schaumes signifikant erhöht. Dies ist auf den heterogen nukleierenden Effekt der SAN/PPE Grenzflächen zurückzuführen [75]. Dies ist auch für andere nicht mischbare geschäumte Polymerblends, wie beispielsweise

PP/PE [76], PP/PS [77] oder PS/PMMA [78], beschrieben. Wichtig dabei ist nur die Ausbildung einer zweiphasigen Blendmorphologie und nicht die Art (amorph oder teilkristallin) der verwendeten Polymere.

Neben der Blendmorphologie spielen auch die rheologischen Eigenschaften der beiden Polymere eine Rolle. Wie auch bei Schäumen eines Polymers verhindert eine zu hohe Scherviskosität die Expansion und eine zu geringe erschwert die Zellstabilisierung [3]. Eine ähnliche Scherviskosität der Blendpartner erleichtert dementsprechend erheblich das Schäumen, wodurch geringe Dichten und eine feinere Zellmorphologie erzielt werden können. Größere Unterschiede der Viskositäten führen dabei zur Behinderung der Expansion oder zum Kollabieren der Schaumzellen und somit einer offenzelligen Schaumorphologie [73,75,79].

Die Löslichkeit des verwendeten Treibmittels in den Einzelkomponenten hat zusätzlich einen großen Einfluss auf das Schäumen von Polymerblends. So zeigt ein direkter Vergleich der Arbeiten von Ruckdäschel *et al.* [75] und Gutmann *et al.* [74], in denen jeweils PPE/SAN (60/40) Blends bei gleichen Bedingungen mittels Temperatursprungmethode geschäumt wurden, dass durch die Wahl des Treibmittels die Dichte von ca. 500 kg/m^3 mit CO_2 [75] auf ca. 200 kg/m^3 mit n-Pentan [74] reduziert werden konnte. Dies wurde auf die erhöhte Löslichkeit und den damit einhergehenden plastifizierenden Effekt von n-Pentan im PPE des Polymerblends begründet. Somit konnte die Viskosität des PPE gesenkt und ein Schäumen ermöglicht werden. Da sich n-Pentan kaum im SAN löst (< 1 Gew.%) konnten andere Effekte ausgeschlossen werden.

Wie bereits erwähnt wird PLA mit unterschiedlichen Polymeren geblendet, um die Materialeigenschaften zu verbessern (s. Kapitel 2.1.2 Blendsysteme auf Basis von PLA). In Verbindung mit dem Schäumen sind beim PLA weitere Hürden zu nehmen. PLA besitzt eine geringe Schmelzefestigkeit, kombiniert mit einer langsamen Kristallisation. Diese Kombination erschwert das Schäumen [80]. Beim Schäumen kollabieren die Zellen und es werden Schäume mit inhomogenen Zellstrukturen und hohen Dichten erreicht [81]. Des Weiteren werden unterschiedliche Typen von PLA vertrieben, welche sich im D-Anteil und im Molekulargewicht deutlich unterscheiden. Beide Faktoren wirken sich zusätzlich auf die Schäumbarkeit (Dichte) bzw. die Schaumeigenschaften (Zellmorphologie) aus [82].

Um die Schäumbarkeit von PLA zu verbessern, haben sich zwei Verfahren etabliert: die chemische Modifikation [39] und das Blenden [40] von PLA. Beide Verfahren werden in der

Literatur ausführlich beschrieben: Standau *et al.* [39] beschäftigten sich dabei mit der Methode der chemischen Modifikation und Nofar *et al.* [40] mit dem Blenden von PLA.

Im Folgenden werden die Ergebnisse einiger, für diese Arbeit relevanten, Veröffentlichungen dargestellt. Die zitierten Arbeiten beschäftigen sich mit den zuvor bereits vorgestellten Blends. In der Literatur finden sich keine Veröffentlichungen, die sich mit weiteren Prozessschritten, wie dem Formteilprozess beschäftigen.

Neben einer Veröffentlichung, die sich mit der Herstellung von Schäumen aus reinem PLA und reinem PBS mit CO₂ im kontinuierlichen Extrusionsprozess beschäftigt [83], gibt es nur zwei weitere Veröffentlichungen, die das Schäumverhalten dieses Blends genauer analysieren. Yu *et al.* [84] untersuchten den Einfluss von 10, 20 und 30 Gew.% eines verzweigten PBS [85] im Vergleich zum reinen PLA (4032D; M_w: 232.000 g/mol; D-Anteil: 2 % [82]) mittels Drucksprungmethode (s. Abbildung 2.8).

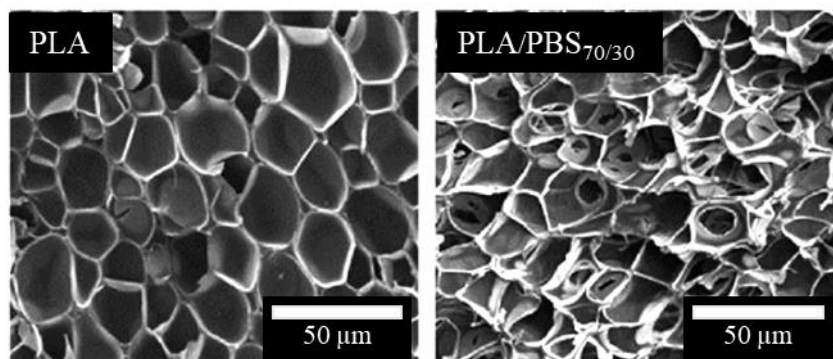


Abbildung 2.8: REM Aufnahmen von PLA und PLA/PBS_{70/30} Polymerschäumen. Geschäumt mittels Drucksprungmethode bei 90 °C mit CO₂ [84].

Durch die Zugabe von PBS konnte aufgrund des nukleierenden Effekts des dispers vorliegenden PBS eine feinere Zellmorphologie erzielt werden. Außerdem führte die geringe Schmelzfestigkeit des PBS zur Bildung eines offenzelligen Schaumes [84]. Aufgrund dieser offenzelligen Struktur konnte das Treibmittel während der Expansion leichter entweichen und die Dichte des Blends wurde auf 120 g/l leicht erhöht (reines PLA: 100 g/l).

Shi *et al.* [44] nutzten die Temperatursprungmethode zum Schäumen von PLA (4032D) und PLA/PBS Blends und untersuchten PBS Anteile von 10 bis 50 Gew.%. Der genau verwendeter PBS Grade wurde nicht angegeben. Zum Schäumen wurden die Proben bei 45 °C mit CO₂ bei einem Druck von 120 bar beladen und anschließend in einem Silikonölbad geschäumt. Durch die Zugabe von PBS nahm die CO₂-Löslichkeit im Blend mit zunehmendem PBS Gehalt ab. Zwar konnte durch REM Aufnahmen gezeigt werden, dass alle hergestellten Blends geschäumt

werden konnten (s. Abbildung 2.9), es wurden aber keine Schaumdichten oder vergleichbare Daten angegeben. Die Aufnahmen lassen aufgrund des hohen Anteils von sichtbarem Kompaktmaterial (s. Pfeile) auf sehr hohe Dichten schließen.

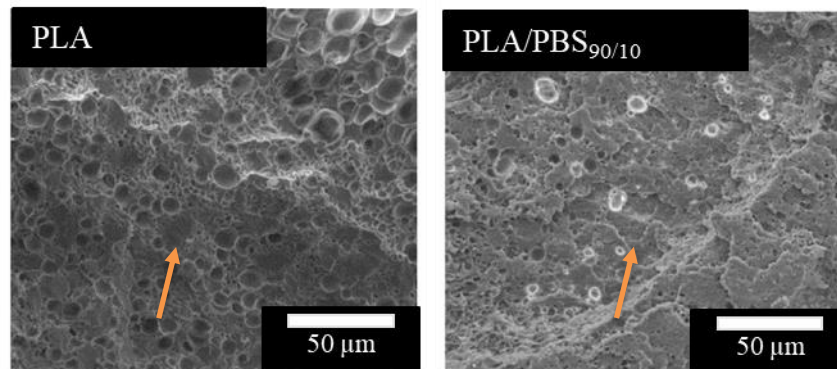


Abbildung 2.9: REM Aufnahmen von PLA und PLA/PBS_{90/10} Polymerschäumen. Geschäumt mittels Temperatursprungmethode bei 160 °C für 6 s [44].

Im weiteren Verlauf wurde der Einfluss der Desorptionszeit und somit eines niedrigeren CO₂-Gehaltes auf das Schäumen untersucht. Die 12 h nach Beladung bei Raumtemperatur ausgelagerten und anschließend geschäumten Proben sind in Abbildung 2.10 dargestellt. Während dieser Auslagerung ist das Treibmittel teilweise desorbiert.

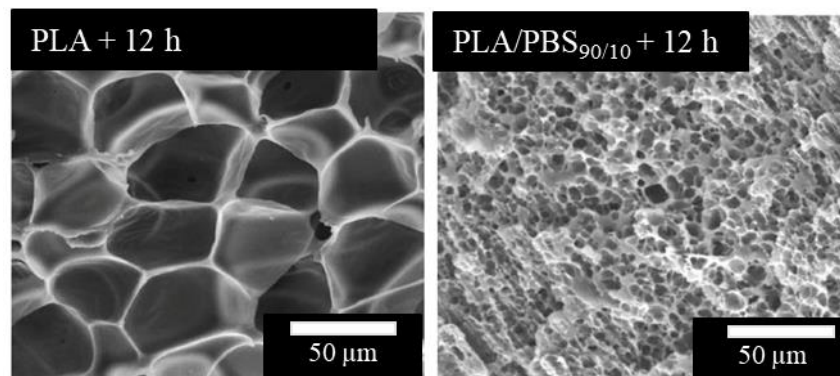


Abbildung 2.10: REM Aufnahmen von PLA und PLA/PBS_{90/10} Polymerschäumen. Geschäumt mittels Temperatursprungmethode 12 h nach Beladung [44].

Ein direkter Vergleich zu Abbildung 2.9 zeigt, dass nach 12 h Desorptionszeit ein nun deutlich erkennbares Schaumbild mit homogenerer Zellmorphologie erzielt wurde. In der Veröffentlichung selbst wird jedoch nur darauf eingegangen, dass die Zellen nun größer sind, da weniger Zellen nukleiert wurden [44]. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Viskosität bei der Schaumtemperatur von 160 °C bei einem geringen CO₂-Gehalt höher ist und sich dies positiv auf die Expansion auswirkt [86,87]. Aufgrund der fehlenden Angaben lässt sich dieser Aspekt nur vermuten. Außerdem wurde ein nukleierender Effekt des PBS festgestellt, welcher zu einer feineren Zellmorphologie führt.

Zhou *et al.* [48] untersuchten den Einfluss von verschiedenen LDPE Anteilen auf das Schäumverhalten von PLA (2003D; M_w : 232.000 g/mol; D-Anteil: 4,3 % [82]). Dazu wurden 5, 10, 15 und 20 Gew.% LDPE mit PLA geblendet und mittels der Drucksprungmethode geschäumt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.11 dargestellt.

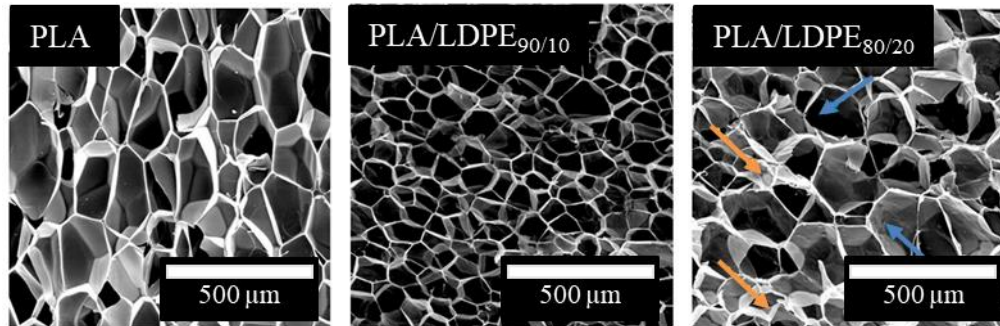


Abbildung 2.11: REM Aufnahmen von PLA und PLA/LDPE Polymerschäumen. Geschäumt mittels Drucksprungmethode [48].

Nachdem LDPE zu PLA hinzugefügt wurde, nahm die Zellgröße aufgrund des nukleierenden Effekts deutlich ab. Ab einem Anteil von 20 Gew.% LDPE wurde jedoch eine inhomogene Zellmorphologie ermittelt. Diese wird auf unterschiedliche Zellnukleierungen der beiden Phasen zurückgeführt. Während das Schäumen des PLA durch das LDPE heterogen nukleiert wird (orangene Pfeile in Abbildung 2.11), findet beim Schäumen des LDPE eine homogene Zellnukleierung statt, was zu großen Zellen führt (blaue Pfeile in Abbildung 2.11). Mit zunehmendem LDPE Gehalt wurden auch erhöhte Dichten gemessen. Die Zugabe von LDPE führte zu einer Zunahme der Viskosität, die das Wachstum der Zellen beschränkte.

2.3 Partikelschäume

Eine besondere Form der Polymerschäume sind Partikelschäume. Formteile aus Partikelschäumen bestehen aus kleinen geschäumten Kugeln, welche zu einem Formteil gefügt werden [2].

2.3.1 Einteilung der Partikelschäume

Partikelschäume können aufgrund verschiedener Herstellungsverfahren und Eigenschaften ebenfalls in unterschiedliche Kategorien unterteilt werden (s. Kapitel 2.2.1 Einteilung von Polymerschäumen). Hauptsächlich wird jedoch zwischen expandierbaren und expandierten Partikeln unterschieden:

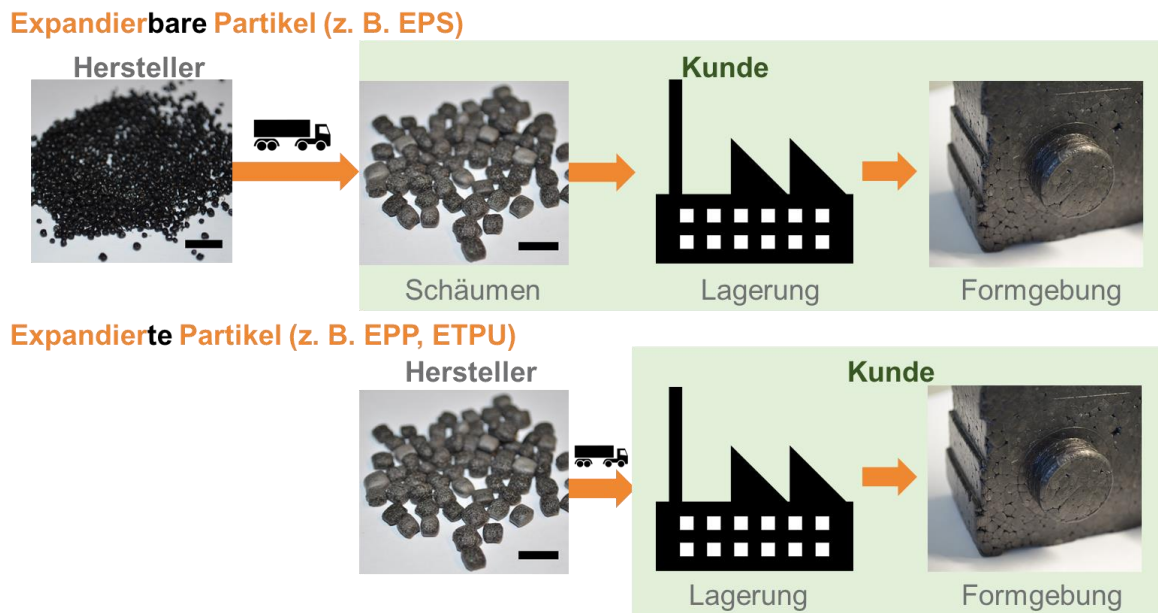


Abbildung 2.12: Prozesskette und Unterteilung von Partikelschäumen. Maßstabsbalken entspricht 1 cm.

Expandierbare Partikelschäume, wie beispielsweise EPS, werden bereits beim Hersteller mit dem Treibmittel beladen und als treibmittelbeladenes Granulat an den Kunden geliefert. Erst hier wird das Material aufgeschäumt (s. Kapitel 2.3.2 Herstellung von expandierbaren Partikelschäumen) und zu einem Formteil weiter verarbeitet. Im Vergleich dazu werden expandierte Partikelschäume, wie EPP, bereits beim Hersteller geschäumt und anschließend zum Kunden transportiert.

Logistisch und ökologisch ist es sinnvoll expandierbare Partikel zu verarbeiten. Bei einer Dichte des aufgeschäumten Partikels von beispielsweise 25 g/l erhöht sich das Transportvolumen gegenüber dem expandierbaren Granulat um einen Faktor von 30. Entsprechend steigen Transportkosten und die mit dem Transport verbundene Umweltbelastung deutlich.

Das wichtigste Kriterium dafür, ob ein Partikelschaum als expandierbares- oder expandiertes Produkt hergestellt werden kann, ist die Lagerfähigkeit der mit Treibmittel beladenen expandierbaren Partikel. Des Weiteren muss der Herstellungsprozess für die Erzeugung expandierbarer Partikel geeignet sein.

Amorphe Polymere, wie PS, eignen sich sehr gut zur Herstellung von expandierbaren Partikeln. Aufgrund eines T_g von über 100 °C sind Kettenbewegungen bei Raumtemperatur ausgeschlossen und das Treibmittel bleibt im Partikel gespeichert. Es lassen sich jedoch keine Veröffentlichungen über den Einfluss der T_g in Relation zur Lagertemperatur (meist RT) und dem

Treibmittelhaltvermögen finden. Somit kann zwar geschlussfolgert werden, dass sich alle amorphen Polymere mit einem T_g über dem T_g von Polystyrol tendenziell zur Herstellung von expandierbaren Partikeln eignen, jedoch gibt es keine Untersuchungen für den Bereich zwischen RT und dem T_g von PS.

Auch das verwendete Treibmittel an sich spielt bei der Herstellung von expandierbaren Partikeln eine wichtige Rolle. Einerseits zeigten Crevecoeur *et al.* [62] bei Experimenten mit Wasser als Treibmittel in PS, dass der Siedepunkt des Treibmittels unter der T_g des Polymers liegen muss. Andererseits ist auch die Größe der Moleküle und die damit verbundene Diffusionsgeschwindigkeit entscheidend. So besitzen Treibmittel mit einer geringen Molekülgröße, wie CO_2 oder N_2 , eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit [71]. Höherwertige Alkane, wie beispielsweise Pentan haben eine deutlich geringere Diffusionsgeschwindigkeit [71]. Versuche mit PS zeigen, dass CO_2 bereits nach wenigen Stunden komplett desorbiert ist [88], wohingegen ein mit Pentan beladener Partikel bei RT mehrere Monate stabil ist [89].

Bei teilkristallinen Polymeren finden die Sorption und der Transport eines Gases ebenfalls in der amorphen Phase des Polymers statt. Die kristalline Phase wirkt als Barriere für das diffundierende Gas wirkt (s. Abbildung 2.13) [71,90–93].

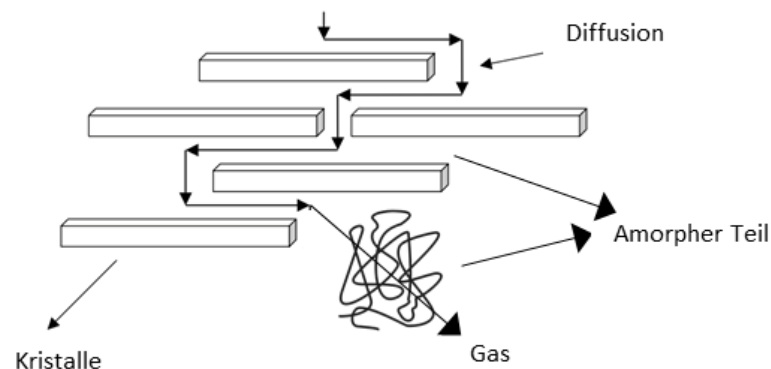


Abbildung 2.13: Diffusion von Gasmolekülen durch ein teilkristallines Polymer. Angelehnt an [71].

Die Treibmittellöslichkeit S_{tk} eines teilkristallinen Polymers ist daher abhängig vom amorphen Volumenanteil φ_a und dem temperaturabhängigen Löslichkeitskoeffizienten des Gases in der amorphen Phase S_a [71]:

$$S_{tk} = \varphi_a * S_a \quad (6)$$

Teilkristalline Polymere mit einer geringen Kristallinität sollten daher genügend Gas aufnehmen können und expandierbar sein. Auch die Diffusion des Treibmittels aus dem Polymer sollte

durch die kristallinen Lamellen verlangsamt sein. Jedoch muss die Schäumtemperatur nahe dem Schmelzpunkt liegen. Bis zum Erreichen dieser Temperatur diffundiert das Treibmittel aus dem Polymer [90] während die Kristalle eine Expansion verhindern. In der Literatur finden sich dazu jedoch keine systematischen Untersuchungen, da ausschließlich teilkristalline, expandierte Schäume untersucht werden.

2.3.2 Herstellung von expandierbaren Partikelschäumen

Nicht nur die verwendete Polymer/Treibmittel Kombination, sondern auch das Produktionsverfahren entscheidet über die Möglichkeit expandierbare oder expandierte Partikelschäume herstellen zu können. Im Folgenden wird kurz auf die einzelnen Methoden eingegangen, wobei der Fokus auf die Herstellung der expandierbaren Partikel gelegt wird (s. Abbildung 2.14). Alle Herstellungsmethoden wurden bereits ausführlich in der Literatur beschrieben [2,4,39,61,94–98].

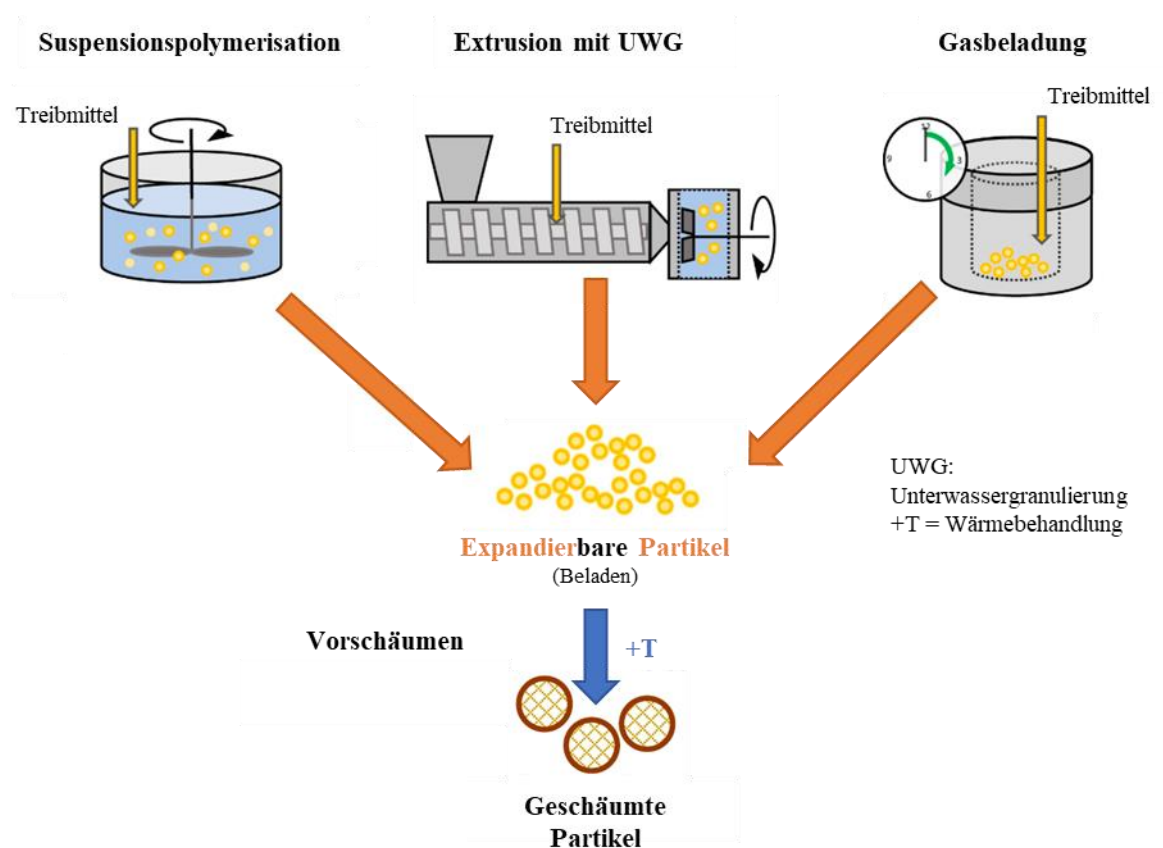


Abbildung 2.14: Verschiedene Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Partikelschäumen [39].

2.3.2.1 Suspensionspolymerisation

Bereits 1954 wurde das Suspensionspolymerisationsverfahren zur Herstellung von EPS entwickelt [98]. Die Herstellung erfolgt durch die Polymerisation von in Wasser befindlichem Styrol in Gegenwart von Treibmitteln (Pentan [98] oder Wasser selbst [61]) bei erhöhtem Druck (ca. 10 bar) und Temperatur (ca. 125 °C) [61]. Nach vollständiger Umsetzung der Styrolmonomere wird der Reaktor abgekühlt und die expandierbaren Partikel vom Wasser getrennt. Abschließend werden die Partikel je nach Größe sortiert und anwendungsspezifisch beschichtet, um Agglomerate zu verhindern [99]. Dieses Verfahren eignet sich jedoch nur für die Herstellung von EPS.

2.3.2.2 Gasbeladung

Der Prozess der Gasbeladung ist vergleichbar mit dem bereits vorgestellten Schäumprozess mittels Temperatursprungmethode (s. Abbildung 2.5 a). Anstelle von heißgepressten oder spritzgegossenen Polymerproben wird bei der Herstellung von expandierbaren Partikeln (μ -) Granulat (1 mm bis 5 mm) im Autoklav beladen. Der Vorteil gegenüber der Suspensionspolymerisation ist, dass das Granulat bereits mit allen notwendigen Additiven versetzt werden kann. Als Treibmittel können CO₂ [58,59], N₂ [60] oder Pentan [64] verwendet werden. Um die Treibmittelbeladung zu beschleunigen, wird die Druckbeladung bei erhöhten Temperaturen nahe der T_g durchgeführt. Vor der Entspannung wird die Probe wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, um ein Schäumen zu verhindern.

2.3.2.3 Extrusion mit Unterwassergranulierung

Die Herstellung von expandierbaren Schäumen mittels Extrusionsprozess ist der einzige kontinuierliche Prozess und weist daher eine hohe Wirtschaftlichkeit auf. Meist besteht dieser Prozess nur aus einem Doppelschneckenextruder und einer daran schließenden Unterwassergranulierung (UWG) (s. Abbildung 2.15) [100].

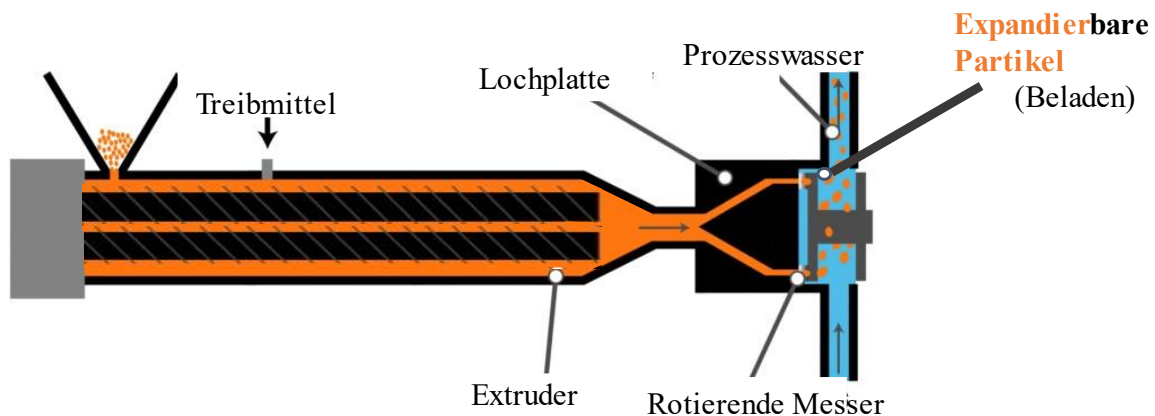


Abbildung 2.15: Herstellung von expandierbaren Polymerpartikeln mittels Extrusion und Unterwassergranulierung [2].

Im Extruder wird das Polymer aufgeschmolzen und es werden Additive, wie z. B. Nucleierungsmittel, eingearbeitet. In die Schmelze wird mit hohem Druck das Treibmittel, wie Pentan [101], Butan [102] oder Aceton [100], dosiert und durch die Mischwirkung des Extruders eine homogene, einphasige Polymer/Treibmittelmischung hergestellt. Zur besseren Verarbeitbarkeit der Schmelze in der Unterwassergranulierung wird diese im Extruder gekühlt und damit die Viskosität erhöht. Dies ermöglicht den Abschlag der aus einer Düsenplatte austretenden Schmelze in einzelne Partikel. Durch Anlegen eines Wasserdruckes oberhalb des Dampfdruckes des verwendeten Treibmittels, wird das Treibmittel beim Abkühlen im erstarrenden Polymer eingeschlossen und es entstehen expandierbare Partikel [2]. Zur Herstellung von mit Pentan beladenen Partikeln muss beispielsweise ein Wasserdruck von über 10 bar (bei 125 °C) eingestellt werden [103]. Bei der Verwendung von Aceton kann der benötigte Wasserdruck bei gleicher Temperatur auf 7 bar reduziert werden [104]. Aufgrund des geringeren Dampfdruckes von Aceton wird dieses Treibmittel zur Herstellung von expandierbarem Polyethersulfon (E-PESU) verwendet [100].

2.3.2.4 Vorschäumprozess

Nach der Herstellung der expandierbaren Partikel findet der Schäumprozess über eine abrupte Temperaturänderung statt. Dazu wird die Probe in ein Medium (oberhalb T_g) überführt [61,64]. Durch die plötzliche Temperaturerhöhung nimmt die Löslichkeit des gelösten Treibmittels stark ab, während gleichzeitig die Mobilität der Polymerketten deutlich zunimmt [66]. In Folge kommt es zum Aufschäumen der Probe. Die Vorgänge entsprechen denen der bereits beschriebenen Temperatursprungmethode (s. Kapitel 2.2.2 Schäumen von Polymeren). Das Schäumen

kann in einem Wasser-, Öl- oder Glycerinbad geschehen [65]. Industriell wird für diesen Prozess ein Heißdampfvorschäumer verwendet (Abbildung 2.16) [2,105].

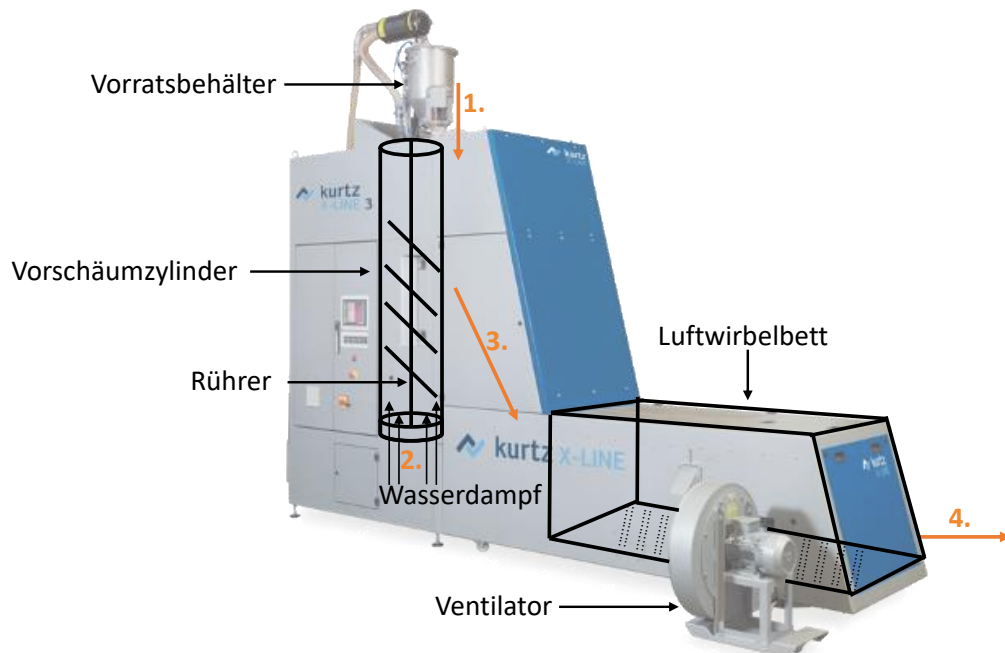


Abbildung 2.16: EPS Vorschäumer. (1) Unter Rühren wird das expandierbare Granulat mit (2) Heißdampf im Vorschäumzylinder aufgeschäumt. (3) Nach dem Schäumen wird das Material im Luftwirbelbett abgekühlt und (4) mittels Luft aus dem Vorschäumer entfernt [105].

Während des Vorschäumens wird die Schüttdichte der expandierbaren Perlen von etwa 600 g/l auf etwa 15 bis 22 g/l verringert, wobei der Durchmesser der Perlen von etwa 0,8 mm auf 2 mm vergrößert wird [106,107]. Dies entspricht im Vergleich zum Rohmaterial einer Dichtereduktion von über 95 %.

2.3.3 Formteilprozess

Nach dem Vorschäumen werden die einzelnen Partikel im sogenannten Heißdampfformen- bzw. Formteilprozess zu einem Formteil gefügt. Dieser Prozess wird in fünf Schritte unterteilt (s. Abbildung 2.17) [2,39].

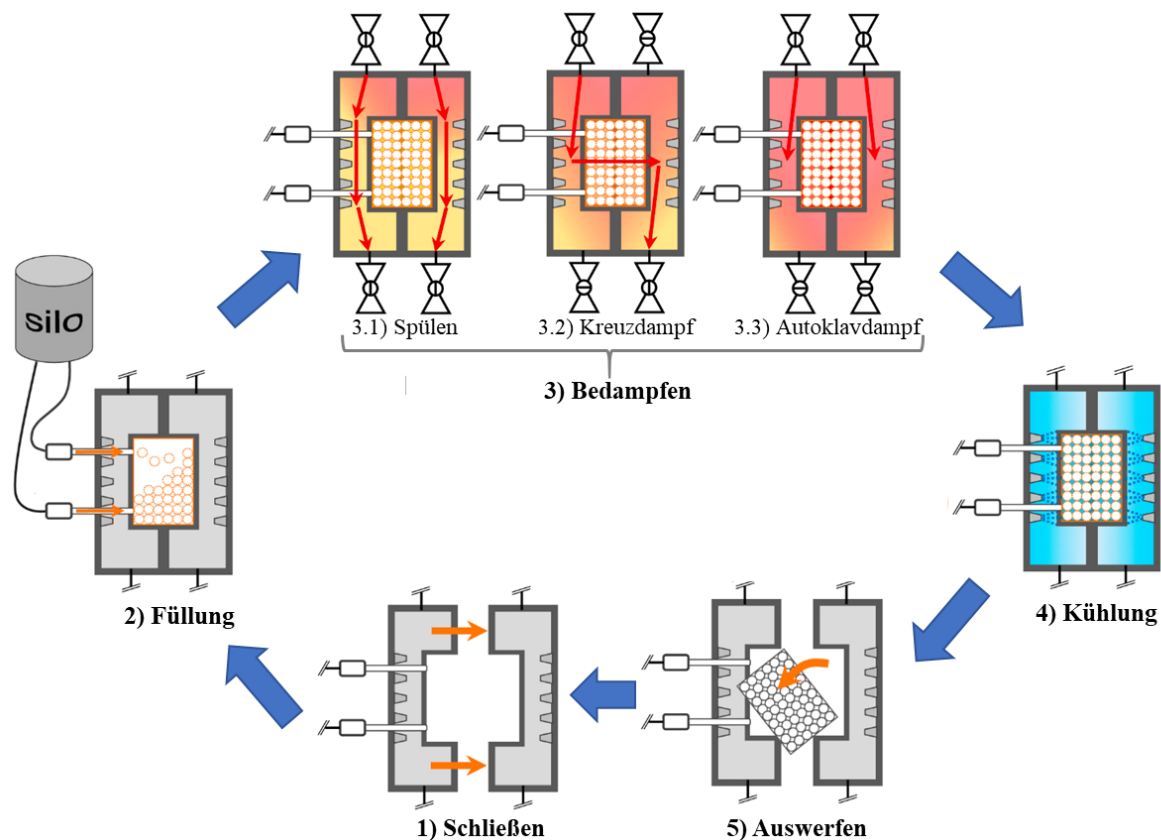


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung des Formteilprozesses [39].

Nach dem Schließen der Form (Schritt 1) werden die Partikel mittels Druckluft in die Form gefüllt (Schritt 2) und anschließend die Dampfkammern der Formteile mit heißem Dampf gespült (Schritt 3.1). Im nächsten Schritt wird der Dampf durch die Probe geleitet und so die Interdiffusionsverschweißung herbeigeführt (Schritt 3.2). Zur Oberflächenoptimierung wird im letzten Bedampfungsschritt ein Autoklavdampf aufgebracht (Schritt 3.3). Nach der Abkühlung (Schritt 4) wird das fertige Formteil ausgeworfen (Schritt 5). Die einzelnen Verfahrensschritte wurden sehr ausführlich von Menning und Stoeckhert beschrieben [108]. Weitere Informationen dazu finden sich in [2,39].

Die auf molekularer Ebene ablaufenden Vorgänge während des Interdiffusionsverschweißens der Partikel werden im folgenden Kapitel ausführlich dargestellt.

2.4 Verschweißtheorien

Der Formteilprozess ist besonders entscheidend für die Qualität des fertigen Produktes [109]. Während des Prozesses wird die Oberfläche der Partikel aufgeweicht und Polymerketten und Polymerkristalle wechselwirken über die Grenzfläche hinweg.

2.4.1 Partikelschäume

Im Allgemeinen muss beim Verschweißen auf eine große Kontaktfläche zwischen den zu verschweißenden Oberflächen geachtet werden [110–114]. Auch beim Interdiffusionsverschweißen von Partikeln muss dies sichergestellt sein [2,110,115,116]. Unebenheiten und Hohlräume sollten entweder prozesstechnisch durch eine äußere Kraft (Crackspalt [108]) oder durch weitere Expansion der Partikel aufgrund von vorhandenem Resttreibmittel ausgeglichen werden.

Während des Interdiffusionsverschweißens werden die Partikel heißem Dampf ausgesetzt, der die Oberfläche der Partikel erweicht. Zwischen den Oberflächen treten Benetzung und schwache physikalische Wechselwirkungen (van der Waals'sche Wechselwirkungen) auf [2,116]. Nach weiterem Bedampfen geht die Benetzung in einen schmelzeartigen Zustand über, welcher allgemein als Schweißen bezeichnet wird [115,116]. Dieser Prozess kann durch die Reptationstheorie von de Gennes beschrieben werden [117,118]. Demnach sind Polymerketten untereinander verschlauft, was zu einer Art röhrenförmigen Struktur führt [2,116,117]. Eine Polymerkette, die von anderen Ketten umschlossen ist, kann sich nur durch laterale Schwingungen bewegen [115]. Die Kettenbewegung aus der ursprünglichen Form heraus ist in Abbildung 2.18 dargestellt.

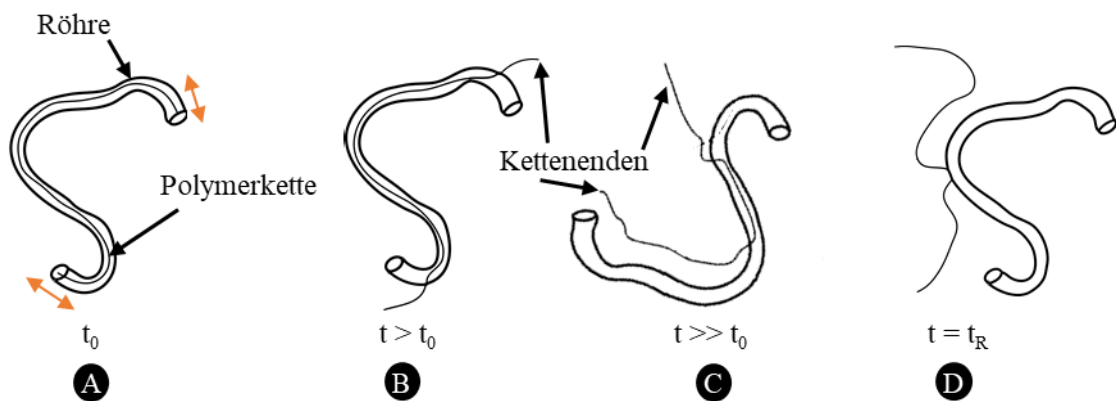


Abbildung 2.18: Bewegung einer Polymerkette aus ihrer ursprünglichen Röhre heraus [115]

Bei der Betrachtung einer einzelnen Polymerkette ist diese am Anfang (A) in der ursprünglichen röhrenförmigen Struktur angrenzender Polymerketten gefangen und kann sich nur durch Brownsche Bewegung aus diesem Zustand befreien [2,116]. Im weiteren Verlauf (B) bewegen sich die Kettenenden außerhalb der Röhre und die Kette entweicht schrittweise (C) [2,115]. Schließlich ist die gesamte Kette aus ihrem ursprünglichen Rohr ausgetreten (D). Die Zeit, die benötigt wird, um von einem Rohr in ein komplett neues zu gelangen, wird als Reptationszeit t_r

bezeichnet [2,116]. Die Reptationszeit einer linearen Polymerkette hängt vom Molekulargewicht (M_w) ab [116,119]:

$$t_R \approx M_w^3 \quad (7)$$

Neben der Zeit und dem Molekulargewicht ist auch die Temperatur entscheidend, da bei höherer Temperatur die Diffusion der Ketten schneller stattfindet [120–122]. Stupak *et al.* [123] zeigten, dass beim Fügen von EPS die Bedampfungszeit und der Dampfdruck (Temperatur) entscheidende Faktoren sind. Vergleichbare Ergebnisse wurden von Rossaci *et al.* festgestellt [109]. Diese untersuchten auch den Einfluss des Molekulargewichtes an zwei unterschiedlichen EPS Proben und stellten fest, dass mit zunehmendem Molekulargewicht bei ansonsten gleichen Bedingungen geringere Formteilgüten (geringere Anhaftung der Partikel untereinander) erzielt wurden [109].

Der Diffusionsprozess der Polymerketten über die Grenzfläche der Partikel und die Ausbildung von neuen Verschlaufungen ist in Abbildung 2.19 schematisch dargestellt [120].

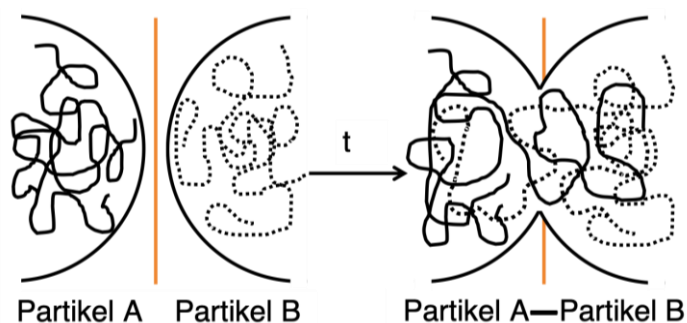


Abbildung 2.19: Reptation und Diffusion von Polymerketten über die Partikelgrenze nach [119].

Beim Formteilprozess ist darauf zu achten, dass nur die Oberfläche der Partikel in einen schmelzartigen Zustand überführt wird, während die generelle Schaumstruktur stabil bleiben muss. Bei amorphen Werkstoffen erfolgt das Fügen wenige Grad Celsius oberhalb T_g , um eine hohe Kettenbeweglichkeit über die Partikelgrenzen hinweg und gleichzeitig eine hohe mechanische Steifigkeit des gesamten Partikels zu gewährleisten (s. Abbildung 2.20).

Das Fügen von Partikelschäumen aus teilkristallinen Polymeren, wie beispielsweise EPP, ist im Vergleich zu amorphen Polymerschäumen deutlich schwieriger. Dies hängt mit dem engen Prozessfenster im Vergleich zu amorphen Partikelschäumen zusammen (s. Abbildung 2.20).

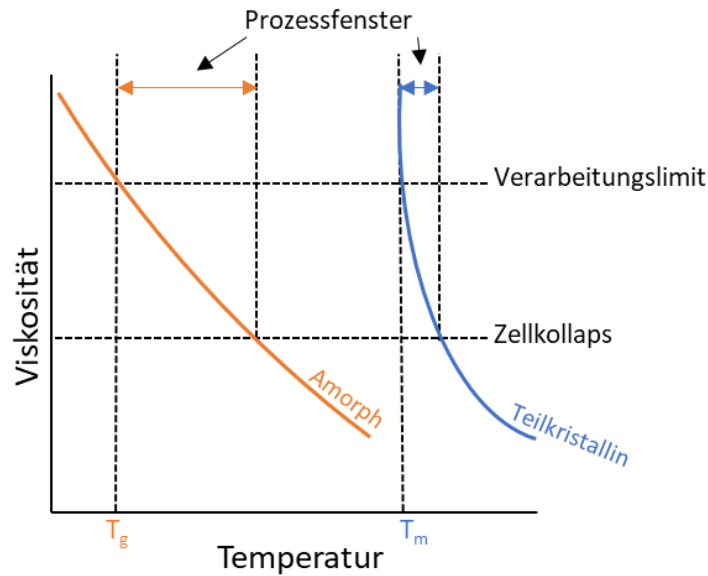


Abbildung 2.20: Schematischer Verlauf der Viskositäten von amorphen und teilkristallinen Polymeren nach [124].

Bei Temperaturen oberhalb T_g sind die Kettenbewegungen stark eingeschränkt, da Teile der Polymerketten in den kristallinen Lamellen gebunden sind. Durch die Erhöhung der Temperatur in Richtung des Schmelzpunktes des Polymers wird die Kettenbewegung möglich. Erst lösen sich erste Kettensegmente an den Lamellen und im weiteren Verlauf schmelzen die Kristalle komplett auf und die Polymerketten repetieren. Die für die Schaumstabilität benötigte Festigkeit der Schmelze ist ab diesem Zeitpunkt aber nicht mehr gegeben.

Nofar *et al.* [10] zeigten, dass ein Doppelschmelzpeak für eine hohe Formteilgüte von Partikelschäumen vorteilhaft ist. Das Auftreten eines Doppelschmelzpeaks in PP wurde bereits von Hingmann *et al.* [125] beschrieben und auf die Ausprägung von unterschiedlich großen bzw. perfekten Kristalllamellen während einer isothermen Temperaturbehandlung zurückgeführt. Bei EPP werden die unterschiedlich perfekten Kristalle ebenfalls während des isothermen Herstellungsprozesses im Autoklaven erzielt [2,4,10,39]. Die kleineren bzw. weniger geordneten Kristalle werden durch eine Schmelztemperatur $T_{m,niedrig}$ und größere Kristalle mit einer höheren Ordnung durch eine Schmelztemperatur $T_{m,hoch}$ repräsentiert (s. Abbildung 2.21) [126].

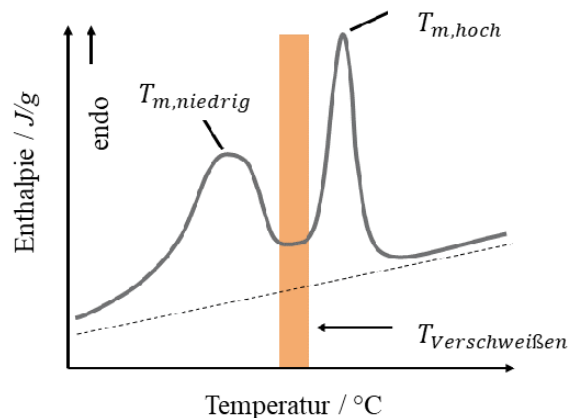


Abbildung 2.21: Doppelschmelzpeak von geschäumten EPP, gemessen mittels DSC. Ebenfalls erschienen in [4].

Während der Bedampfung werden die kleineren Kristalle geschmolzen und die Polymerketten diffundieren, während die geordneten Kristalle die Schaumstruktur stabilisieren [5,10,126]. Änderungen der Dampftemperatur, können zu einer geringeren Verschweißgüte (geringe Anhaftung einzelner Partikel untereinander) oder einer Verformung des Formteils führen [2,10,127].

Lan *et al.* [76] untersuchten die Herstellung von EPP mit n-Pentan bei erhöhten Temperaturen und Druck. Sie stellten fest, dass im Vergleich zum Schäumen mit CO₂ kein Doppelschmelzpeak erzielt wird. Zusätzlich war es aufgrund der hohen Pentanlöslichkeit (ca. 20 Gew.%) und dem damit verbundenen weichmachenden Effekt möglich, bereits bei Temperaturen unter 100 °C EPP zu schäumen. Dazu im Vergleich nahm PP nur ca. 5 Gew.% CO₂ auf und musste bei 150 °C geschäumt werden. Die Autoren vermuteten, dass nur eine Imprägniertemperatur nahe der T_m von reinem PP zur Ausbildung eines Doppelpеaks führt. Weitere Details bzw. Messungen, die diese Aussage unterstreichen, werden nicht gegeben.

Vorausgehende Veröffentlichungen der Gruppe decken sich mit den Aussagen von Nofar *et al.* [10], dass der Doppelpеak für die Interdiffusionsverschweißung essenziell ist [5,127]. Aus diesem Grund wurde zur Erzeugung eines Doppelpеaks beim Schäumen mit Pentan 10 Gew.% Polyethylen (HDPE, LDPE und LLDPE) hinzugegeben:

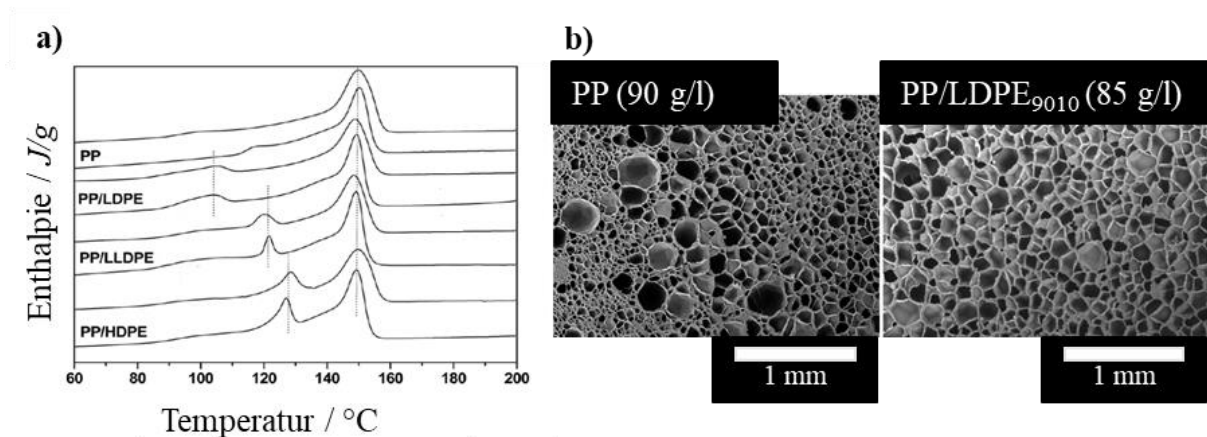


Abbildung 2.22: a) DSC Thermogramme der mit Pentan geschäumten PP und PP/PE Blends. b) Zellmorphologie dieser Schäume [76].

Neben der erfolgreichen Erzeugung eines Doppelpeaks wurden zusätzlich geringe Schaumdichten und eine feinere Zellmorphologie erzielt. Dies ist auf den bereits erwähnten stabilisierenden und nukleierenden Effekt des Blendpartners zurückzuführen (s. Kapitel 2.2.3 Schäumen von Polymerblends). In dieser Veröffentlichung wird jedoch nur der Doppelpack an sich untersucht und dessen Auftreten als hinreichendes Kriterium definiert. Eine weitere Verarbeitung der Partikel zu Formteilen findet nicht statt. Neben dieser Veröffentlichung existiert ein Patent [128], welches das Blenden von PP mit PE zur Herstellung von Partikelschäumen mit einem Doppelpack beschreibt. Auf die Auswirkungen des Blendpartners auf die Ausbildung des Doppelpeaks wird in diesem jedoch nicht näher eingegangen.

Da sich zum Interdiffusionsverschweißen von Partikelschäumen, hergestellt aus (teilkristallinen) Polymerblends, keine Literatur findet, wird im nächsten Kapitel auf Literatur über die Verschweißung von kompakten Polymerblends zurückgegriffen.

2.4.2 Kompakte Blendsysteme

Der Schweißmechanismus von Polymeren ist durch Theorien und Untersuchungen zu den gängigen Schweißverfahren (z. B. Vibrationsschweißen und Heißplattenschweißen) gut beschrieben [129–134]. Diese Schweißverfahren beschreiben jedoch das Schweißen von Teilen mit nahezu unbegrenzter Größe und einer Schweißnahtdicke im unteren Millimeterbereich (s. Abbildung 2.23 a). Außerdem wird beim Prozess des Verschweißens eine externe mechanische Kraft aufgebracht, um eine Durchmischung an der Schweißnaht zu erreichen.

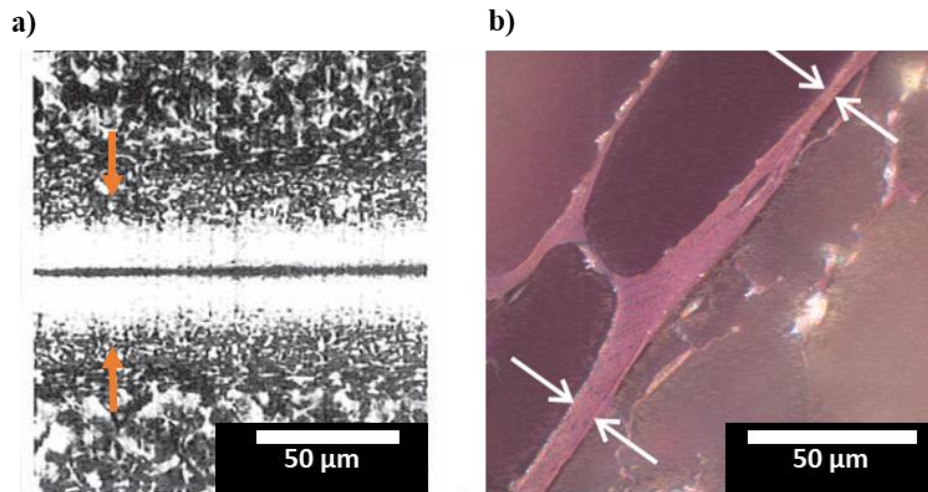


Abbildung 2.23: Größenvergleich a) einer vibrationsgeschweißten PP Naht [130] und b) eines EPP Formteils [135].

Im Vergleich dazu ist ein expandierter Partikel meist kleiner als 5 mm und die Interaktion der Partikel findet im unteren Mikrometerbereich statt [134]. Dabei werden nur die Partikelhäute ($< 10 \mu\text{m}$) verschweißt, während die generelle Schaumstruktur erhalten bleiben muss. Dies ist nur möglich, wenn die Partikel ohne externe Kraftaufbringung in Kontakt gebracht und durch Temperatureinwirkung die Kettendiffusion ermöglicht wird. Vergleichbar ist der Formteilprozess mit einem Diffusionsverschweißen von sehr dünnen Folien. Aus diesem Grund ist zu berücksichtigen, dass die nachfolgend erläuterten Mechanismen und Grundtheorien meist in anderen Dimensionen untersucht und getestet wurden und nicht 1:1 auf Partikelschäume übertragen werden können.

Die Literatur über das Verschweißen von Polymerblends konzentriert sich vor allem auf das Schweißen von zwei ähnlichen, genauer gesagt mischbaren, Polymeren [136–139]. Nur bei wenigen Anwendungen, wie beispielsweise bei Verpackungen, ist eine Kombination und Verschweißung von zwei verschiedenen Polymeren üblich [140]. Die Verschweißung von zwei nicht mischbaren Polymeren ist aufgrund der limitierten Interdiffusion nahezu unmöglich und auch bei langen Verschweißzeiten sind nur geringe Bruchenergien messbar [116,141]. Eine der wenigen Veröffentlichungen, die sich mit dem Diffusionsverschweißen von zwei nicht mischbaren Polymerfolien (ohne Krafteinwirkung) beschäftigt, wurde von Jabbari *et al.* [142] am Beispiel von PS und Polyvinylether (PVME), sowie Polyvinylchlorid (PVC) und PMMA durchgeführt.

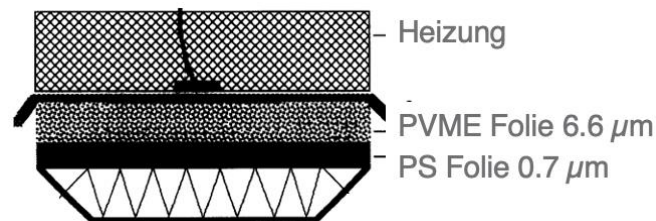


Abbildung 2.24: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Diffusionsverschweißbarkeit von dünnen Folien [142].

Nach dem Fügen wurde die Diffusion beider Polymere in die jeweils andere Phase mittels FTIR untersucht. Bei den Messungen wurde festgestellt, dass die Interdiffusion nur im Bereich von ungefähr $0,07 \mu\text{m}$ der Grenzfläche stattfindet und auch nur mit einem sehr geringen Anteil. Es ist nach dieser Veröffentlichung nicht möglich, zwei nicht mischbare Polymere zu verschweißen [142].

Gehde *et al.* [143] identifizierte das Verschweißen von nicht mischbaren Polymeren ebenfalls als große Herausforderung. Zum Verschweißen von Polyamid (PA) und PE wurde ein sogenannter Haftvermittler eingesetzt. Hierbei handelt es sich um einen Blend, bestehend aus den beiden Polymeren, welche mittels Diffusion verschweißt werden sollten:

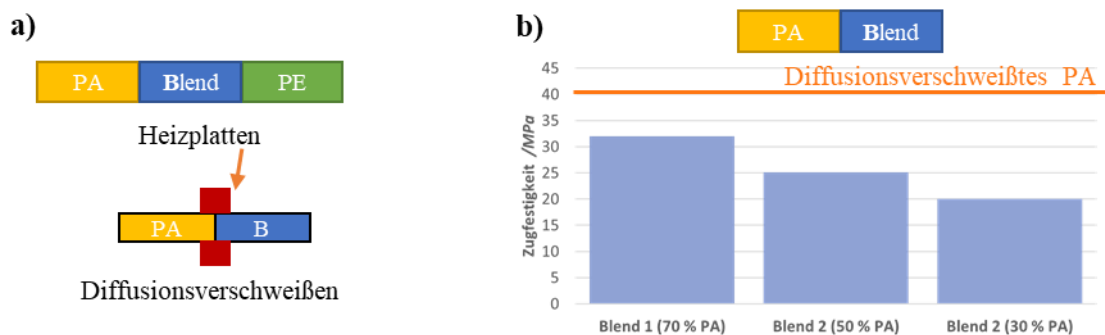


Abbildung 2.25: a) Diffusionsverschweißen von nicht mischbaren Polymeren und b) Vergleich der Zugfestigkeit von diffusionsverschweißtem PA mit Polymerblends bei unterschiedlichem PA Gehalt im Blend [143].

Wie in Abbildung 2.25 b zu erkennen, hängt die Verschweißgüte von der Zusammensetzung des Polymerblends ab und es kann angenommen werden, dass lediglich gleiche Phasen miteinander verschweißen. Es ist deutlich, dass im Vergleich zu reinem PA auch über Diffusionsvorgänge eine hohe Verschweißgüte erzielt werden kann. Die hier gezeigten Ergebnisse sind aber nur bedingt auf den Formteilprozess von Partikelschäumen übertragbar, da die Diffusionsverschweißung bei 200 bis 250 °C für 60 bis 120 min stattgefunden hat und somit deutlich längere Zeitskalen verwendet wurden.

Eine weitere Veröffentlichung beschäftigt sich mit dem Verschweißen von nicht mischbaren PC/PE Blends in unterschiedlichen Blendverhältnissen. Mekhilef *et al.* [144] untersuchten die Verschweißgüte von zwei Polymerschmelzen beim Aufeinandertreffen der Fließfronten während des Spritzgießens. Dieser Prozess ist eher mit einem konventionellen Verschweißen vergleichbar, da durch den Spritzguss selbst ein Nachdruck aufgegeben wird. Die Ergebnisse zeigen dennoch gut, wie sich der Blendpartner im Verschweißprozess verhält.

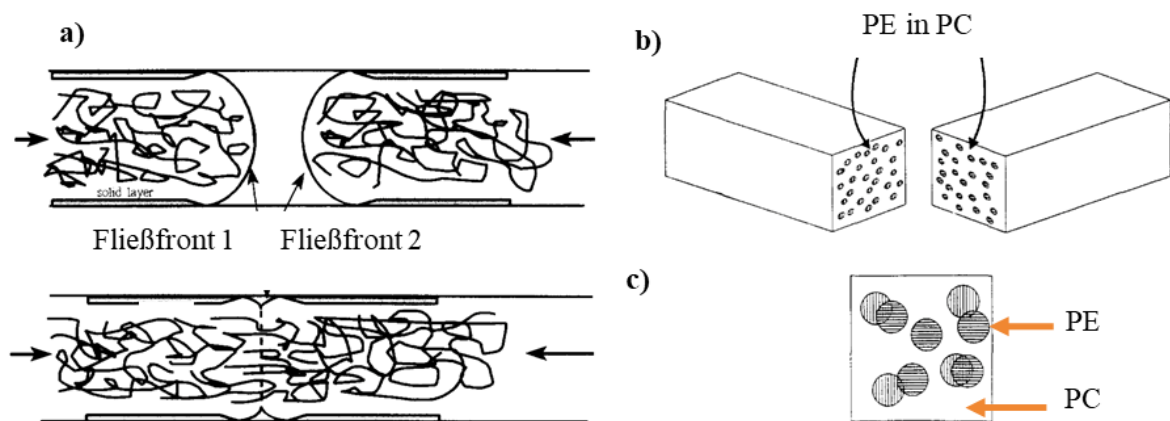


Abbildung 2.26: a) Fließfronten beim Verschweißen von nicht mischbaren Polymeren im Spritzguss b) Blendmorphologie der Fließfronten und c) Kontaktfläche zwischen den Fließfronten [144].

Einerseits wurde in dieser Veröffentlichung festgestellt, dass die Verschweißgüte, wie auch bei anderen Verschweißprozessen, von der Temperatur und der Zeit (in diesem Fall der Nachdruckzeit) abhängig ist. Neben Versuchen bei empfohlenen Verarbeitungstemperaturen von PC über 260 °C wurden hier auch Versuche bei tieferen Temperaturen durchgeführt, um den Einfluss des Blendpartners näher zu untersuchen. Bei 220 °C konnte reines PC nicht verschweißt werden während mit steigendem PE Gehalt die Verschweißgüte bei dieser Temperatur zunahm. Daher wurde angenommen, dass bei diesen Temperaturen nur das PE über die Grenzfläche verschweißt, wobei dies auch nur zur Verschweißung führt, wenn zwei PE Flächen direkt aufeinandertreffen (s. Abbildung 2.26 c). Der Einfluss des amorphen PC war, trotz der Verarbeitung oberhalb der T_g , vernachlässigbar klein. Zwar konnte durch die Zugabe von PE zu PC die benötigte Verschweißtemperatur um ca. 50 °C reduziert werden, aber im Vergleich zu reinem PC, konnten nur geringere Verschweißgüten erzielt werden. Dies wird auf die Inkompatibilität der Polymere zurückgeführt.

3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, wissenschaftliche Grundlagen für die Entwicklung neuartiger expandierbarer Partikelschäume aus zwei teilkristallinen Polymeren zu schaffen. Diese Arbeit fokussiert sich auf das Expansions- und Diffusionsverschweißverhalten eines PLA basierten Partikelschaumes. Ausgehend von einem expandierbaren Partikelschaum aus einem teilkristallinen PLA mit langsamer Kristallisationskinetik und einem teilkristallinen PBS werden verschiedene Blendzusammensetzungen untereinander verglichen, die Effekte der Zusammensetzung auf die Verwendung als Partikelschaum diskutiert und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abgeleitet. Im zweiten Teil der Arbeit wird eine weitere Materialkombination bestehend aus PLA und LDPE erstellt und weitere Einflussfaktoren des Blendsystems herausgestellt werden.

Daraus leiten sich folgende Teilziele für diese Arbeit ab:

- Ziel der Arbeit ist es, ein Verständnis der Wirkungsweise der unterschiedlichen Blendzusammensetzungen auf die Expansion zu schaffen. Dazu sind insbesondere die Kristallinität und die Wechselwirkungen der Polymere untereinander zu quantifizieren.
- Als zweites Ziel soll die Blendzusammensetzung an der Partikeloberfläche über den kompletten Verlauf der Partikelschaumherstellung systematisch evaluiert werden und Veränderungen mit den Polymereigenschaften korreliert werden.
- Darauf aufbauend soll als weiteres Ziel dieser Arbeit kombinatorische Effekte zwischen PLA und PBS in Bezug auf das Formgebungsverhalten der expandierten Partikelschäume mittels Diffusionsverschweißen identifiziert und verstanden werden. Auf diese Weise sollen relevante Fügeparameter von zwei teilkristallinen und geblendeten Polymeren erkannt werden.
- Ferner sollen die Effekte der Polymertopografie des eingesetzten Blendpartners auf die Verarbeitbarkeit des Partikelschaumes aufgezeigt werden. Durch die Untersuchungen verschiedener LDPE Blendpartner in PLA sollen zugrunde liegenden Struktur-Eigenschaftsbeziehungen erarbeitet werden.

Um diese Ziele zu erreichen, werden basierend auf der vorgestellten Literatur zwei relevante Arbeitshypothesen für diese Arbeit abgeleitet und im weiteren Verlauf falsifiziert.

Die erste Hypothese beschäftigt sich mit der Herstellung von expandierbaren Partikeln. In der Literatur wird gezeigt, dass sich nur amorphe Polymere mit einer T_g von mind. 100 °C (PS) zu

expandierbaren Partikeln verarbeiten lassen. Über die Eignung von teilkristallinen Polymeren findet sich keine Literatur.

Hypothese I:

Auch teilkristalline Polymere eignen sich zur Herstellung expandierbarer Partikel. Die Schlüsselfaktoren sind dabei die Lage der Glasübergangstemperatur relativ zur Lagertemperatur, die Kristallisationskinetik und der damit verbundene Grad der Kristallinität der Hauptkomponente im expandierbaren Partikel.

Die zweite Hypothese bezieht sich auf das Diffusionsverschweißen der geschäumten Partikel. Verschiedene Veröffentlichungen beschreiben das Diffusionsverschweißen von amorphen und teilkristallinen Partikelschäumen. Es gibt aber keine wissenschaftlichen Veröffentlichungen, die das Diffusionsverschweißen von Partikelschäumen hergestellt aus Blends zweier nicht mischbarer teilkristalliner Polymere beschreiben. Auch bei der Diffusionsverschweißung von kompakten Materialien sind nicht mischbare Polymere in der Literatur kaum betrachtet.

Hypothese II:

Ein Doppelschmelzpeak ermöglicht das Verarbeiten der Partikel zu einem Formteil. In einem nicht mischbaren Blendsystem wird dieser Doppelpeak durch zwei teilkristalline Polymere hervorgerufen. Während die hochschmelzende Komponente für die Schaumstabilität sorgt, ermöglicht die niedrig schmelzende Komponente die Formgebung, jedoch nur, wenn diese in ausreichender Menge an der Oberfläche des Schaumpartikels vorliegt.

Anhand der Ziele und der Arbeitshypothesen leitet sich die Struktur der Arbeit ab. Ausgehend von den beiden Reinmaterialien PLA und PBS wird die komplette Prozesskette der Partikelschaumherstellung betrachtet. In Kapitel 6.1 werden zunächst die Reinmaterialien charakterisiert und die Wechselwirkungen beider Materialien untereinander evaluiert. Anschließend werden die Effekte der unterschiedlichen Blendzusammensetzungen auf die Expansionsfähigkeit und die Eigenschaften von expandierbaren Partikeln betrachtet. Im weiteren Verlauf schließen sich Untersuchungen der expandierten Partikel an. Diese konzentrieren sich einerseits auf Veränderungen im Vergleich zu den expandierbaren Partikeln und andererseits auf die für den Formteilprozess relevante Partikeloberfläche.

Die expandierbaren Partikel werden anschließend im größeren Maßstab vorgeschäumt und die geschäumten Partikel zu Formteilen verarbeitet. Die Verschweißgüte wird anhand von Dreipunkt-Biegungsversuchen bestimmt und die Erkenntnisse unter anderem mittels

Oberflächenanalytik korreliert. Eine Darstellung dieser Ergebnisse sowie eine Diskussion der kombinatorischen Effekte zwischen PLA und PBS in Bezug auf das Diffusionsverschweißverhalten schließen das erste Kapitel ab.

In Kapitel 6.2 erfolgt nach der Ausarbeitung des relevanten Diffusionsverschweißmechanismus von zwei teilkristallinen und geblendeten Polymeren (PLA & PBS) eine Übertragung der Erkenntnisse auf ein neues Blendsystem. Dazu werden auf Grundlage, der in dieser Arbeit identifizierten Wechselwirkungen, das für den Formteilprozess relevante PBS durch verschiedene LDPE Typen ersetzt. Diese unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer Polymertopografie (Molekulargewicht und Verzweigungsgrad). Um die Versuchsmatrix frühzeitig einzugrenzen, werden die Blends erst im Labormaßstab mit CO₂ geschäumt und anschließend relevante LDPE Typen bzw. Blendzusammensetzungen mittels Schmelzimpregnierung mit Pentan beladen. Im Zuge der Herstellung von expandierbaren Partikelschäumen wird der Einfluss des neuen Blendpartners beurteilt und wichtige Struktur-Eigenschaftsbeziehungen hinsichtlich der Verarbeitbarkeit (Expansionsfähigkeit und Diffusionsverschweißung) des neuen Systems diskutiert.

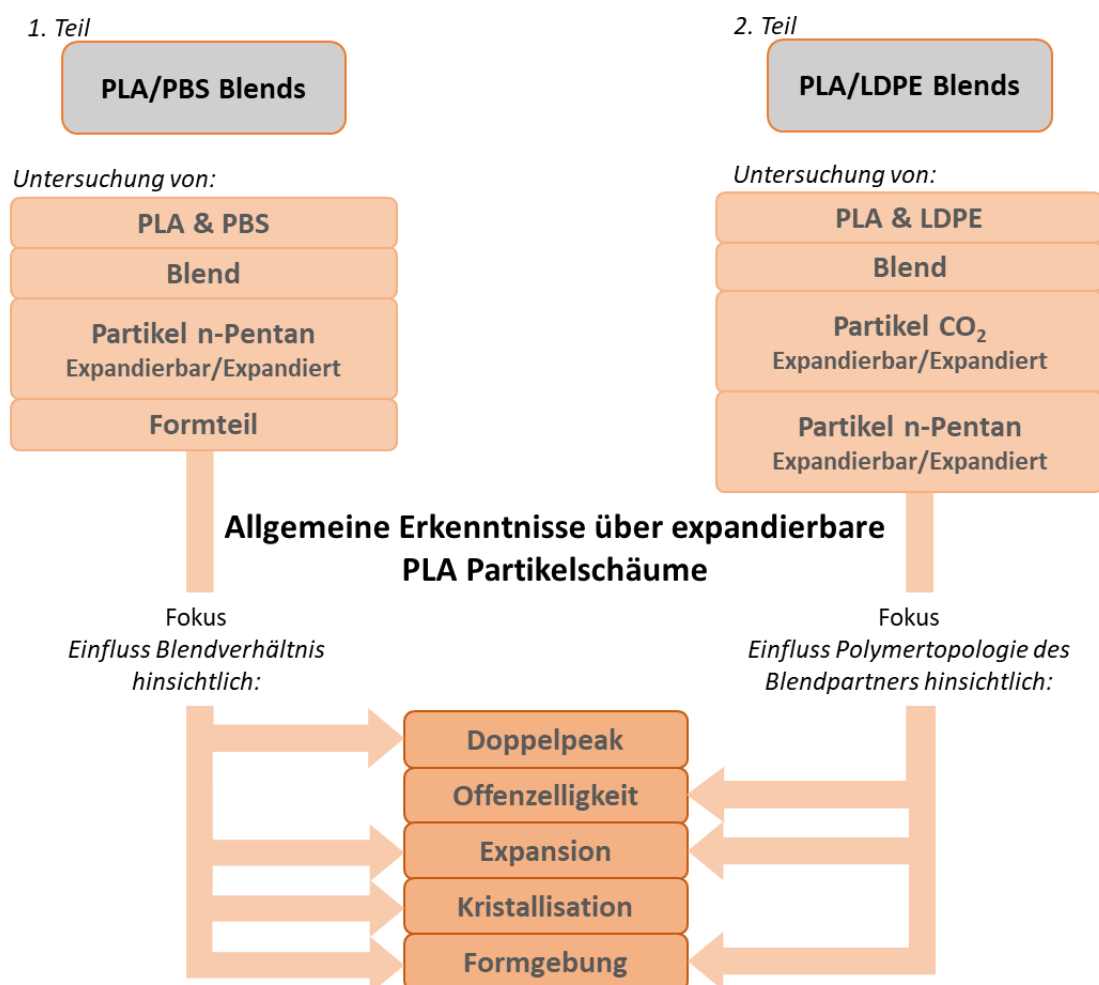


Abbildung 3.1: Struktur der Arbeit

4 Materialien

In dieser Arbeit wurden verschiedene kommerziell erhältliche Polymere verwendet. Bei den Polyestern handelte es sich um ein PLA (Handelsname: Ingeo 8052D; M_w : 178.000 g/mol; D-Anteil: 4,5 % [11,39,145–147]) der Firma Natureworks. Dabei handelt es sich um ein teilkristallines Polymer mit langsamer Kristallisationskinetik. Des weiteren wird ein lineares PBS (Handelsname: Bionolle 1001 MD; M_w : 192.000 g/mol [148]) der Firma Showa Denko verwendet. Beide Polymere sind biologisch abbaubar, wobei nur das PLA auch biobasiert ist.

Neben den Polyestern wurden auch drei unterschiedliche LDPE Typen der Firma LyondellBasell verwendet. Sie unterscheiden sich im Molekulargewicht und somit in der Fließfähigkeit (engl. *Melt flow rate*, *MFR*). In Abbildung 4.1 sind die Wiederholungseinheiten der verwendeten Polymere dargestellt. Die wesentlichen Eigenschaften finden sich in Tabelle 4.1.

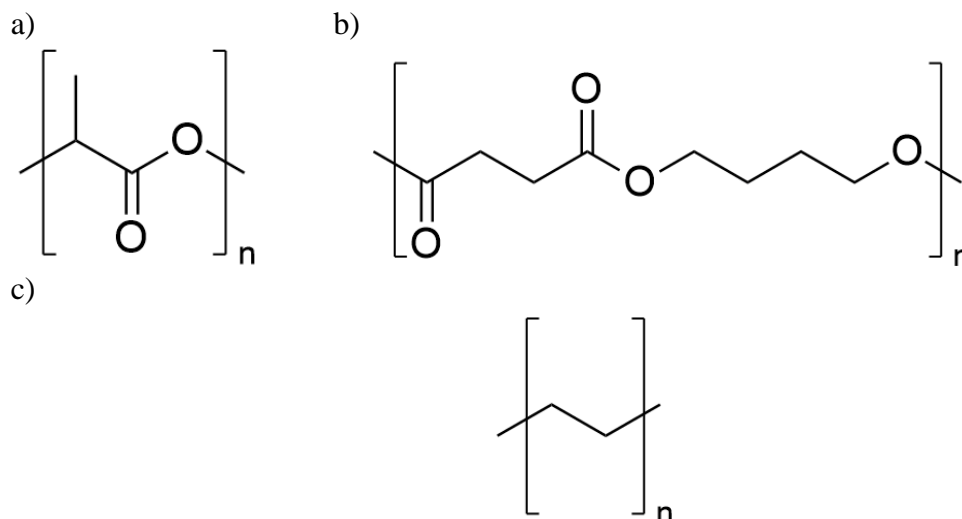


Abbildung 4.1: Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten Polymere. a) PLA, b) PBS und c) LDPE.

Tabelle 4.1: Eigenschaften der verwendeten Polymere. Die angegebenen Werte sind den Datenblättern der Hersteller entnommen.

Bezeichnung	Handelsname	Hersteller	T_m^* / °C	MFR* / g/10 min
PLA	Ingeo 8052D	Natureworks	145 - 160	14
PBS	Bionolle 1001 MD	Showa Denko	114	1 - 3
1800H (LDPE)	Lupolen 1800H	Lyondellbasell	108	1,5
1800U (LDPE)	Lupolen 1800U	Lyondellbasell	105	65
3020H (LDPE)	Lupolen 3020H	Lyondellbasell	114	2

* Angaben aus den jeweiligen Datenblättern des Herstellers: [149–153]

In Abbildung 4.2 sind die Viskositätskurven der verwendeten Reinmaterialien bei einer Temperatur von 170 °C im Vergleich dargestellt.

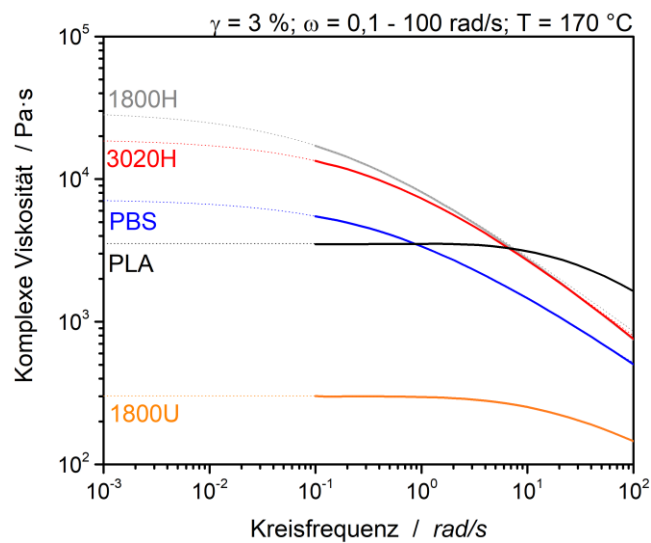


Abbildung 4.2: Viskositätskurven der reinen Materialien bei 170 °C und einer Scherdeformation von 3 %.

Die gemessenen Nullscherviskositäten der LDPE Typen konnten durch GPC Messungen (Lehrstuhl Anorganische Chemie II) mit dem Molekulargewicht korreliert werden. So besitzt beispielsweise das LDPE 1800U ein Gewichtsmittel von 63 500 g/mol und das LDPE 1800H ein Gewichtsmittel von 177 000 g/mol.

Zum Schäumen der Polymere und der Blendsysteme wurde technisches n-Pentan und technisches, gasförmiges Kohlenstoffdioxid verwendet.

5 Experimentelle Methoden

5.1 Herstellung der Polymerblends

Zur Untersuchung der kompakten Polymerblends wurden die Reinmaterialien mittels Schmelzecompoundierverfahren verarbeitet. Dabei wurden die in Tabelle 5.1 dargestellten Blendsysteme hergestellt. Als Blendpartner kam entweder PBS oder einer der LDPE Typen zum Einsatz. Zur Vergleichbarkeit wurden zusätzlich die Reinmaterialien mit den gleichen Prozessparametern verarbeitet.

Tabelle 5.1: Im Schmelzecompoundierverfahren hergestellte, nicht mischbare Blendsysteme.

	100/0	90/10	80/20	70/30	0/100
PLA (Gew.%)	100	90	80	70	0
PBS (Gew.%)	0	10	20	30	100
LDPE* (Gew.%)	0	10	-	30	-

*Drei verschiedene Typen

Zur Herstellung der Polymerblends wurden zuerst die benötigten Mengen der Reinmaterialien abgewogen und vermischt. Anschließend wurden die vorgemischten Polymere über eine gravimetrische Dosierung in einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder (DSE 20/40, Brabender GmbH & Co KG) mit einem Schneckendurchmesser von 20 mm und einer Schneckenlänge von 800 mm dosiert und compoundiert. Die Schneckendrehzahl wurde bei allen Compoundierprozessen konstant bei 35 U/min gehalten. Die geringe Drehzahl wurde verwendet, um eine möglichst schonende und damit verbundene thermisch stabile Compoundierung zu gewährleisten.

Die Verarbeitungsbedingungen der Blendsysteme wurden anhand des Datenblatts des PLAs gewählt, da dieses die höchsten Verarbeitungstemperaturen benötigt [149]. Der Durchsatz betrug 1,5 kg/h. Das Temperaturprofil und die gewählte Schneckenkonfiguration sind in Abbildung 5.1 dargestellt.



Nach der Compoundierung wurde der Polymerstrang zur Kühlung durch ein Wasserbad abgezogen, anschließend granuliert und bei Raumtemperatur getrocknet.

5.2 Schaumherstellung

5.2.1 Expandierbare PLA/PBS Partikel

Zur Herstellung der expandierbaren PLA/PBS Blendpartikel wurde eine Schaumextrusionsanlage bestehend aus einem Doppelschneckenextruder zur Plastifizierung des Blendsystems und Injektion des Treibmittels und einem Einschneckenextruder zur weiteren Homogenisierung des Polymerschmelze-Treibmittel Gemisches verwendet. Mittels einer Hochdruckpumpe wurde kontinuierlich 7 Gew.% gekühltes n-Pentan zu dosiert, bei einem Polymerdurchsatz von 8 kg/h. Angeschlossen an diese Tandemextrusionsanlage war eine Unterwassergranulierung ausgestattet mit einer Lochplatte (Lochdurchmesser 0,8 mm). Die Wassertemperatur betrug 60 °C. Ein rotierendes Messer schnitt Partikel mit einer Masse von ca. 1 mg (Durchmesser 1 mm). Durch das Aufbringen eines Wassergegendruckes von 10 bar konnte ein Aufschäumen der Partikel verhindert werden. Der generelle Aufbau ist im Stand der Technik beschrieben (s. Abbildung 2.15). Es wurden insgesamt vier verschiedene Blendverhältnisse als expandierbare PLA/PBS Partikel hergestellt: PLA/PBS_{100/0}; PLA/PBS_{90/10}; PLA/PBS_{80/20} und PLA/PBS_{70/30}.

Zum Zeitpunkt der Herstellung der PLA/PBS Partikel war es an der am Lehrstuhl befindlichen Anlage nicht möglich mit Pentan beladene Partikel herzustellen. Dies lag einerseits an der Unterwassergranulierung, welche einen Druck von 10 bar nicht stabil halten konnte, sowie andererseits an fehlenden Sicherheitsvorkehrungen hinsichtlich der Explosionsfähigkeit eines Pentan/Luft-Gemisches. Aus diesem Grund wurden die Versuche bei einem externen Partner durchgeführt. Die Verarbeitungsparameter wurden anschließend zur Herstellung der PLA/LDPE Partikel übernommen und können dort entnommen werden (s. Kapitel 5.2.2 Expandierbare PLA/LDPE Partikel).

Die expandierbaren Partikel wurden sowohl im Labor als auch im größeren Maßstab vorgeschäumt. Im Labor wurden die Partikel in einem engmaschigen Sieb mittels heißen Wasserdampfs expandiert. So konnte die Vorschäumzeit definiert zwischen 1 und 20 s variiert werden. Für den späteren Formteilprozess wurde jeweils eine größere Menge an Partikeln auf einem Dampfvorschäumer (X-Line 3, Kurtz GmbH, s. Abbildung 2.16) im diskontinuierlichen Prozess vorgeschäumt. Jeweils 1 kg expandierbare Partikel wurden bei einem Dampfdruck von

1300 mbar (ca. 107 °C) für 4 s vorgeschäumt und anschließend auf einem Luftschüttelbett stabilisiert. Nach 24 h besaßen alle Partikel vergleichbare Eigenschaften: eine Schüttdichte von 25 g/l und einen Restgehalt an flüchtigen Stoffen von ca. 3 Gew.%.

Die für 24 h bei Raumtemperatur ausgelagerten Partikel wurden anschließend zu Formteilen einer Größe von 20 x 30 cm und einer Dicke von 24 mm verarbeitet. Zum Einsatz kam ein Heißdampf Formteilautomat (TransTec 72/52 PP, Teubert Maschinenbau GmbH). Durch Anpassung der Verarbeitungsparameter wurde versucht von jeder Blendzusammensetzung eine geringe (mit – gekennzeichnet) und eine hohe Verschweißgüte (mit + gekennzeichnet) zu erzielen. Eine geringe Verschweißgüte zeichnet sich zum Beispiel durch das Lösen einzelner Partikel aus dem Formteil bereits bei geringer Krafteinwirkungen aus. Die Darstellung beider Verschweißgüten war nur für die Partikel PLA/PBS_{70/30} & 80/20 möglich. Die Verarbeitungsparameter für alle relevanten Formteile sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

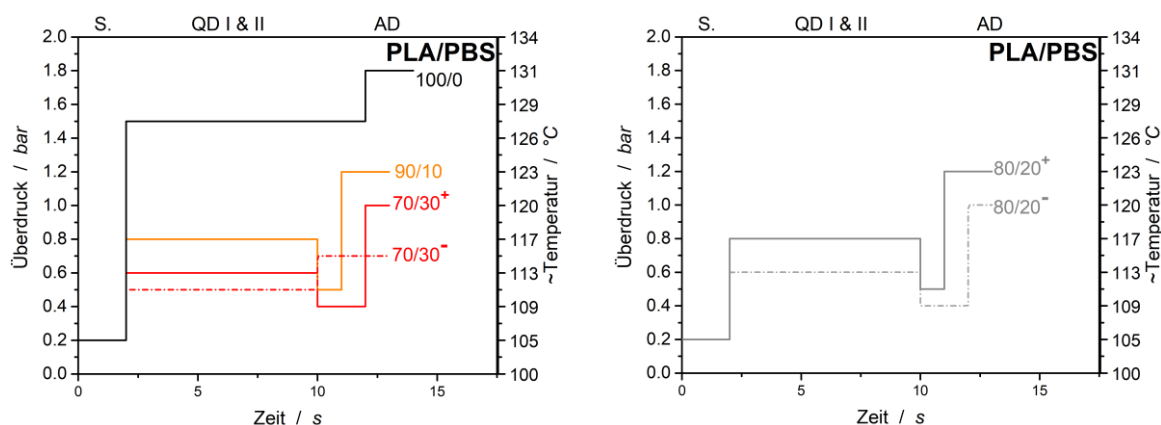


Abbildung 5.2: Dampfdruckprofile der unterschiedlichen Blendsysteme mit resultierender Verschweißgüte (hoch + und gering -). Spülen der Form (S), Querdampf (QD) und Autoklavdampf (AD).

5.2.2 Expandierbare PLA/LDPE Partikel

Bei der Herstellung der expandierbaren PLA/LDPE Partikel wurden zwei unterschiedliche Verfahren gewählt. Um Anfangs möglichst alle zur Verfügung stehenden LDPE Typen in unterschiedlichen Blendzusammensetzungen zu untersuchen, wurde die schnelle und einfache Methode der CO₂ Gasbeladung im Autoklaven mit anschließendem Schäumen im Glycerinbad gewählt. Auf diese Weise konnte die Versuchsmatrix für die späteren Versuche mit Pentan im Labormaßstab von sieben auf vier Blends reduziert werden.

CO₂ als Treibmittel

Die im Schmelzecompondiervorgang hergestellten PLA/LDPE Blends (s. Tabelle 5.1) wurden in einem Autoklav (Laborautoklav HR-700, Berghof) mit gasförmigen CO₂ bei einem

Druck von 50 bar beladen. Die Absorptionszeit wurde zwischen 5 und 140 min variiert. Zur Bestimmung des Treibmittelgehaltes wurden die Proben vor der Beladung gewogen und nach bestimmten Zeitabschnitten erneut das Gewicht mittels einer digitalen Waage (MX5, Mettler-Toledo GmbH) bestimmt.

Zum Schäumen wurde das diskontinuierliche Batchschäumverfahren in einem Glycerinbad (Umwälzthermostat, Julabo GmbH) verwendet. Dieses Verfahren gewährleistet eine sehr präzise Einstellung der Schäumparameter (Schäumzeit und Schäumtemperatur) und eine hohe Reproduzierbarkeit. Die beladenen Proben wurden dabei für 5 s bei 115 °C geschäumt. Nach dem Schäumen wurden die Proben direkt in einem Wasserband gekühlt (stabilisiert) und das Glycerin erst in Seifenwasser und anschließend in destilliertem Wasser abgewaschen.

Nachdem die Proben 24 h an Luft getrocknet waren, wurden diese im Labormaßstab in einer eckigen, offenen Metallform mit Abmessungen von 2 x 2 x 1 cm im Glycerinbad bei 115 °C für 45 s zu einem Formteil verarbeitet.

Pentan als Treibmittel

Die mit Pentan beladenen PLA/LDPE Partikel wurden auf vergleichbare Weise wie die PLA/PBS Partikel hergestellt, jedoch war es diesmal möglich die Anlage des Lehrstuhls zu verwenden. Es wurde ein Doppelschneckenextruder (ZK 25 P, Collin Lab & Pilot Solutions GmbH) mit einer Zylinderlänge von 42D und ein Einschneckenextruder (E 45 M, Collin Lab & Pilot Solutions GmbH) mit einer Zylinderlänge von 30D verwendet. Die Unterwassergranulierung (MPU, Gala Kunststoff- und Kautschukmaschinen GmbH), ausgestattet mit einer Lochplatte mit einer Bohrung (Durchmesser 2,4 mm), wurde bei einem Wasserdruck von 10 bar betrieben. Die erhaltenen Partikel hatten eine Masse von ca. 8 mg. Die Temperaturen der einzelnen Zonen sowohl für den Extruder als auch für die UWG können dem Anhang entnommen werden (s. Tabelle 9.1). Mittels einer Hochdruckpumpe (Azura, Knauer Wissenschaftliche Geräte GmbH) wurden 7 Gew.% gekühltes n-Pentan, bei einem Polymerdurchsatz von 8 kg/h in den Doppelschneckenextruder initiiert. Es wurden insgesamt vier verschiedene Blendverhältnissen als expandierbare PLA/LDPE Partikel hergestellt: PLA/LDPE_{100/0}; PLA/1800H_{90/10}; PLA/1800H_{70/30} und PLA/1800U_{70/30}. Als Referenzmaterial wurden zusätzlich PLA/PBS_{70/30} Partikel hergestellt.

Zur Schaumherstellung wurde ebenfalls das Glycerinbad verwendet (s. o.). Die hergestellten Partikel wurden dabei für 10 s bei 115 °C geschäumt und anschließend gewaschen. Nach dem

Trocknen wurden die geschäumten Partikel im Glycerinbad bei 115 °C für 45 s in einer runden, offenen Metallform mit einem Durchmesser von 5 cm zu Formteilen verarbeitet.

5.3 Charakterisierungsmethoden

5.3.1 Hansen Löslichkeitsparameter

Zur Bestimmung der Wechselwirkungsparametern der Polyester wurden mittels Löslichkeitsexperimenten die Hansen Löslichkeitsparameter bestimmt. Dazu wurden 0,2 g Polymer in ein Rundhalsglas eingewogen und jeweils 2 ml Lösungsmittel hinzugegeben. Alle Lösungsmittel sind im Anhang (Tabelle 9.2) zu finden. Da die meisten Lösungsmittel schnell verdampfen, wurden die Gläser mit einem Deckel verschlossen und mit Parafilm abgedichtet. Jede Probe wurde anschließend für 30 s geschüttelt. Das Schütteln wurde nach 24 h wiederholt. Die Löslichkeit des Polymers im jeweiligen Lösungsmittel wurde nach insgesamt 48 h optisch bestimmt. Dazu wurde die sechsklassige Einteilung nach Schenderlein *et al.* [154] von hoher Löslichkeit (1) bis keine Löslichkeit (6) verwendet.

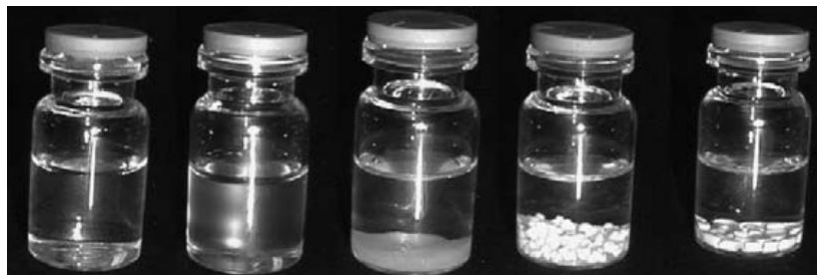


Abbildung 5.3: Optische Einschätzung der Löslichkeit in verschiedene Klassen nach Schenderlein [154]. Von links nach rechts: gute Löslichkeit (2) bis keine Löslichkeit (6).

Das Verfahren zur Berechnung des HSP von PLA und PBS wurde von Farhad Gharagheizi [155] entwickelt und ist für die Software MATLAB frei verfügbar. Der MATLAB Code umfasst drei Funktionen: HSP.m, Solvent_Database.m und QF.m (s. Tabelle 9.4). Die Ergebnisse der Lösungsexperimente werden dazu vereinfacht. Die Klassen 1 - 3 sind als gute Wechselwirkung (1), die Klassen 4 - 6 sind als schwache Wechselwirkung (0) definiert.

5.3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften der Polymere wurden dynamische Differenzkalorimetrie (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) Messungen mit einer DSC1 (Mettler-Toledo GmbH) durchgeführt. Die Messungen erfolgten an Proben von ca. 2 - 10 mg in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 200 °C mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min unter

Stickstoffatmosphäre (Flussrate 50 ml/min). Zwischen den Messungen wurde die Temperatur jeweils 3 min konstant gehalten. Die Auswertung aller Kenngrößen erfolgte mithilfe der STARE Software (Mettler-Toledo GmbH). Die Kristallinität der Proben wurden mit der Schmelzenthalpie einer 100 % kristallinen Probe $\Delta H_{m,0}$ bestimmt (s. Formel 8).

$$X_{ges} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{CC}}{H_{m,0}} \quad (8)$$

Für PLA wurde ein $\Delta H_{m,0}$ von 93 J/g [156], für PBS 110 J/g [157] und für LDPE 293 J/g [158] angenommen. Dabei wurde die während der Messung auftretende Kaltkristallisation (ΔH_{CC}) bei der Berechnung subtrahiert. Bei den Polymerblends wurden die jeweiligen Gewichtsanteile der einzelnen Blendpartner berücksichtigt.

5.3.3 Thermogravimetrische Analyse

Zur Bestimmung des Pentangehaltes wurden thermogravimetrische Analysen (TGA) durchgeführt. Die PLA/PBS Proben wurden dabei auf der TGA/SDTA 851e (Mettler-Toledo GmbH) von 25 bis 200 °C mit einer Heizrampe von 10 K/min unter Stickstofffluss (50 ml/min) gemessen. Die PLA/LDPE Partikel wurden auf einer 209 F1 Libra (Netzsch-Gerätebau GmbH) vermessen. Hier wurde das Messprogramm leicht angepasst. Erst wurde von 25 – 150 °C mit einer Heizrampe von 10 K/min gemessen und ab 150 °C eine konstante Temperatur von 150 °C für 20 min gehalten.

5.3.4 Dynamisch–Mechanische Analyse

Die Dynamisch–Mechanische thermische Analyse (DMTA) wurde sowohl für die kompakten Materialien und die Blends als auch für die Formteile eingesetzt, um die thermomechanischen Eigenschaften zu bestimmen. Für die Messung der kompakten Materialien wurde das Granulat, bei 80 °C für 4 h im Vakuumofen getrocknet und im Pressverfahren (Heißpresse PW10, P/O/Weber) mithilfe von Messingschablonen zu rechteckigen Proben mit Kantenlängen von 30 x 10 mm und einer Dicke von 2 mm gepresst. Das Granulat wurde für 2 min bei 200 °C ohne Druck in der Schablone aufgeschmolzen und anschließend für 2 min bei 200 °C und einem Druck von 50 MPa gepresst. Danach wurden die Proben in einer gekühlten Presse unter Druck (40 MPa) auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Zwischenlagerung der Proben wurde ein Exsikkator verwendet. Die Proben wurden in einer DMA von Anton Paar (MCR 702 MultiDrive, Anton Paar GmbH) von -130 °C bis 100 °C mit einer Heizrate von 2 K/min in Torsion vermessen. Das statische Vorspannungsverhältnis wurde auf 120 % und die Oszillation von

1 Hz auf 0,5 MPa eingestellt. Wichtig war die Verwendung von profilierten Spannbacken, die ein Abrutschen der Probe verhinderten [159].

Die geschäumten Formteile wurden unter Druckbelastung in einer DMA/SDTA 861e (Mettler-Toledo GmbH) von 25 bis 130 °C mit einer Heizrate von 1 K/min vermessen. Gemessen wurde mit einer konstanten Kraft von 5 N und einer Amplitude von 20 µm. Die zylindrischen Probenkörper mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 5 mm wurden aus den Formteilen mit einem Hohlbohrer geschnitten.

5.3.5 Scherrheologie

Die Proben zur Untersuchung der scherrheologischen Eigenschaften wurden analog zu den DMA Proben mittels einer Heißpresse hergestellt. Die Plättchen hatten einen Durchmesser von 25 mm und eine Dicke von 1,15 mm. Gemessen wurde an einem Rotationsrheometer (MCR702, Anton Paar GmbH) in Platte-Platte Konfiguration mit einem Spaltabstand von 1 mm. Aufgrund der etwas dickeren Probe konnte sichergestellt werden, dass der Spalt vollständig gefüllt war. Vor den eigentlichen Messungen wurde von jedem Material ein Amplitudentest gemacht, um den linear viskoelastischen Bereich zu bestimmen. Dazu wurde bei konstanter Temperatur (170 °C) und Frequenz (1 rad/s) die Probe unterschiedlich stark deformiert (0,1–100 %). Es zeigte sich, dass alle Materialien mit 3 % Deformation vermessen werden konnten. Anschließend wurde die Viskosität in Abhängigkeit der Frequenz bzw. Scherrate ermittelt. Hierfür wurde die Temperatur bei 170 °C und die Deformation bei 3 % konstant gehalten und die Frequenz im Bereich von 0,1 und 100 rad/s variiert.

5.3.6 Lichtmikroskop

Aufnahmen der Partikeloberflächen bei geringer Vergrößerung wurden mithilfe eines Lichtmikroskops aufgenommen (DM6000, Leica Microsystems CMS GmbH). Dazu wurden die Partikel mit einem Klebestreifen auf einem Objektträger befestigt.

5.3.7 Polarisationsmikroskop

Die Polarisationsmikroskopie wurde herangezogen, um das Kristallisationsverhalten der Polymere zu charakterisieren. Dazu wurde eine kleine Menge der Probe zwischen zwei Objektträgern mithilfe eines beheizbaren Probenstischs (FP82HT, Mettler-Toledo GmbH) und einer Heizrate von 10 K/min aufgeschmolzen. Während des Abkühlens mit 1 K/min wurde das Verhalten im Polarisationsmikroskop (Diaphot 300, Nikon), zwischen zwei gekreuzten Polarisationsfiltern beobachtet. Dabei sind im geschmolzenen bzw. amorphen Zustand keine Objekte zu

erkennen. Erst beim Kristallisieren der Probe sind die Polymerkristalle aufgrund der Lichtbrechung erkennbar.

5.3.8 Rasterelektronenmikroskop

Aufnahmen der Partikeloberflächen und der Zellmorphologie bei höherer Vergrößerung wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM - JSM 6510, der Firma Jeol GmbH) aufgenommen. Die Proben wurden vor der Untersuchung mit einer scharfen Rasierklinge präpariert. Alle Proben wurden automatisch mit einem Beschichtungsgerät (Cressington 108 Auto Sputter Coater, Tescan GmbH) mit einer leitenden, 13 nm Goldschicht beschichtet. Zur Auswertung der Aufnahmen wurde die Software Fiji verwendet [160].

5.3.9 Rasterkraftmikroskop

Die Experimente mit dem Rasterkraftmikroskop (engl. *Atomic Force Microscopy*, AFM) sollen Aufschluss über die Topografie der Perlen geben. Außerdem ist es möglich, die Phasenmorphologie durch dynamische Tastversuche (Tapping Mode) zu untersuchen. Die Messungen werden mit einem Dimension 3100 (Veeco Instruments, Inc.), ausgestattet mit einem Nanoscope V Controller (Bruker Corporation) im Closed-Loop-Modus, durchgeführt.

Der experimentelle Ablauf lässt sich in drei Teile gliedern: Fixierung der Probe, Messung und Auswertung. Für die Fixierung wurde ein lösemittelfreies, bei Raumtemperatur härtendes Epoxidharzsystem (DER331 (82 Gew.%) und Isophorondiamine (18 Gew.)) angerührt und auf einen Magneten, für die spätere Fixierung während der Messung, aufgebracht. Anschließend wurden die unterschiedlichen Proben (Partikel und Formteile) teilweise in das Harz eingedrückt und der Aufbau für mindestens 24 h bei Raumtemperatur, vor Staub geschützt, ausgehärtet.

Die Messung wurde nach der standardmäßigen Kalibrierung des Gerätes und des Cantilevers (OTESPA-R3, Bruker Corporation), im Tapping-Mode durchgeführt. Während der Messung wurden drei Kanäle (Topografie, Amplitude und Phasenverschiebung) parallel aufgenommen und gespeichert.

Die Auswertung der aufgezeichneten Daten wurde mit der Software Nanoscope Analysis (Bruker Corporation) durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde vor der Auswertung die Messung in zwei Richtungen begradigt (Plane fit 2nd order) und der niedrigste Wert, sowohl der Topografie als auch der Phasenverschiebung, wurde als Nullpunkt definiert.

5.3.10 Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer

Das Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) wurde genutzt, um an der Oberfläche der Partikel die Blendzusammensetzung zu analysieren. Zum Einsatz kam ein FTIR-Spektrometer (Nexus 470, Nicolet, Thermo Fischer Scientific) im Reflektionsmodus (ATR Messtechnik). Dazu wurden die expandierbaren und die expandierten Partikel auf den Kristall aufgelegt und fest eingespannt. Die Proben wurden zwischen 4000 cm^{-1} und 600 cm^{-1} mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} vermessen und spezifische Banden, nach einer Normierung der Peaks, ausgewertet. Bei allen Proben wurde mindestens eine Dreifachbestimmung an unterschiedlichen Proben durchgeführt. Das Blendverhältnis von PLA und PBS an der Oberfläche wurde dabei nach der Methode von Hirotsu *et al.* [161] bestimmt. Dazu wurden die Höhen der spezifischen Polyesterbanden von PLA (1749 cm^{-1}) und von PBS (1714 cm^{-1}) nach Formel 9 ins Verhältnis gesetzt.

$$PLA \% = \frac{\bar{\nu}_{1749}}{\bar{\nu}_{1749} + \bar{\nu}_{1714}} \quad (9)$$

Zur Bestimmung des Blendverhältnisses auf der Oberfläche der PLA/LDPE Blends wurde nur eine Abschätzung getroffen, da LDPE keine spezifische Bande besitzt. Dafür wurde die Bande bei 2850 cm^{-1} gewählt und mit der spezifischen Bande von PLA über die verschiedenen Prozessschritte verglichen.

5.3.11 Dichtebestimmung

Die Dichte der geschäumten Probenkörper wurde mittels zwei unterschiedlicher Varianten bestimmt. Während dem Vorschäumen wurden die Partikel anhand der Schüttdichte charakterisiert. Dazu wurde ein 1 Liter fassender Messbecher lose mit geschäumten Partikeln gefüllt und anschließend gewogen. Diese Dichte wird im weiteren Verlauf als Schüttdichte bezeichnet.

Im Labor fand die Bestimmung der geschäumten Probenkörper mittels Auftriebsmethode nach ISO 1183 statt. Die Masse der Probenkörper wurde an Luft (m_{Luft}) und der Auftrieb in Wasser (m_{Wasser}) gemessen. Durch die Messung der Temperatur des Wassers wurde dessen Dichte (ρ_{Wasser}) bestimmt und in alle Messwerte in Formel 10 eingesetzt. Die Partikel wurden in ihrem Schäumzustand vermessen und keine Deckschichten vor dem Messen entfernt, wohingegen die Formteile zugeschnitten und ohne Haut vermessen wurden.

$$\rho_{Probe} = \frac{m_{Luft}}{m_{Luft} - m_{Wasser}} * \rho_{Wasser} \quad (10)$$

5.3.12 Dreipunktbiegung

Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften wurde der Dreipunktbiegeversuch nach ISO 1209-1:2006 gewählt. Die Formteile wurden mit einer Tischkreissäge (Diadisc 6200, Mutronic Präzisionsgerätebau GmbH & Co.KG) zu gehäuteten Probenkörpern mit den Kantenlängen 120 x 25 mm und einer Dicke von 20 mm zugeschnitten.

Die Messung wurde auf einer Universaltestmaschine (Z050, ZwickRoell GmbH & Co. KG) mit einer Auflagefläche von 100 mm durchgeführt. Nachdem die Vorkraft von 0,5 N erreicht wurde, startete die Messung mit einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min. Während der Messung wurden sowohl die Spannung als auch die Dehnung aufgezeichnet und nach der Messung der Biegemodul berechnet. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen, wurde pro Formteil eine Mehrfachbestimmung durchgeführt.

6 Ergebnisse und Diskussion

Den Ausführungen in Kapitel 3 folgend, werden zunächst die kompakten Materialien PLA und PBS sowie deren Wechselwirkungen im Blend betrachtet. Darauf aufbauend werden die expandierbaren Partikel analysiert und Veränderungen während der einzelnen Prozessschritte der Verarbeitung (Schäumen und Formgebung) beschrieben. Am Ende von Kapitel 6.1 werden die Formteile mechanisch charakterisiert und die gefundenen Zusammenhänge zwischen dem Blendverhältnis, der Schäumbarkeit und der Diffusionsverschweißbarkeit ausgearbeitet. Die Übertragbarkeit der Beziehungen auf ein weiteres Blendsystem, basierend auf PLA und LDPE, werden in Kapitel 6.2 evaluiert. Hierbei werden ebenfalls die unterschiedlichen Prozessschritte vom Blend bis zur Formgebung beschrieben und analysiert.

Die Probenbezeichnungen der unverarbeiteten Polymere PLA, PBS und LDPE werden in dieser Arbeit ohne weitere Zusätze verwendet. Bei bereits verarbeiteten Proben wie den Blends oder den expandierbaren Partikeln wird zusätzlich das Blendverhältnis angegeben. Die Bezeichnung PLA/PBS_{90/10} beschreibt ein Blendverhältnis von 90 Gew.% PLA und 10 Gew.% PBS. Zur einheitlichen Probenbezeichnung werden die verarbeiteten PLA Proben als PLA/PBS_{100/0} bzw. die PBS Proben als PLA/PBS_{0/100} gekennzeichnet.

6.1 Partikelschäume auf Basis von PLA und PBS

6.1.1 Grundcharakterisierung der Polymere

Zu Beginn werden die beiden Polymere PLA und PBS hinsichtlich ihres thermischen Verhaltens analysiert. Dies ermöglicht im weiteren Verlauf Materialeigenschaften und prozessbedingte Einflüsse voneinander trennen und evaluieren zu können. In Abbildung 6.1 sind DSC Messungen der beiden teilkristallinen Polymere dargestellt.

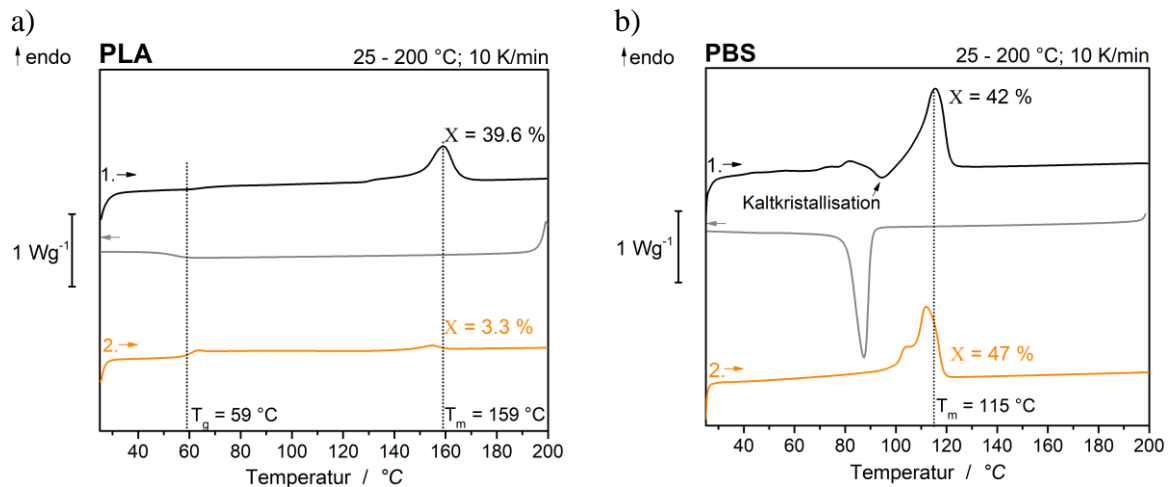


Abbildung 6.1: DSC Thermogramme von reinem a) PLA und b) PBS. Messung zwischen 25 und 200 °C mit 10 K/min. Schwarz: 1. Aufheizen, grau: Abkühlung und orange: 2. Aufheizen. X = Kristallinität.

Beide DSC Thermogramme zeigen in der ersten Aufheizkurve das typische Verhalten eines teilkristallinen Polymers. Für PLA wird eine T_g von 59 °C und eine Schmelzpeaktemperatur von 159 °C gemessen. Dabei weist PLA eine Kristallinität von ca. 40 % auf. Aufgrund der langsamen Kristallisationskinetik des PLA bleibt dieses nach dem vollständigen Aufschmelzen in einem amorphen Zustand und zeigt in der zweiten Aufheizkurve eine Kristallinität von nur 3,3 %. Dies ist auf einen D-Isomer Anteil von ca. 4,5 % [11,39,145–147] zurückzuführen, welcher die Keimbildung und das Kristallwachstum erschwert, jedoch nicht vollständig unterbindet [147]. Die T_g von PBS liegt laut Literatur bei -32 °C [162,163]. Mittels DSC kann dieser Übergang aufgrund der geringen Signalstärke aber nicht detektiert werden. Nach einer Kaltkristallisation bei ca. 90 °C beginnt der sehr breite Schmelzpeak des PBS (100 °C bis 125 °C) mit einer Schmelzpeaktemperatur von 115 °C. Die Rekristallisation beim Abkühlen findet ab ca. 95 °C mit einer hohen Kristallisationsrate statt.

Um die Rekristallisationseffekte beider Materialien näher zu untersuchen, sind in Abbildung 6.2 ausgewählte Polarisationsmikroskopaufnahmen dargestellt.

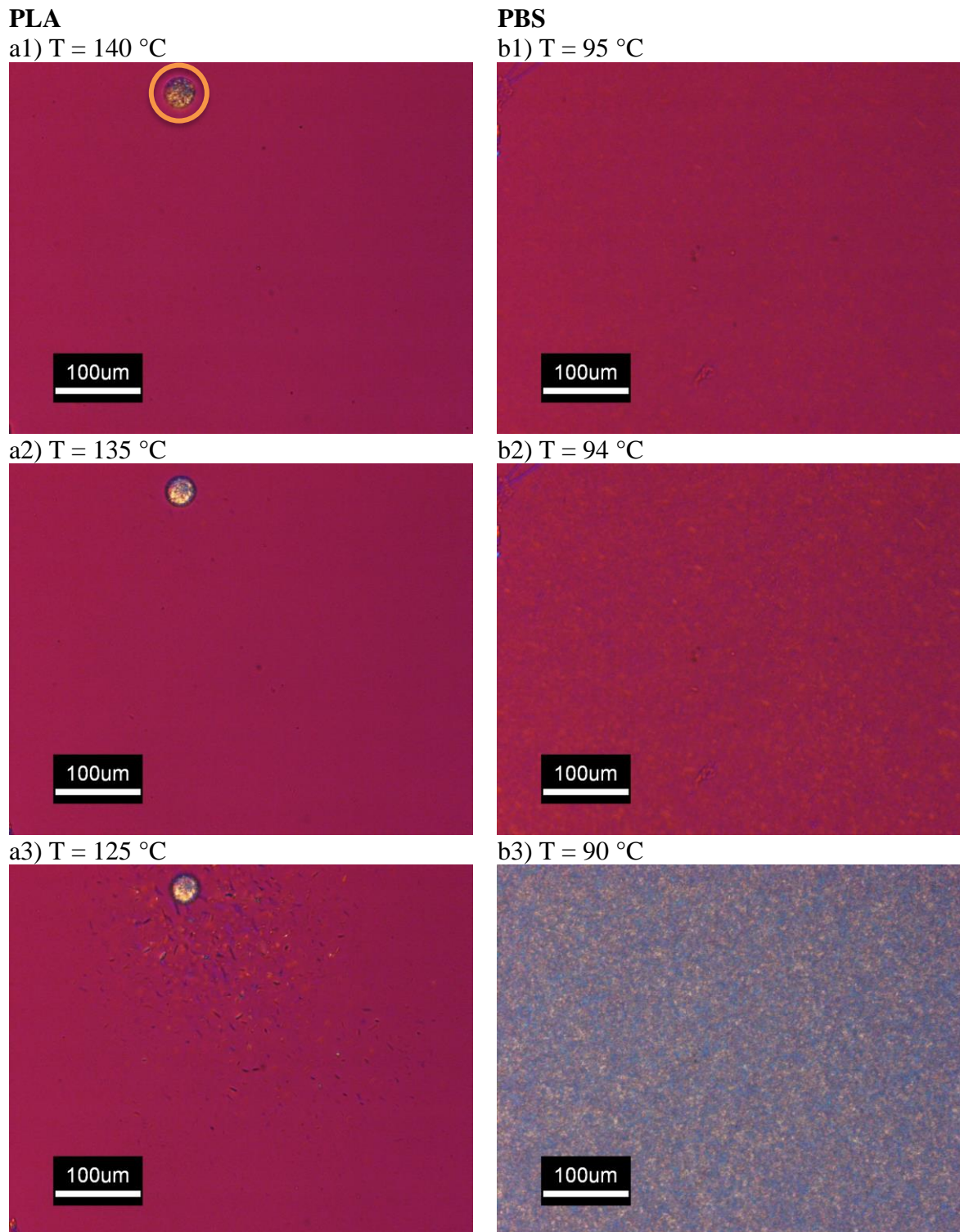


Abbildung 6.2: Polarisationsmikroskopieaufnahmen während der Abkühlung der reinen Materialien. PLA bei (a1) 140 °C, (a2) 135 °C und (a3) 125 °C und PBS bei (b1) 95 °C, (b2) 94 °C und (b3) 90 °C.

Insgesamt bestätigen die Polarisationsaufnahmen das bereits durch die DSC Messungen beschriebene thermische Verhalten der beiden Polymere. Sobald das PLA vollständig geschmolzen ist, führt selbst eine geringe Abkühlrate von 1 K/min nicht zur Kristallisation des PLA. Auch Fremdkörper, in diesem Fall ein Staubkorn (Abbildung 6.2 a1, orangene Markierung),

haben nur eine sehr geringe nukleierende Wirkung. Dies erklärt auch das Auftreten eines schwach ausgebildeten Schmelzpeaks und einer damit verbundenen niedrigen Kristallinität von ca. 3,3 %. Während der Abkühlung bilden sich nur vereinzelt und über einen breiten Temperaturbereich Kristalle aus, welche trotz der hohen Sensitivität der DSC nicht detektiert werden. Beim Aufheizen schmelzen alle Kristalle bei der gleichen Temperatur. Eine längere isotherme Wärmebehandlung zwischen der T_g und der Schmelztemperatur, beispielsweise beim Trocknen laut Datenblatt bei 75 °C [149], führt zur Kristallisation des Polymers. Unterhalb der T_g ist der amorphe Zustand stabil.

Die Kristallisation des PBS findet dagegen sehr schnell statt. Bei ca. 95 °C beginnt die Keimbildung und das Polymer kristallisiert innerhalb von 30 s (entspricht 0,5 K) vollständig.

6.1.2 Charakterisierung der Polymerblends

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird PBS als Blendpartner in PLA verwendet. Wie bereits im Stand der Technik (Kapitel 2.1.2 Blendsysteme auf Basis von PLA), handelt es sich bei dem verwendeten PLA/PBS Blend um einen nicht mischbaren Blend. Da es sich bei beiden Polymeren um Polyester handelt, sind Wechselwirkungen zwischen den beiden Polymeren, wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen an den Grenzflächen, nicht auszuschließen. Zur Bestimmung der Wechselwirkungen beider Polymere wird der Hansen Löslichkeitsparameter gewählt. Aufgrund in der Literatur fehlender HSP Werte für PBS ist eine einfache Berechnung der Wechselwirkungen nicht möglich und die Werte müssen durch Lösemitteltests bestimmt werden [164]. Die Ergebnisse der Lösemitteluntersuchungen beider Polymere sind im Anhang (s. Tabelle 9.3) aufgeführt. Zur Validierung der Bestimmungsmethode nach Farhad Gharagheizi [155] werden zwei Ansätze verfolgt. Einerseits wird nach der gleichen Methode PLA getestet und mit Literaturwerten verglichen, andererseits werden die erzielten Werte von PBS anhand einer mathematischen Korrelation bekannter HSP Werte geprüft. Diese Prüfung wird von Steven Abbot [165] mittels der Software HSPiP (engl. *Hansen Solubility Parameters in Practice*) durchgeführt und repräsentiert theoretische Werte [164].

Die HSP Werte für PLA und der Vergleich mit Literaturwerten sind in Tabelle 6.1 zu finden.

Tabelle 6.1: Berechnete HSP Werte von PLA im Vergleich mit der Literatur. Literaturwerte aus [154,166].

HSP ($MPa^{1/2}$)	Berechnete Werte	Nach Abbott	Nach Schenderlein
δ_D	15,4	18,6	17,4
δ_P	3,5	9,9	7,6
δ_H	7,5	6,0	10,5
δ	17,3	19,8	21,7

Der Vergleich zu Literaturwerten von Schenderlein *et al.* [154] und Steven Abbott [166] zeigt, dass die Methode nach Gharagheizi [155] vergleichbare Werte liefert und sich generell dazu eignet HSP Werte zu bestimmen. Die hier feststellbaren Unterschiede, gerade im polaren Anteil δ_P , könnten beispielsweise auf unterschiedliche PLA Typen und damit verbundenen unterschiedlichen D-Anteile und Molekulargewichte zurückgeführt werden [39,147].

Tabelle 6.2 zeigt die nach gleicher Methode bestimmten HSP Werte für PBS, sowie den mathematisch bestimmten theoretischen Wert.

Tabelle 6.2: Experimentell bestimmte HSP Werte von PBS und Vergleich mit theoretischen [164].

HSP ($MPa^{1/2}$)	Experimentell bestimmte Werte	Theoretische Werte nach HSPiP
δ_D	15,0	17,4
δ_P	7,6	9,1
δ_H	6,3	7,3
δ	17,6	20,9

Auch hier zeigt sich, dass die Werte vergleichbar und die experimentell bestimmten HSP Werte des PBS plausibel sind.

Anhand der Ergebnisse der Löslichkeitstests (Anhang, Tabelle 9.3) und der HSP Werte können der Kugelradius R_0 , in dem sich alle guten Lösungsmittel befinden, und der Abstand zwischen beiden Polymeren R_a (Formel 4) berechnet werden. Hieraus lässt sich durch Verwendung von Formel 5 der RED Wert bestimmen.

Tabelle 6.3: Kugelradius R_0 , Abstand zwischen PLA und PBS R_a und RED Wert.

	PLA	PBS
R_0	7,3	8,1
R_a	4,2	
RED	0,58	

Der RED Wert von 0,58 zeigt, dass beide Polymere nicht mischbar sind, aber eine Affinität zueinander besitzen [29]. Die Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen und Dipol/Dipol Wechselwirkungen) können im weiteren Verlauf der Arbeit einen wichtigen Einfluss haben. Einerseits könnten beide Polymere unabhängig voneinander aufschäumen, ohne hohe

Eigenspannungen zu erzeugen, und andererseits könnten die Polymere beim Diffusionsverschweißen miteinander interagieren. Dies könnten beispielsweise oberflächliche Wechselwirkungen sein, die zwar Partikel im Verbund zusammenhalten, aber zu keiner Formteilstabilität führen.

Die Affinität beider Polymere bei einem nicht mischbaren Blend kann auch bei der thermischen Charakterisierung festgestellt werden. In Abbildung 6.3 sind DSC Thermogramme des Polymerblends bei unterschiedlichen Blendverhältnissen dargestellt.

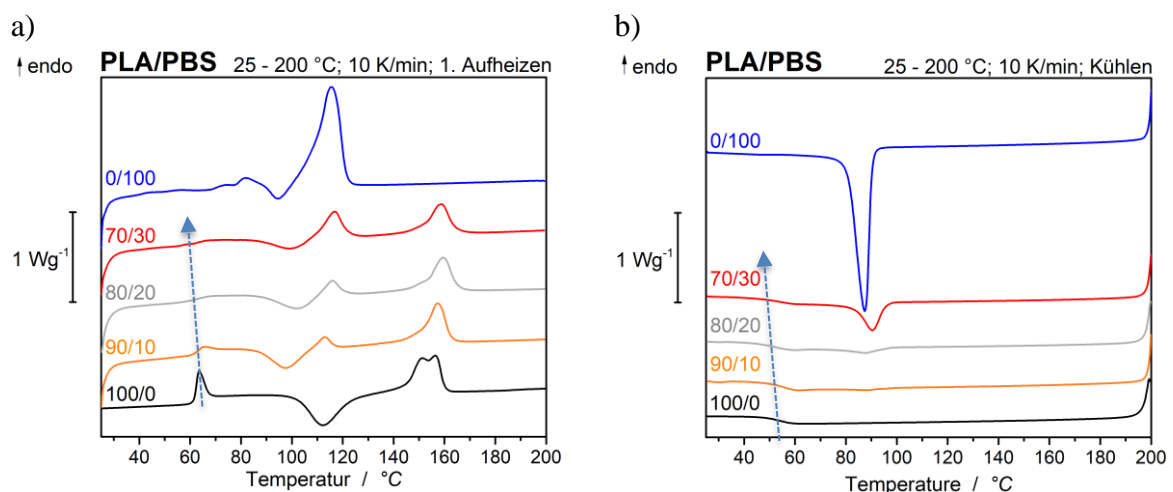


Abbildung 6.3: DSC Thermogramme der PLA/PBS Polymerblends in drei unterschiedlichen Zusammensetzungen (90/10, 80/20 und 70/30) im Vergleich zu den reinen Materialien PLA (schwarz) und PBS (blau). a) Aufheizen und b) Abkühlen.

Die Polymerblends zeigen mit steigendem PBS Gehalt eine Verschiebung der T_g des PLA zu niedrigeren Temperaturen (Δ ca. 5 K). Dies ist sowohl in der Aufheiz-, als auch in der Kühlkurve zu erkennen und deutet auf die beschriebenen Wechselwirkungen zwischen den Polymeren hin.

Aufgrund der Kaltkristallisation des PBS bei ca. 85 °C verschiebt sich auch die Kaltkristallisation des PLA zu geringen Temperaturen. Andere Gruppen beobachteten neben der typischen Kaltkristallisation von PLA bei 100 °C [167,168] ebenfalls eine Verschiebung aufgrund eines Blendpartners. Lee und Lee [169] zeigten dies für einen PLA/PBSA Blend und schlossen auf eine Weichmacherwirkung des PBSA. Die ausgeprägte Kaltkristallisation des PLA führt zur Ausbildung eines Schmelzpeaks mit zwei Maxima. Diese Art des Doppelpeaks ist ein typisches Verhalten von Polyestern, wie Polyethylterephthalat (PET) [170] und PLA [171], und auf unterschiedliche perfekte Kristallstrukturen zurückzuführen. In Abbildung 6.3 b ist zu erkennen, dass das PLA, trotz Zugabe von PBS, beim Abkühlen nicht kristallisiert und nach der Verarbeitung weiterhin nahezu amorph vorliegt. Auch Polarisationsaufnahmen mit dem

Lichtmikroskop (s. Anhang, Abbildung 9.1) zeigen lediglich die Kristallisation des PBS. Beim Vergleich der Kristallinitäten des PLA/PBS_{0/100} mit dem PLA/PBS_{70/30} Blend und unter Berücksichtigung des Mischungsverhältnisses lassen sich nur geringe Unterschiede in der Kristallinität der einzelnen Phasen feststellen.

Zur genaueren Analyse der T_g Verschiebung sind in Abbildung 6.4 die Ergebnisse der DMA dargestellt. Diese Methode gilt als sehr sensitive Methode zur Bestimmung der T_g [172].

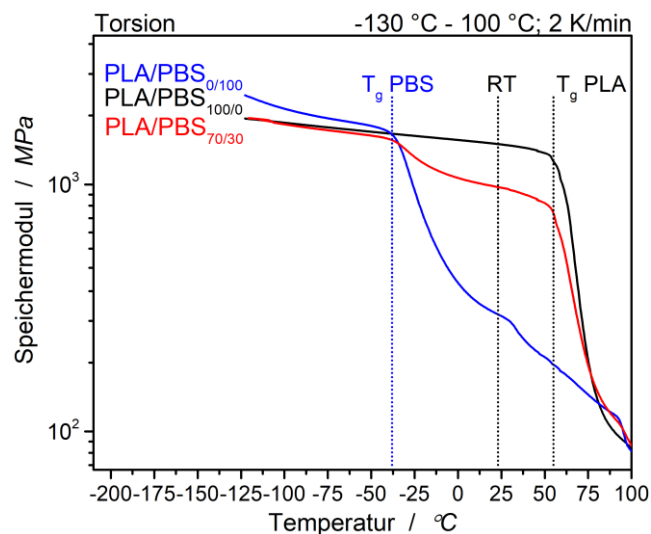


Abbildung 6.4: DMA Messungen von PLA/PBS_{100/0}, PLA/PBS_{0/100} und PLA/PBS_{70/30}. Gemessen in Torsion mit einer Aufheizrate von 2 K/min.

Der Verlauf des Speichermoduls des PLA/PBS_{70/30} Polymerblends zeigt eindeutig zwei von einander getrennte T_g auf. Diese liegen bei ca. -38 °C (PBS) und bei ca. 55 °C vom PLA. Im direkten Vergleich zu den nicht geblendeten Proben ist eine leichte Verschiebung zu erkennen. Dabei wird die T_g des PBS zu höheren und die T_g des PLA zu geringeren Temperaturen verschoben. Die DMA Messung bestätigt somit die durchgeführten DSC Messungen und die zuvor berechnete und die gemessene Affinität der beiden Polymere ist zusätzlich erwiesen. Die im späteren Verlauf der Arbeit genutzten Blendzusammensetzungen sollten sich aufgrund der T_g oberhalb von RT zu expandierbaren Partikeln verarbeiten lassen.

6.1.3 Einfluss der Blendzusammensetzung auf das Schäumen

6.1.3.1 Charakterisierung der expandierbaren PLA/PBS Partikel (n-Pentan)

Im weiteren Verlauf werden die mit Pentan als Treibmittel beladenen Partikel untersucht und anschließend geschäumt. Um den Einfluss des PLA/PBS Blendverhältnisses zu evaluieren, werden neben dem nicht geblendeten PLA (PLA/PBS_{100/0}) drei unterschiedliche Zusammensetzungen von PLA und PBS (90/10, 80/20 und 70/30) betrachtet. Alle expandierbaren Partikel

werden bei gleichen Bedingungen mit gleichen Prozessparametern hergestellt. Lediglich der Anteil an PBS unterscheidet die expandierbaren Partikel.

Zu Beginn der Untersuchung werden die thermischen Eigenschaften der Partikel mittels DSC bestimmt. Die DSC Thermogramme der ersten Aufheizkurven sind in Abbildung 6.5 zu finden. Da aufgrund der DSC Messung die Partikel thermisch verändert werden (Kristallisation und Aufschäumen), wird folgend lediglich die erste Aufheizkurve ausgewertet. Auf die Darstellung der PLA/PBS_{80/20} Partikel wird im weiteren Verlauf aufgrund der Übersichtlichkeit und den übereinstimmenden Ergebnissen mit den anderen Blendverhältnissen verzichtet.

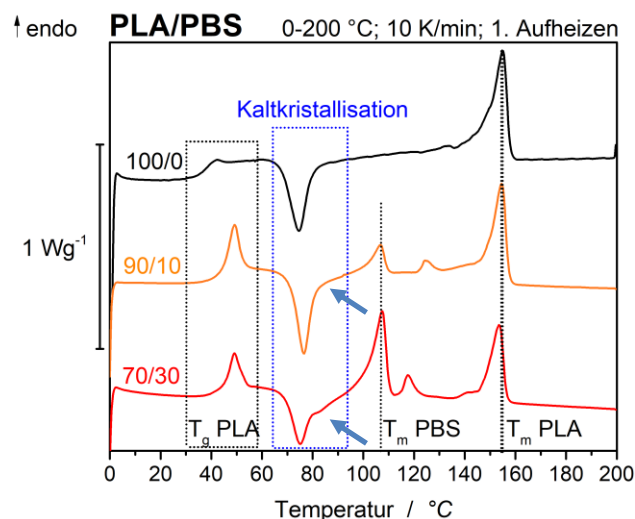


Abbildung 6.5: DSC Thermogramme: Erste Aufheizkurven der expandierbaren PLA/PBS Partikel (n-Pentan) in einem Blendverhältnis von 100/0, 90/10 und 70/30.

Im Vergleich zum reinen Material ist die T_g des PLA/PBS_{100/0} um ca. 10 K auf 41 °C verschoben. Dies kann auf den weichmachenden Effekt des Treibmittels (Pentan) zurückgeführt werden. Auffällig sind bei allen expandierbaren Partikeln die ausgeprägten Glasübergangsstufen, sowie die Kalkristallisationspeaks, welche auf Relaxationsvorgänge und somit einen hohen amorphen Anteil schließen lassen. Die Kristallinität der PLA/PBS_{100/0} beträgt insgesamt nur 3 %. Bei den anderen expandierbaren Partikeln lässt sich die (Gesamt-) Kristallinität nicht bestimmen, da sich mehrere Vorgänge überlagern. Neben der Kalkristallisation des PLA (ca. 75 °C) findet ab ca. 80 °C eine Kalkristallisation des PBS statt (Pfeile). Dies lässt sich besonders gut an den PLA/PBS_{70/30} Partikeln durch eine ausgeprägte Schulter des endothermen Peaks erkennen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass aufgrund der schnellen Rekristallisation bei Abkühlen aus der Schmelze sowie einer T_g des PBS unterhalb RT (s. Abbildung 6.1 & Abbildung 6.4) dieses in allen Partikeln teilkristallin vorliegt und die Gesamtkristallinität mit steigendem PBS Anteil leicht zunimmt. Unter Berücksichtigung der bekannten gemessenen

Kristallinitäten von 3,3 % für PLA und 30 % von PBS und der jeweiligen Gewichtsanteile im Blend lässt sich die Gesamtkristallinität der Partikel berechnen:

Tabelle 6.4: Theoretische Gesamtkristallinität der expandierbaren Partikel

PLA/PBS	Gesamtkristallinität / %
100/0	3,3
90/10	6,0
70/30	11,3

Diese leicht veränderte Kristallinität der Partikel könnte sich auf die Lagerstabilität der Partikel und der damit vorhandenen Menge an Pentan im Partikel auswirken (s. u.).

Nach der Kaltkristallisation findet ab ca. 100 °C der Schmelzvorgang des PBS und ab 150 °C der des PLA statt. Neben dem PBS Peak bei 110 °C ist noch ein weiterer Peak bei ca. 120 °C (PLA/PBS_{70/30}) und bei 130 °C (PLA/PBS_{90/10}) zu erkennen. Der Ursprung des Peaks kann nicht eindeutig identifiziert werden. Es könnte sein, dass sich durch die gleichzeitig stattfindende Kaltkristallisation des PLA und PBS, sehr gering orientierte PLA Kristalle mit einer niedrigen Schmelztemperatur bilden [10]. Für den weiteren Verlauf der Arbeit ist dies jedoch nicht weiter relevant.

Um die Auswirkungen der Kristallinität auf den Pentangehalt zu untersuchen, werden TGA Messungen durchgeführt:

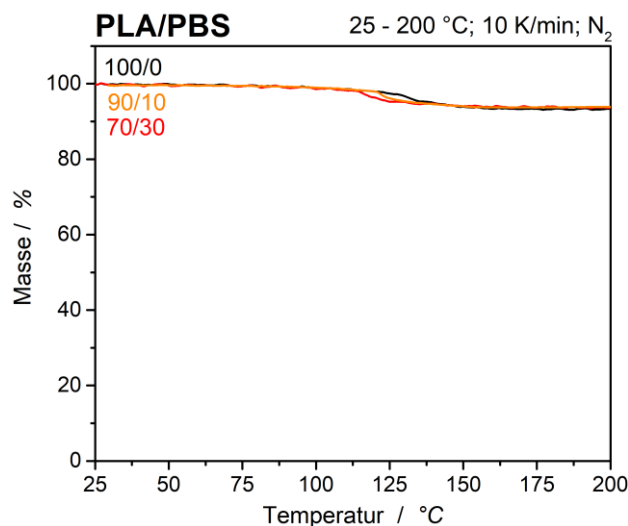


Abbildung 6.6: TGA Messungen zwischen 25 und 200 °C zur Bestimmung des Pentangehaltes der expandierbaren PLA/PBS Partikel mit einem Blendverhältnis von 100/0 und 70/30.

Die PLA/PBS_{100/0} Partikel weisen einen Pentangehalt von 7 % auf. Durch die Zugabe von 10 % PBS verringert sich der Pentangehalt auf 6,7 % und mit 30 % PBS auf 6,5 %. Dies kann auf die erhöhte Gesamtkristallinität zurückgeführt werden. Jedoch weisen lineare PLA Typen mit

einem D-Anteil zwischen 4 und 5 % und einer Kristallinität von ca. 30 % bereits eine n-Pentan Löslichkeit von 7 % auf [148,173]. Die Löslichkeit sollte in den amorphen Partikeln größer sein und dementsprechend sollte sich die erhöhte Gesamtkristallinität nicht auf den Pentangehalt auswirken. Wahrscheinlicher ist eine direkte Auswirkung der T_g Verschiebung auf den Pentangehalt. Wie in Abbildung 6.3 bereits beschrieben, verschiebt sich der T_g mit steigendem PBS Anteil zu geringeren Temperaturen. Die Speicherfähigkeit von Pentan und somit auch die Expandierbarkeit der Partikel scheinen voneinander abhängig zu sein. Je weiter der T_g von der Lagertemperatur entfernt ist, desto besser (mehr bzw. auch länger) können die Partikel das Pentan speichern. Diese Beobachtung passt sehr gut in die Reihe der Partikelschäume. EPS speichert das Treibmittel sehr lange, wohingegen ein EPP (T_g bei 0 °C) nur als expandierter Partikel hergestellt werden kann.

In Abbildung 6.6 ist ebenfalls auffällig, dass die bei niedrigen Temperaturen stattfindende Abgabe des Treibmittels aufgrund des PBS. Im Vergleich zur PLA/PBS_{100/0} Probe, verliert die Probe mit 30 % PBS bereits bei 110 °C das gesamte Pentan. Dies könnte auf zwei Effekte zurückzuführen sein: einerseits kann das Pentan schneller durch das PBS diffundieren, da die kristallinen Strukturen des PBS aufschmelzen und andererseits kann das Pentan im bei der für diesen Versuch gewählten Heizrate (100 °C in 10 min) kristallisierenden PLA nicht mehr gespeichert werden (s. Abbildung 2.13).

Zusammenfassung thermische Eigenschaften

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch die langsame Kristallisation des PLA in Kombination mit dem schnellen Abkühlen der Schmelze in der Unterwassergranulierung weitestgehend amorphe Partikel vorliegen. Die geringe Menge an teilkristallinem PBS wirkt sich nur gering auf die Gesamtkristallinität der Partikel aus. Dies in Kombination mit dem T_g des PLA oberhalb der Lagertemperatur führt dazu, dass die expandierbaren Partikel, das Treibmittel über längere Zeit speichern können. Aufgrund der Molekulargröße diffundiert das Pentan nur sehr langsam aus den expandierbaren Partikeln (s. Kapitel 2.3.1 Einteilung der Partikelschäume).

Neben den thermischen Eigenschaften ist die Charakterisierung der Partikeloberflächen hilfreich, um Veränderungen über die Prozessschritte hinweg aufzuklären. In Abbildung 6.7 sind

exemplarisch REM Aufnahmen der PLA/PBS_{100/0} und PLA/PBS_{70/30} Partikeloberflächen dargestellt.

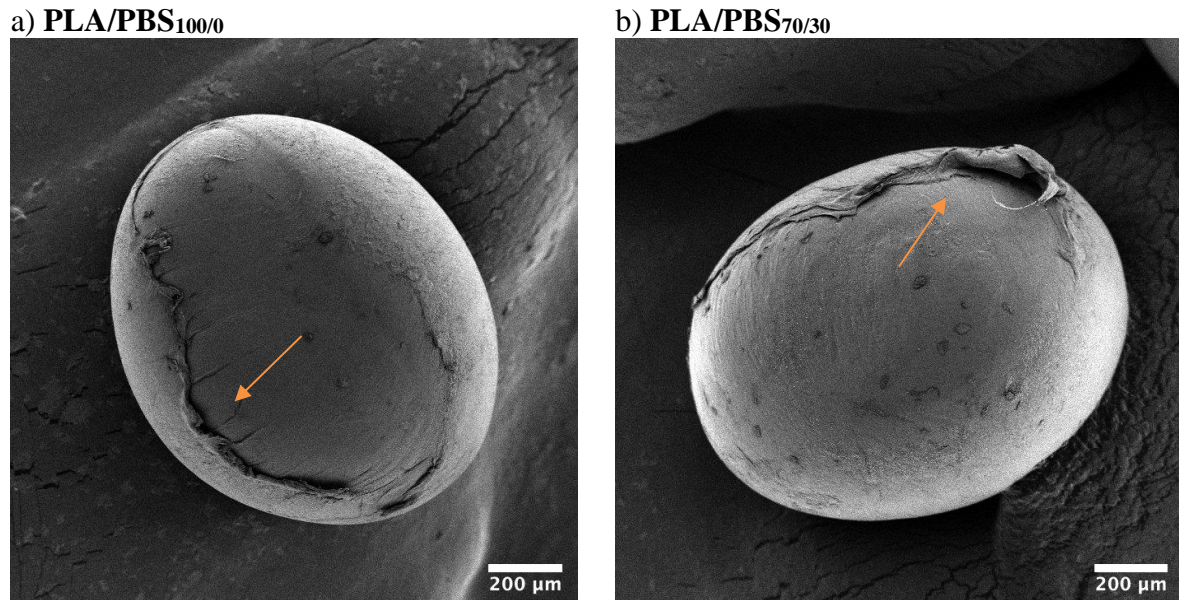


Abbildung 6.7: REM Aufnahmen der expandierbaren Partikel. a) PLA/PBS_{100/0} und b) PLA/PBS_{70/30}.

Bei beiden Partikeln ist eine relativ glatte Oberfläche mit einer Schnittkante (Pfeile) zu sehen. Die Schnittkante kann auf den verwendeten Extrusionsprozess mit UWG zurückgeführt werden. Da die gewählte Wassertemperatur der UWG (60 °C) nahe der T_g der Majoritätsphase von PLA liegt, wird die Oberfläche während des Schneidvorgangs von den Messern verformt. Eine geringe Wassertemperatur könnte die Oberfläche schneller stabilisieren, aber gleichzeitig zum Einfrieren der Düsen führen.

Eine zweiphasige Blendmorphologie (s. Abbildung 2.2), wie sie in der Literatur anhand von REM Aufnahmen beschrieben wird [44,84,174], wird nicht beobachtet. Auch weitere Vergrößerungen lassen keine Blendmorphologie erkennen. Vielmehr ist davon auszugehen, dass zumindest die oberste Partikelschicht nahezu vollständig aus PLA besteht und der Blendpartner PBS sich vermehrt im Inneren der Partikel befindet. Der Unterschied zur Literatur lässt sich in diesem Fall ebenfalls auf die verwendeten Verarbeitungsparameter zurückführen. Die im Vergleich zur T_g höher gewählte Wassertemperatur ermöglicht ein Fließen des PLA auf der Partikeloberfläche, wohingegen das PBS vollständig eingefroren vorliegt. Außerdem ist aus der Literatur bekannt, dass die Majoritätsphase bei Polymerblends sich an der Oberfläche anreichert [14]. Diese Anreicherung an der Oberfläche könnte zusätzlich die Lagerstabilität der Partikel erhöhen, da das größtenteils amorph vorliegende PLA die Diffusion des Pentans erschwert.

Zur weiteren Analyse der Blendzusammensetzung werden FTIR Messungen und AFM Messungen der für die Formgebung relevanten Partikeloberflächen aufgenommen. Die Methodik von FTIR Messungen an PLA/PBS Blends wurde bereits von Hirotsu *et al.* [161] beschrieben und eignet sich besonders zur Charakterisierung der lokalen Blendzusammensetzung. Im Reflektionsmodus beträgt die Eindringtiefe der Strahlen max. 10 μm , abhängig von der Wellenlänge [175]. Da die Absorptionsbanden der Polyestergruppe von PLA (1749 cm^{-1}) und von PBS (1714 cm^{-1}) sehr nah beieinander liegen [161,176], kann von einer vergleichbaren Eindringtiefe ausgegangen werden. Ergebnisse der FTIR Messungen sind in Abbildung 6.8 dargestellt.

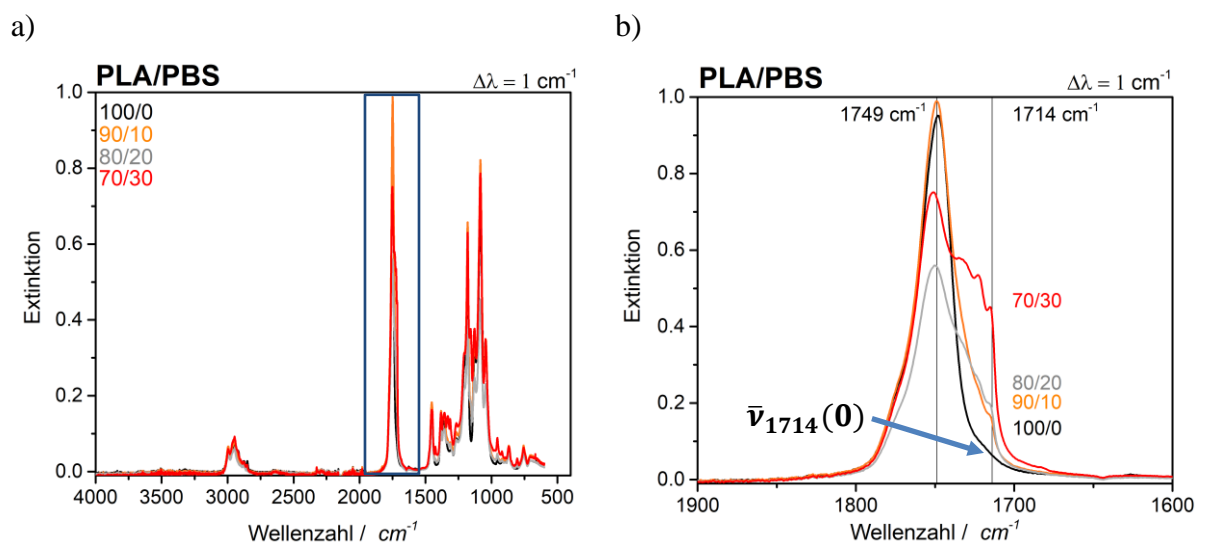


Abbildung 6.8: FTIR Spektrum der expandierbaren PLA/PBS Partikel mit unterschiedlicher Blendzusammensetzung. a) Komplettes Spektrum und (b) Vergrößerung der Polyesterbanden im Bereich von 1900 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} .

Da die expandierbaren PLA/PBS_{100/0} Partikel auch bei der spezifischen PBS Bande (1714 cm^{-1}) eine geringe Absorption zeigen, wird Formel 9 um diesen Blindwert bereinigt:

$$PLA \% = \frac{\bar{\nu}_{1749}}{\bar{\nu}_{1749} + (\bar{\nu}_{1714} - \bar{\nu}_{1714}(PLA/PBS_{100/0}))} \quad (9a)$$

Anhand von Gleichung (9a) lässt sich der PLA Anteil der Polymere nahe der Oberfläche bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst.

Tabelle 6.5: Zusammensetzung der unterschiedlichen expandierbaren Partikel bis zu 10 μm unter der Oberfläche.

PLA/PBS	PLA Anteil nahe der Partikeloberfläche / %
100/0	100
90/10	90
80/20	81
70/30	70

Die Ergebnisse stimmen mit der eingestellten Blendzusammensetzung überein und sind somit schlüssig. In Korrelation mit den bereits gezeigten REM-Aufnahmen (s. Abbildung 6.7) kann geschlussfolgert werden, dass zwar die Partikeloberfläche aus einem dünnen PLA Film besteht, aufgrund der Eindringtiefe des FTIR (ca. 10 μm) aber der Bereich nahe der Oberfläche die erwartete Blendzusammensetzung vorhanden ist. Generell eignet sich diese Methode nach der Korrektur für die Charakterisierung der Partikeloberflächen. Zudem ist sie sehr einfach durchführbar und liefert nur Informationen über die oberflächennahe Zusammensetzung.

Ebenfalls in der Veröffentlichung von Hirotsu *et al.* [161] wird die Möglichkeit der Oberflächencharakterisierung mittels AFM beschrieben. Die in dieser Veröffentlichung beschriebene Methode im nicht Kontaktmodus liefert jedoch nur Informationen über die Topografie der Probe, welche bereits anhand der REM Aufnahmen festgestellt werden kann. Aus diesem Grund wird folgend der dynamische Kontaktmodus (*tapping mode*) verwendet. Dieser liefert neben der Topografie auch Informationen über die Blendmorphologie [177]. Entscheidend hier ist unter anderem ein unterschiedliches E-Modul beider Blendpartner. Dieser Unterschied ist bei den verwendeten Polymeren gegeben (PLA: 62 MPa [149] und PBS: 33 MPa [178]).

Wie in Abbildung 6.9 zu erkennen, erwies sich die Charakterisierung der expandierbaren Partikel aufgrund der gewölbten Oberfläche und somit nur einer kleinen möglichen Messfläche als sehr schwierig. Dies äußerte sich in nicht parallellaufenden Vor- und Rückläufen des Cantilevers und damit verbundenen unscharfen Aufnahmen trotz fester Fixierung.

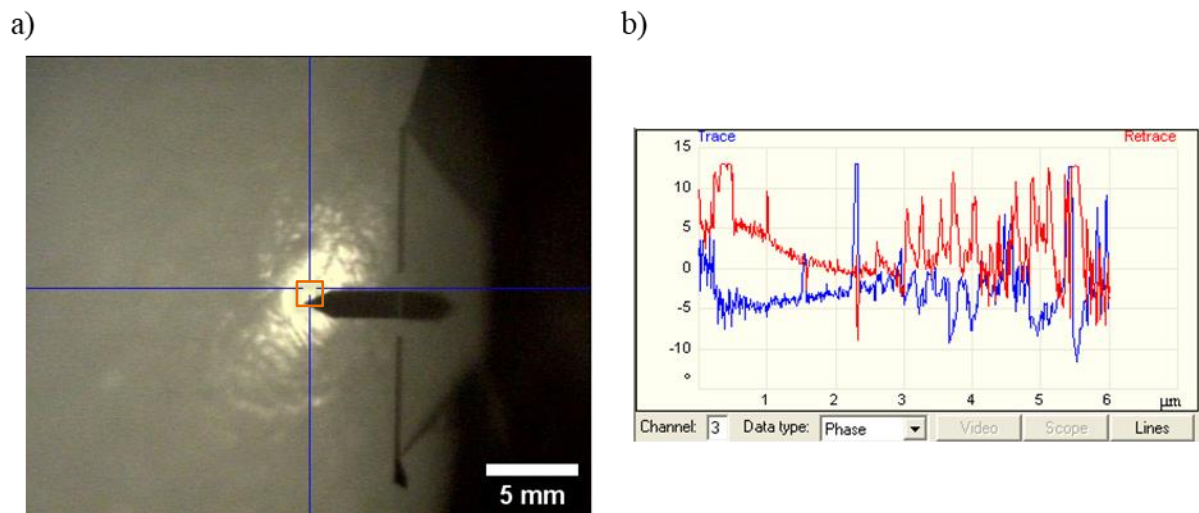
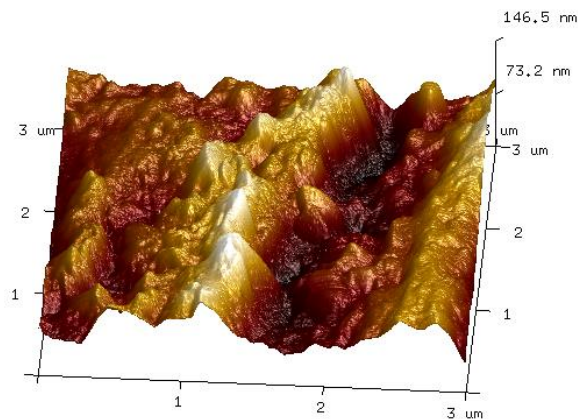


Abbildung 6.9: Screenshots aus NanoScope Analysis während der Messung. a) Möglicher Messbereich vor der Messung (Fokus auf Partikeloberfläche) und b) Phasen (Vor- und Rücklauf) des Cantilevers.

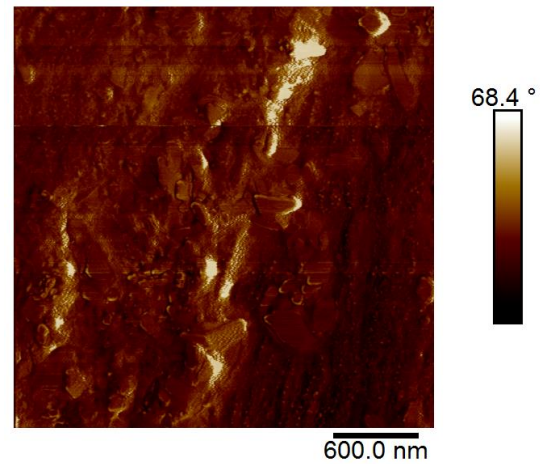
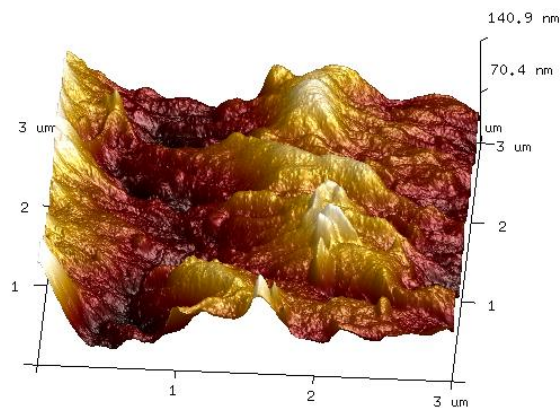
Durch Anpassung der Antriebsfrequenz (*Drive Frequency*) zu kleineren Frequenzen (Anpassung < 0.5 kHz) wird härter auf die Probe getippt und die Phasenmorphologie wird schärfer dargestellt [179]. Ein zu hartes Tapping kann dabei jedoch die Probenoberfläche zerstören [177] und beispielsweise die Schaumhaut eindrücken oder die Nadel deformieren. Die Aufnahmen der Topografie und der Phasenverschiebung sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Aufgrund des geringeren E-Moduls der PBS Probe dringt der Cantilever hier etwas tiefer ein und führt so zu einer negativen Phasenverschiebung. Sofern eine Blendmorphologie vorliegt, wird das Phasenbild auf den geringsten Wert normiert. PBS wird dabei dunkel, PLA hell dargestellt.

Topografie

a) PLA/PBS_{100/0}

Phasenbild

a1)

b) PLA/PBS_{70/30}

b1)

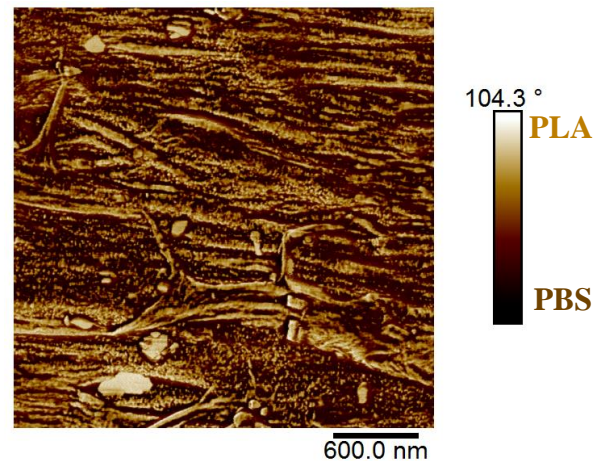


Abbildung 6.10: AFM Aufnahmen (Topografie und Phasenbild) der expandierbaren Partikel. a) PLA/PBS_{100/0} und b) PLA/PBS_{70/30}.

Die Topografie beider Blendzusammensetzungen ist sehr vergleichbar, was die REM Aufnahmen bestätigt (s. Abbildung 6.7). Ein deutlicher Unterschied ist in den Phasenbildern ersichtlich. In Abbildung 6.10 a1 ist die zu erkennende Phasenverschiebung direkt auf die Topografie zurückzuführen. Da im Messbereich der höchste und der niedrigste Punkt sehr nah beieinander liegen, verliert der Cantilever unkontrolliert den Kontakt zur Probe und schwingt nach. Dies führt zu hellen Stellen im Phasenbild, welche genau im „Tal“ der Aufnahme liegen. Das Phasenbild der PLA/PBS_{70/30} hingegen zeigt deutlich eine Blendmorphologie und bestätigt gleichzeitig eine bereits vorher aufgestellte Vermutung. Die gezeigte Blendmorphologie ist keine typische Blendmorphologie, sondern es scheint so, als hätte sich das PLA auf der Oberfläche verteilt. Dies deckt sich sehr gut mit den REM Aufnahmen und dem vermuteten Fließen des PLA auf der Oberfläche der Partikel, wobei die Partikelhaut nicht vollständig von PLA bedeckt ist. Das Blendverhältnis kann dabei mittels Bildanalyse bestimmt werden und zeigt einen leicht erhöhten PLA Anteil auf der Oberfläche. Dies deutet darauf hin, dass mittels FTIR nicht nur

die direkte Oberfläche, sondern alle oberflächennahen Bereiche gemessen wurden (Eindringtiefe $< 10 \mu\text{m}$). Außerdem kann anhand dessen darauf geschlossen werden, dass der PBS Anteil unter der PLA Schicht leicht erhöht ist.

6.1.3.2 Schäumen der expandierbaren Partikel

Zur Untersuchung des Einflusses des Blendpartners PBS auf die Expansion werden die expandierbaren Partikel im Labormaßstab für unterschiedliche Zeiten aufgeschäumt. Um einen direkten Vergleich mit dem später verwendeten industrienahen Vorschäumen zu gewährleisten, wird ebenfalls Wasserdampf ($100 \text{ }^\circ\text{C}$, drucklos) genutzt. Zur weiteren Analyse sind die Partikel auf einem Objektträger aufgeklebt (s. Abbildung 6.11).

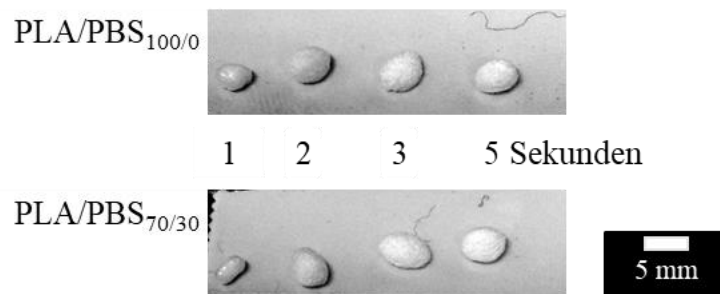


Abbildung 6.11: PLA/PBS_{100/0} und PLA/PBS_{70/30} für unterschiedlichen Zeiten mit Wasserdampf vorgeschäumt.

In Abbildung 6.11 ist zu erkennen, dass beide Proben bereits nach sehr kurzen Bedampfungszeiten schäumen. Die PLA/PBS_{100/0} Probe ist bereits nach 2 s vollständig geschäumt. Ein Vergleich zu EPS (ohne Bild), welches für die gleiche Expansion ungefähr 10 s benötigt, lässt darauf schließen, dass die geringe T_g des PLA ein entscheidender Faktor ist. Pentan liegt bereits ab $29 \text{ }^\circ\text{C}$ gasförmig vor. Sobald die T_g erreicht ist, sind die Ketten beweglich und mit steigender Temperatur nimmt die Kettenbeweglichkeit immer weiter zu. Die T_g von PLA liegt ungefähr $50 \text{ }^\circ\text{C}$ tiefer als die von PS und somit findet eine Expansion bei geringeren Temperaturen bzw. kürzeren Zeiten statt. Dies erklärt auch das Verhalten der PLA/PBS_{70/30} Probe. Zwar verliert die Probe bereits bei geringen Temperaturen aufgrund des PBS das Pentan (s. Abbildung 6.6), die kristallinen Bereiche des PBS verhindern aber ein Aufschäumen der Partikel. Ein direkter Vergleich im Lichtmikroskop beider für 1 s geschäumten Partikel, bestätigt dies:

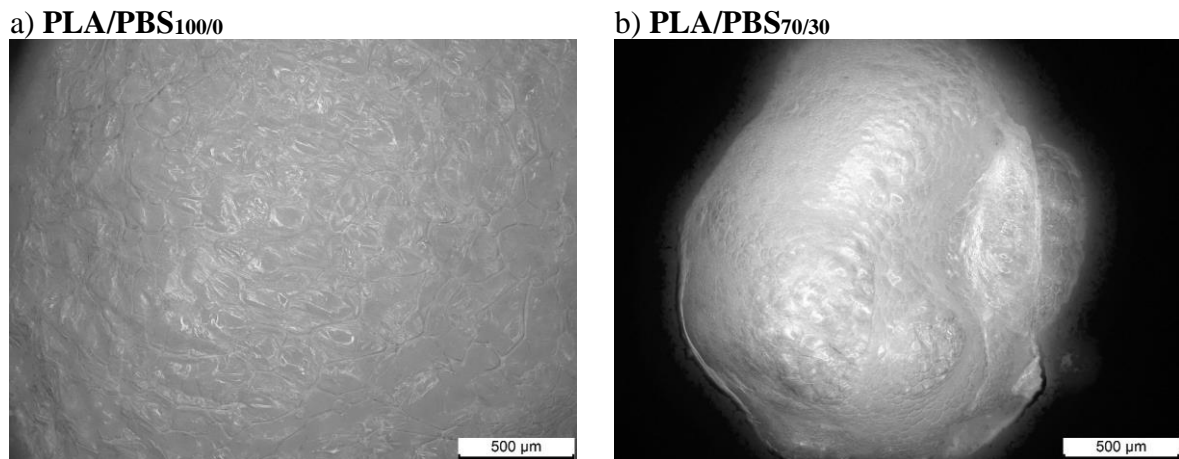


Abbildung 6.12: Lichtmikroskopaufnahmen von a) PLA/PBS_{100/0} und b) PLA/PBS_{70/30}. Beide für 1 s mittels Wasserdampf vorgeschäumt.

Während der PLA/PBS_{100/0} Partikel fast vollständig aufgeschäumt vorliegt, ist der PLA/PBS_{70/30} Partikel nach 1 s nur teilweise und inhomogen expandiert. Während an manchen Stellen das PLA bereits schäumt, ist die Kettenbeweglichkeit durch das PBS an anderen Stellen noch eingeschränkt und es kann keine Expansion stattfinden. Eine Bestimmung der Dichte ist bei den nur teilweise aufgeschäumten Proben nicht möglich, da diese kleiner sind als die kleinsten Sieblöcher im Auftriebsgitter der Waage. Das Schäumen einer größeren Menge zur Bestimmung der Schüttdichte ist ebenfalls nicht möglich, da diese kurzen Aufschäumzeiten nur beim gleichzeitigen Schäumen von wenigen Partikeln gewährleistet werden können.

Die hier vorgestellten Ergebnisse können ebenfalls bei den beiden nicht aufgeführten Proben (PLA/PBS_{90/10} & _{80/20}) festgestellt werden. Bei Betrachtung aller Proben wird klar, dass die Zeit bis zur vollständigen Expansion vom Anteil des Blendpartners abhängig ist, da alle Proben nahezu den gleichen Pentangehalt aufweisen. Mit steigendem PBS Anteil nimmt die Dauer bis zur vollständigen Expansion zu. Eine Abhängigkeit hinsichtlich der generellen Schäumbarkeit lässt sich jedoch nicht feststellen. Alle vollständig geschäumten Partikel weisen eine Dichte von 30 g/l auf.

6.1.3.3 Charakterisierung der expandierten Partikel

Da sich der Anteil des Blendpartners PBS nicht auf die vollständige Expansion auswirkt und alle Blendzusammensetzungen mit ausreichender Aufschäumzeit auf eine vergleichbare Dichte vorschäumen lassen, ist die Charakterisierung der Partikel unabhängig von Dichteinflüssen möglich. Abbildung 6.13 zeigt die Morphologie der vollständig expandierten Partikel (3 s) aus Abbildung 6.12.

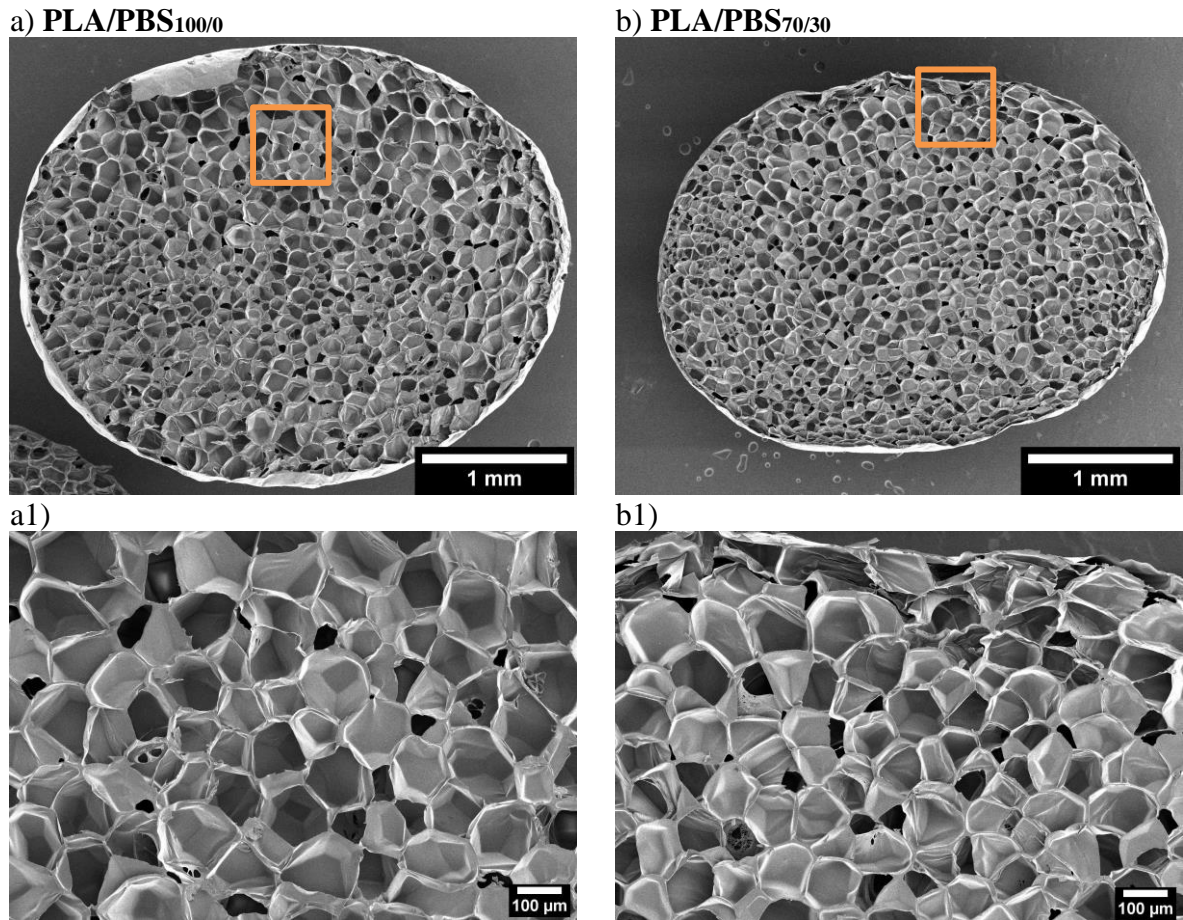


Abbildung 6.13: REM Aufnahmen der expandierten Partikel von a) PLA/PBS_{100/0} und b) PLA/PBS_{70/30}. a1) und b1) Vergrößerung der gekennzeichneten Bereiche.

Im Gegensatz zu Ergebnissen aus der Literatur (s. Kapitel 2.2.3 Schäumen von Polymerblends) ist hinsichtlich der Schaummorphologie kein signifikanter Einfluss des PBS zu erkennen. Beide Partikelarten haben eine größtenteils geschlossenzellige und homogene Zellmorphologie mit einem mittleren Zelldurchmesser von ca. 100 μm. Dies könnte auf das PLA zurückzuführen sein. Im Gegensatz zur Literatur wird hier ein PLA mit einem höheren Schmelzflussindex von 14 g/10 min eingesetzt (Literatur 3 g/10min [44]). Dadurch fällt der Unterschied der Viskosität zum PBS (2 g/10 min) größer aus. Es kann geschlossen werden, dass aufgrund der geringeren Viskosität des PLA im Vergleich zur Literatur dieses leichter expandiert und die Zellwände nicht aufreißen. Aus diesem Grund lassen sich sowohl die PLA/PBS_{100/0} als auch die PLA/PBS_{70/30} Partikel homogen und mit einer geschlossenzelligen Schaummorphologie aufschäumen.

Im Weiteren werden die expandierten Partikel mit denselben Methoden charakterisiert, die bereits bei den expandierbaren Partikeln erfolgreich angewendet werden konnten. Abbildung 6.14 zeigt FTIR Spektren der expandierten Partikel im Vergleich zu den jeweiligen expandierbaren Partikeln. Um die Vorgänge an der Oberfläche während der Expansion besser beschreiben zu

können, werden zusätzlich die nicht vollständig aufgeschäumten Proben (s. Abbildung 6.12) dargestellt.

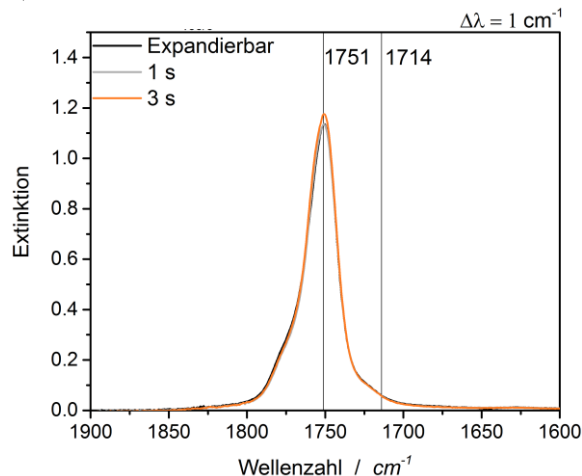
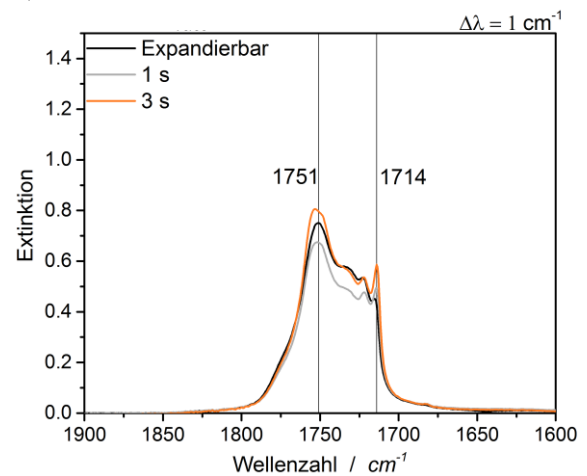
a) PLA/PBS_{100/0}b) PLA/PBS_{70/30}

Abbildung 6.14: FTIR Spektren der expandierbaren Partikel im Vergleich zu bei unterschiedlichen Zeiten vorgeschäumten Partikeln der expandierten Partikel von a) PLA/PBS_{100/0} und b) PLA/PBS_{70/30}.

Bei den PLA/PBS_{100/0} Partikeln ist durch das Vorschäumen im generellen Kurvenverlauf kein Unterschied zu erkennen. Die minimale Verschiebung von 1749 cm⁻¹ auf 1751 cm⁻¹ wird in der Literatur auf das Auftreten kristalliner Bereiche im PLA zurückgeführt und deutet darauf hin, dass das PLA während der Expansion kristallisiert [180]. Zur Berechnung des PLA Anteils im oberflächennahen Bereich wird der Wert der PBS Bande um den PLA Blindwert bereinigt (s. Formel 9a). Auch die geblendeten Partikel weisen keine weiteren Unterschiede im generellen Kurvenverlauf auf. Es ist jedoch erkennbar, dass das Verhältnis des PLA Peaks zum PBS Peak und somit auch der Anteil von PLA nahe der Oberfläche kleiner wird. Abbildung 6.15 zeigt den Verlauf des PLA Anteils nahe der Oberfläche in Abhängigkeit der Vorschäumzeit.

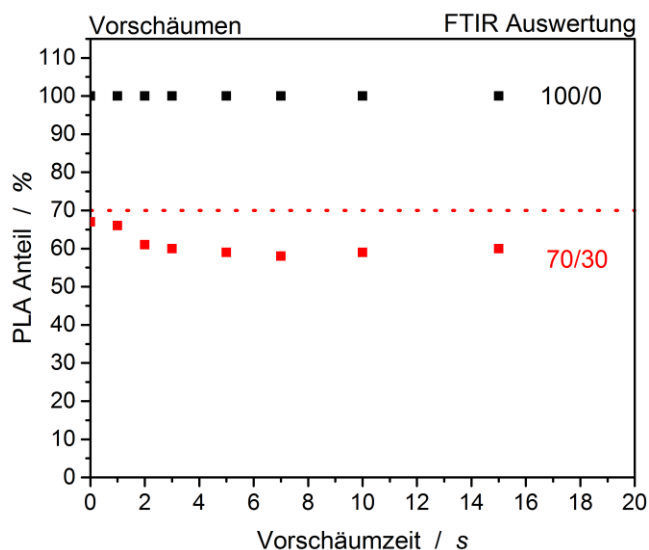


Abbildung 6.15: Bestimmung des oberflächennahen PLA Anteils aus den FTIR Spektren (s. Abbildung 6.14) als Funktion der Zeit des Vorschäumens.

Während der ersten 3 s findet die Expansion der Probe statt und es ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmender Expansion der Anteil an PLA nahe der Oberfläche abnimmt. Nach einer Vorschäumzeit von 3 s liegt die Probe vollständig expandiert vor (s. Abbildung 6.12). Die PLA/PBS_{70/30} Partikel haben ab diesem Zeitpunkt ca. 60 % PLA nahe der Oberfläche. Ein ähnliches, aber weniger stark ausgeprägtes, Verhalten ist bei den beiden anderen geschäumten Partikeln (PLA/PBS_{80/20} & _{90/10}) zu erkennen. In Tabelle 6.6 sind die Ergebnisse der vollständig expandierten Partikel (3 s) zusammengefasst.

Tabelle 6.6: Zusammensetzung der expandierten Partikel nahe der Oberfläche im Vergleich zu den expandierbaren Partikeln (Tabelle 6.5).

PLA/PBS	PLA nahe der Partikeloberfläche	Abweichung gegenüber den expandierbaren Partikeln
100/0	100 %	±0 %
90/10	89 %	-1 %
80/20	77 %	-4 %
70/30	60 %	-10 %

Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigendem PBS Anteil im expandierbaren Partikel auch die Zunahme an PBS an der Oberfläche nach dem Schäumen zunimmt. Dies kann auf ein Fließen des PBS an die Oberfläche während der Expansion erklärt werden. Wie in den DSC Kurven sowohl von reinem PBS (s. Abbildung 6.1) als auch von den kompakten PLA/PBS Blends (s. Abbildung 6.4) gezeigt, beginnt der Schmelzvorgang von PBS bereits bei Temperaturen von knapp unter 100 °C. Dazu ist in der DMA Kurve des reinen PBS und der PLA/PBS Blends (s. Abbildung 6.4) bereits bei 90 °C ein Abfall des Speichermoduls zu erkennen. Dieser geht einher mit einer Zunahme des Verlustmoduls und somit einer Zunahme der Fließfähigkeit.

Aufgrund der Treibmittelbeladung könnte dieser Startpunkt zu noch geringeren Temperaturen verschoben sein. Messungen der Viskosität Pentan beladener Proben sind nicht möglich. Eigene Vorarbeiten mit CO₂ zeigen, dass sowohl die Scherviskosität als auch die Schmelztemperatur aufgrund des Treibmittels deutlich gesenkt werden [86]. Prozessbedingt könnte zusätzlich eine dehninduzierte Kristallisation des amorph vorliegende PLA beim Schäumen stattfinden. Während der Expansion liegt somit die Viskosität des PLA über der des PBS. Dieser Umstand könnte die Anreicherung vom PBS an der Oberfläche zusätzlich begünstigen. Ein Fließen des PBS und eine damit verbundene Benetzung der Oberfläche der Partikel ist daher bei den hier verwendeten Temperaturen von 100 °C möglich.

Für eine Untersuchung, ob die Anreicherung des PBS nur auf der Partikeloberfläche oder im ganzen Partikel stattfindet, werden verschiedene Schnittebenen eines geschäumten PLA/PBS_{70/30} Partikels mittels FTIR vermessen.

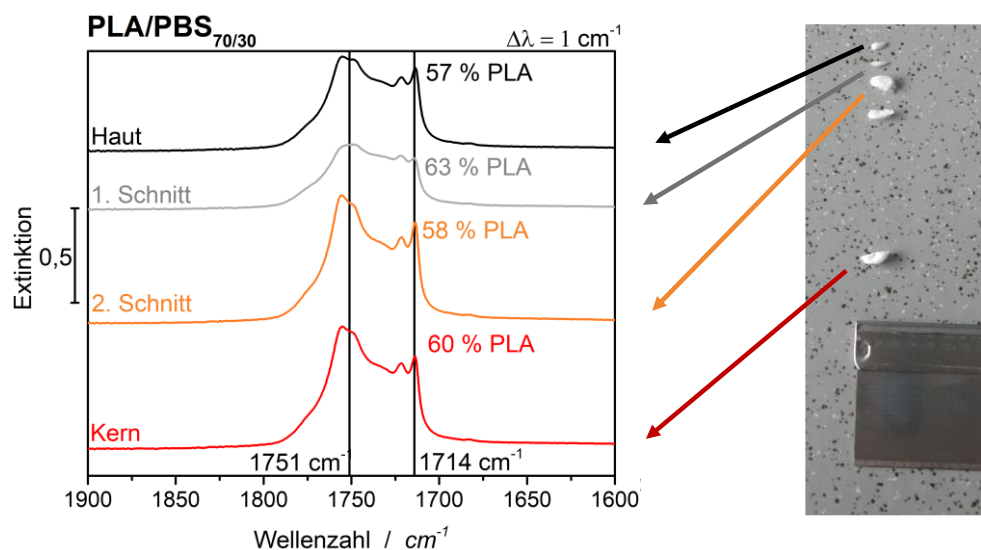
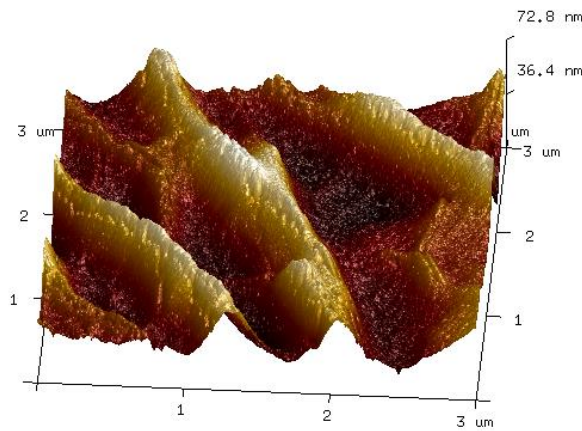


Abbildung 6.16: FTIR Spektren verschiedener Schnittebenen eines vollständig geschäumten PLA/PBS_{70/30} Partikels.

Wie in Abbildung 6.16 zu erkennen, ist an allen gemessenen Stellen eine Abnahme des PLA sichtbar. Dies spricht dafür, dass das Fließen des PBS im ganzen Partikel stattfindet und wahrscheinlich durch den Expansionsvorgang begünstigt wird. Während der Bedampfung wird das oberflächennahe PBS teilweise geschmolzen. Durch die Expansion des PLA wird auch das PBS verstreckt und verteilt sich. Während die oberflächennahen Bereiche sich auf der Partikeloberfläche verteilen, benetzt das PBS im Inneren der Partikel die Zellwände bzw. Zellstege. Dieses Fließen ist im ganzen Partikel zu beobachten.

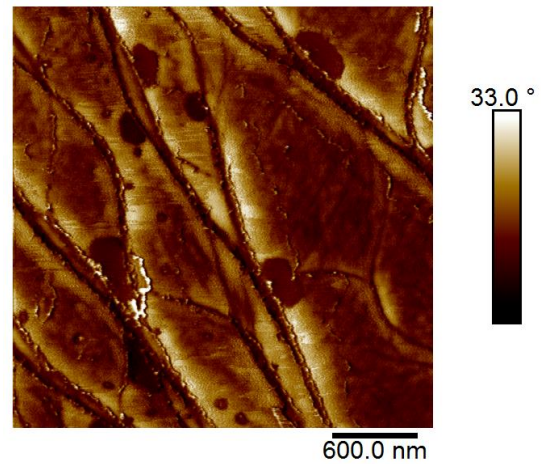
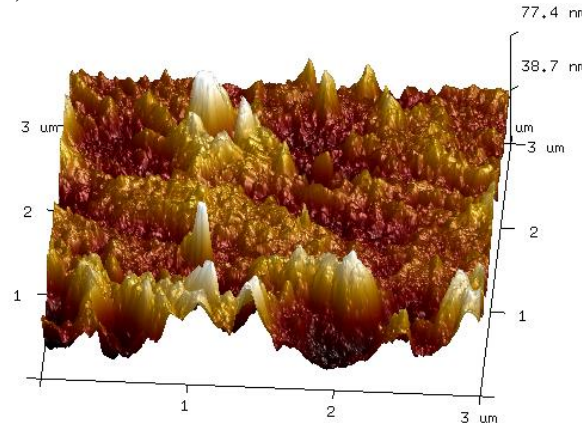
Zur Überprüfung der FTIR Messungen wird die direkte Oberfläche mittels AFM vermessen. Die Topografie und die Phasenbilder sind in Abbildung 6.17 dargestellt.

Topografie

a) PLA/PBS_{100/0}

Phasenbild

a1)

b) PLA/PBS_{70/30}

b1)

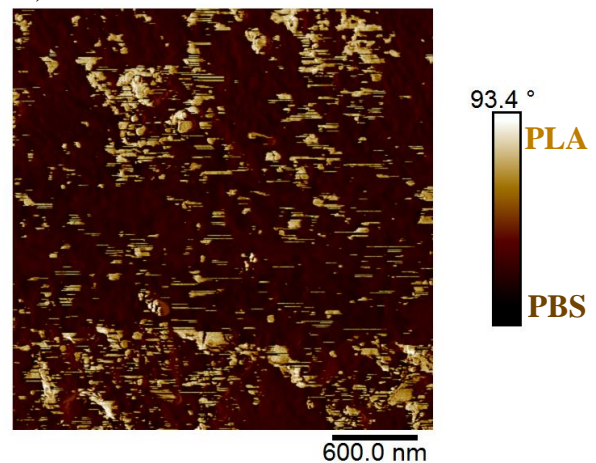


Abbildung 6.17: AFM Aufnahmen (Topografie und Phasenbild) der expandierten Partikel. a) PLA/PBS_{100/0} und b) PLA/PBS_{70/30}.

Wie bereits bei den expandierbaren PLA/PBS_{100/0} Partikeln (s. Abbildung 6.10) beschrieben, ist die gezeigte Phasenverschiebung bei der geschäumten Probe auf Effekte der Topografie zurückzuführen. Ein direkter Vergleich des expandierten PLA/PBS_{100/0} mit dem expandierten PLA/PBS_{70/30} Partikel zeigt deutliche Unterschiede. Einerseits ist die Topografie der Oberfläche deutlich flacher. Dies kann ebenfalls mit einem Fließen des PBS während des Aufschäumens beschrieben werden, welches die „Täler“ der Probe füllt. Andererseits zeigt das Phasenbild deutlich, dass der Anteil an PBS direkt auf der Oberfläche zugenommen hat. Werden die Aufnahmen der Topografie und des Phasenbildes zusammen betrachtet, wird deutlich, dass gerade die leichten Erhöhungen als PLA identifiziert werden können. Dies bestätigt die Vermutung, dass das PBS während der Expansion fließt und Unebenheiten auf der Oberfläche benetzt.

Das Phasenbild des geschäumten PLA/PBS_{70/30} Partikels zeigt einen deutlich höheren Anteil an PBS, als die Messung mittels FTIR gezeigt hat. Aus diesem Grund sind in Abbildung 6.18 Aufnahmen des gleichen PLA/PBS_{70/30} Partikels (andere Stelle) dargestellt.

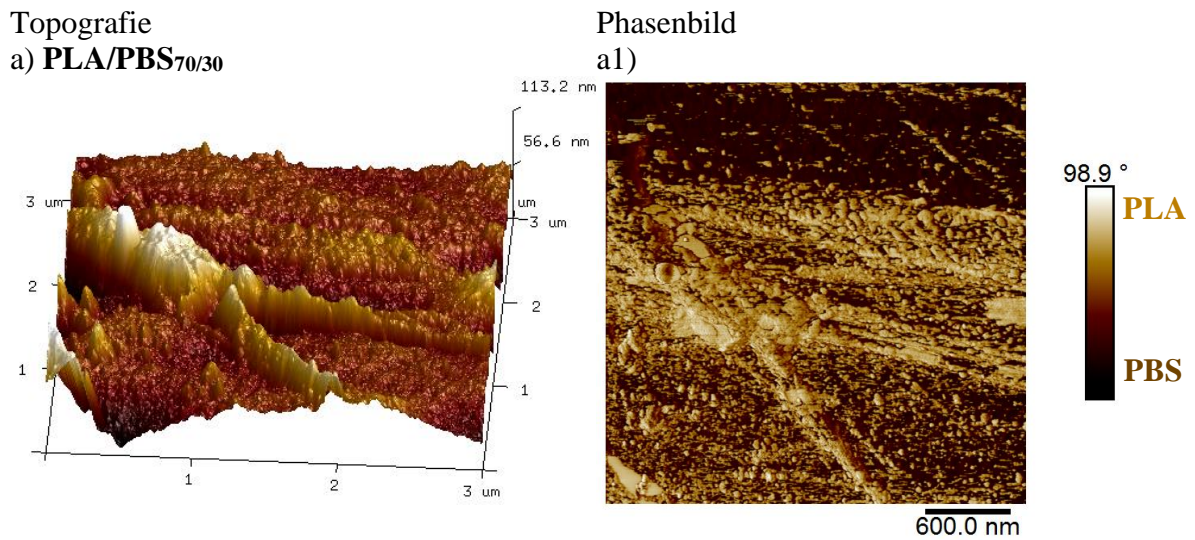


Abbildung 6.18: AFM Aufnahmen (Topografie und Phasenbild) eines expandierten PLA/PBS_{70/30} Partikels.

Der Vergleich der beiden Phasenbilder zeigt, dass die beiden Polymere nicht gleichmäßig auf der gesamten Partikeloberfläche verteilt sind. Zwar ist im oberen Bereich der Aufnahme noch ein Teil mit vermehrtem PBS Anteil zu erkennen, die gesamte Aufnahme zeigt jedoch einen erhöhten PLA Anteil. Auch die Topografie lässt darauf schließen, dass nicht der gesamte Partikel mit PBS benetzt ist, da im unteren Teil der Aufnahme noch deutliche Erhebungen zu erkennen sind.

Während bei der AFM Messung sehr kleine lokale Bereiche ausgewertet werden, stellt die FTIR Messung einen Bereich von mehreren Quadratmillimetern dar. Dabei werden mehrere kleine Bereiche gemittelt und im Durchschnitt abgebildet. Es kann daher angenommen werden, dass der Anteil an PBS an der Oberfläche im Durchschnitt zunimmt (bis zu 10 %), lokale Bereiche aber immer noch hauptsächlich aus PLA bestehen.

Neben der Charakterisierung der Partikeloberflächen sind auch die thermischen Eigenschaften der Partikel wichtig für ein späteres Diffusionsverschweißen. In Abbildung 6.19 sind jeweils die ersten Aufheizkurven einer DSC Messung dargestellt.

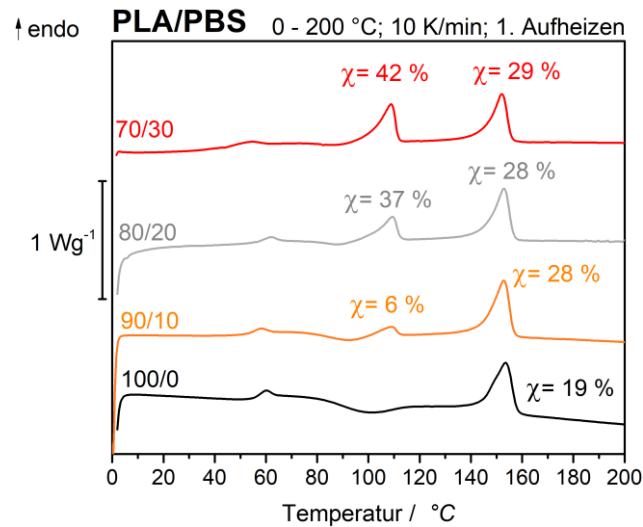


Abbildung 6.19: 1. DSC Aufheizkurve der expandierten PLA/PBS Partikel in vier unterschiedlichen Zusammensetzungen (100/0, 90/10, 80/20 und 70/30). 3 % Restpentan.

Die geschäumten Partikel zeigen eine T_g bei ca. 55 °C. Im Vergleich zu den expandierbaren Partikeln (s. Abbildung 6.5) ist die T_g zu höheren Temperaturen verschoben und liegt nun bei einem zu den Polymerblends vergleichbaren Wert (s. Abbildung 6.3). Bedingt durch das Schäumen nimmt der Pentangehalt auf ca. 3 Gew.% ab und der weichmachende Effekt tritt weniger verstärkt auf.

Besonders auffällig ist in den Thermogrammen der fehlende Kaltkristallisationspeak des PLA, welcher bei den expandierbaren Partikeln deutlich erkennbar war. Dies lässt darauf schließen, dass während der Expansion die PLA Phase kristallisiert. Dies wurde bereits aufgrund der Anreicherung des PBS an der Oberfläche vermutet und konnte bereits durch die Verschiebung des spezifischen PLA Peaks im FTIR gesehen werden (s. Abbildung 6.14). Zwar findet das Schäumen bei ca. 100 °C statt und eine Kristallisation wäre möglich, die Vorschäumzeit von wenigen Sekunden ist jedoch wahrscheinlich nicht ausreichend eine Kristallisation von ca. 30 % zu erhalten. Die Kristallinität der geschäumten Partikel lässt sich daher eher mit der Streckung der Polymerketten und einer damit induzierten Kristallisation erklären [181,182]. Dieser Effekt der Dehnkristallisation konnte in der Literatur bereits beim Verstrecken von PLA [183,184] und bei der Herstellung und Formung von PLA Schaumstoffplatten beobachtet werden [185]. Die Kristallisation findet gleichzeitig mit der Expansion statt und kann daher innerhalb von kürzester Zeit im ganzen Partikel (Außenhaut und Zellwände) erfolgen. Auch bei PP konnte bereits gezeigt werden, dass die deformationsinduzierte Kristallisation deutlich schneller als die thermische Kristallisation stattfindet [186]. Beide Arten der Kristallisation finden vermutlich parallel statt und lassen sich nur schwer voneinander trennen. Während die Kristallinität des PLA in allen Blends bei ca. 28 % liegt, nimmt die Kristallinität des PBS mit zunehmenden Anteil

zu. Dies ist bei den nicht geschäumten Blends (s. Abbildung 6.3) nicht zu erkennen. Es ist davon auszugehen, dass der geringe Anteil von PBS in den PLA/PBS_{90/10} Partikeln zusammen mit der Verteilung im und auf dem gesamten Partikel zu einem zu schwachen Messsignal und fehlerbehafteten Werten führt.

Aufgrund der Kristallisation des PLAs während der Expansion liegt nun ein für die Diffusionsverschweißung günstiger Doppelpack vor. Außerdem hat sich das niederschmelzende PBS auf der Oberfläche verteilt, was das Fügen zusätzlich vereinfachen könnte.

6.1.4 Einfluss der Blendzusammensetzung auf die Formgebung

Für die Herstellung von Formteilen werden die Partikel in den unterschiedlichen Blendzusammensetzungen im größeren Maßstab auf einem konventionellen Dampfvorschäumer expandiert. Dies ermöglicht ein homogenes Schäumen einer größeren Menge. Dabei orientieren sich sowohl Temperatur als auch Zeit an den Versuchen im Labor. Alle Partikel werden mit den gleichen Einstellungen (107 °C, 4 s) vorgeschäumt. Die expandierten Partikel werden anschließend mit den bereits vorgestellten Methoden charakterisiert, um eine Vergleichbarkeit mit den Laborergebnissen zu gewährleisten. Sowohl die Dichte (30 g/l, Schüttdichte 25 g/l), der Restpentangehalt (3 Gew.%), die Zunahme von PBS auf der Oberfläche als auch die thermischen Eigenschaften stimmen überein.

6.1.4.1 Formgebung der Partikel

Alle Partikel werden zu Formteilen verarbeitet, wobei durch Variation der Prozessparameter sowohl Formteile mit hoher als auch geringer Verschweißgüte hergestellt werden sollen. Wie bereits unter 2.4 Verschweißtheorien erwähnt, handelt es sich beim Fügen von Partikelschäumen um ein Diffusionsverschweißen. Eine erste Einteilung der Verschweißgüte erfolgt dabei anhand einer optischen Beurteilung und gibt einen groben Eindruck wieder (optische Verschweißgüte). Bei schlecht verschweißten Formteilen lösen sich einzelne Partikel am Rand bereits nach dem Entformen oder durch geringe Krafteinwirkungen. In Abbildung 6.20 sind Aufnahmen der Formteile jeder Blendzusammensetzung dargestellt. Für die Blendzusammensetzungen PLA/PBS_{70/30} & _{80/20} konnten sowohl gut als auch schlecht verarbeitete Formteile hergestellt werden. Hier werden die Formteile mit einer hohen Verschweißgüte mit einem „+“ und „-“ für Formteile mit einer geringen Verschweißgüte gekennzeichnet.

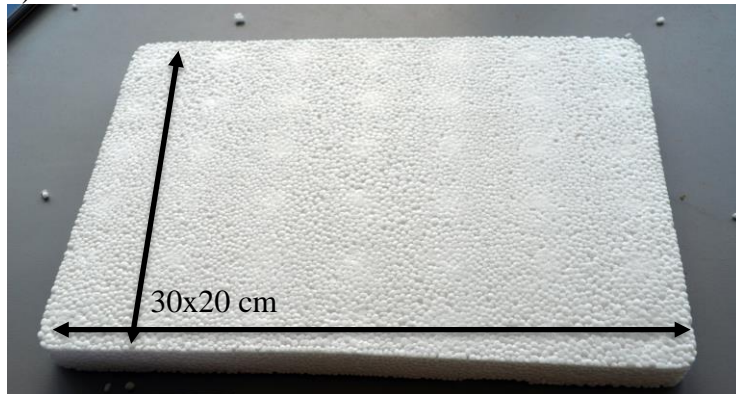
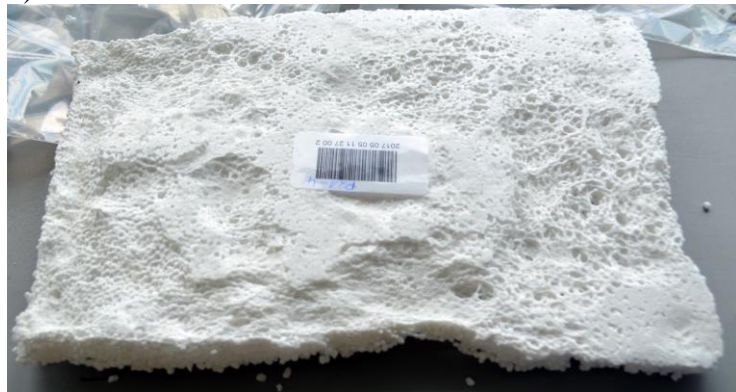
a) PLA/PBS_{70/30+}b) PLA/PBS_{80/20+}c) PLA/PBS_{90/10}d) PLA/PBS_{100/0}

Abbildung 6.20: Aufnahmen der Formteile. a) PLA/PBS_{70/30}, b) PLA/PBS_{80/20}, c) PLA/PBS_{90/10} und d) PLA/PBS_{100/0}.

In Abbildung 6.20 ist zu erkennen, dass die optische Verschweißgüte der Formteile mit zunehmendem PBS Anteil zunimmt. Während die Partikel mit den Zusammensetzungen PLA/PBS_{70/30} und PLA/PBS_{80/20} sich zu Formteilen mit einer guten Oberflächenqualität verarbeiten lassen, ist dies bei den anderen Zusammensetzungen nicht mehr möglich. Bei diesen findet entweder keine Formgebung statt bzw. eine Anpassung der Prozessparameter führt entweder zum Schmelzen der Oberfläche an den Dampfdüsen (Abbildung 6.20 c) oder des gesamten Formteils (Abbildung 6.20 d). Es kann ausgeschlossen werden, dass während des Prozesses die Partikel weiter kristallisieren und so die Diffusion der Ketten verhindert wird, da sich die thermischen Eigenschaften der expandierten Partikel und der Formteile nicht unterscheidet (s. Abbildung 6.19 und Anhang, Abbildung 9.2).

Festzuhalten bleibt, dass der Anteil an PBS entscheidend für die Diffusionsverschweißung ist. Zur Analyse dieser Beobachtung werden im weiteren Verlauf die Formteile der PLA/PBS_{70/30} und PLA/PBS_{80/20} Partikel untersucht. Aufgrund der sehr geringen Verschweißgüte der PLA/PBS_{90/10} Formteile ist eine Charakterisierung nicht sinnvoll. Bereits bei geringer mechanischer Belastung, beispielsweise bei der Probenpräparation, lösen sich einzelne Partikel und teilweise brechen die Formteile (s. auch Abbildung 6.20 c).

6.1.4.2 Mechanische Charakterisierung der Formteile

Die Verschweißgüte der Formteile lässt sich mittels mechanischer Charakterisierung genauer bestimmen [6,109,187]. Eigene Vorarbeiten zeigen, dass eine aussagekräftige Auswertung der Verschweißgüte auch mittels Dreipunktbiegeversuchen möglich ist [6]. Im Vergleich zum Zugversuch ist die Charakterisierung von Partikelschäumen mittels Dreipunktbiegeversuchen deutlich weniger fehleranfällig bei möglichen Fehlstellen, wie beispielsweise Lunker. Im Zugversuch führen Lunker zu lokalen Spannungsspitzen, an denen die Probe versagt. Außerdem ist die Krafteinleitung in die Probe beim Dreipunktbiegeversuch einfacher.

Wie bereits erwähnt wurden die Formteile durch Anpassung der Prozessparameter zu optisch guten und schlechten Formteilen verschweißt. Diese Vorgehensweise ermöglicht es, Proben verschiedener Verschweißgüte sowohl innerhalb einer Blendzusammensetzung als auch zwischen unterschiedlichen Blendzusammensetzungen zu erzeugen. Auf diese Weise können sowohl mögliche Versagens- als auch Diffusionsverschweißmechanismen untersucht werden.

Im Spannungs-Dehnungsdiagramm in Abbildung 6.21 a sind repräsentative Kurven der Formteile mit einer Blendzusammensetzung PLA/PBS_{70/30} und PLA/PBS_{80/20} dargestellt. Aufgrund

der gleichen Schüttdichte der Partikel (25 g/l) besitzen alle Formteile eine Dichte von 30 kg/m^3 und lassen sich ohne weitere Normierungen direkt miteinander vergleichen. Die Kennwerte der Dreifachbestimmung sind in Tabelle 6.7 zusammengefasst.

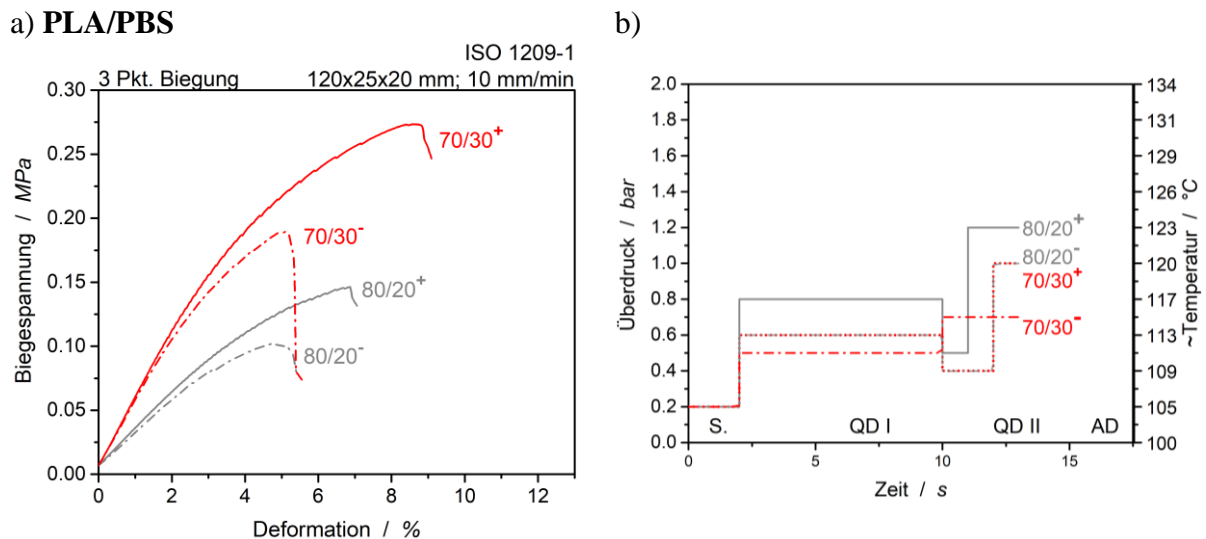


Abbildung 6.21: a) Spannungs-Dehnungsdiagramm der Formteile mit hoher und geringer Verschweißgüte (PLA/PBS_{70/30} und PLA/PBS_{80/20}). Dichte 30 kg/m^3 . b) Dazugehörige Prozessparameter der Formteile und resultierende Verschweißgüte. Spülen der Form (S), Querdruck (QD) und Autoklavdampf (AD).

Tabelle 6.7: Zusammensetzung der wichtigsten Kennwerte der Formteile (PLA/PBS_{70/30} und PLA/PBS_{80/20}) der Dreipunktbiegeuntersuchungen.

	Biegemodul / MPa	Biegefestigkeit / MPa	Bruchdehnung / %
70/30—	$5,2 \pm 0,5$	$0,22 \pm 0,04$	$8,9 \pm 1,3$
70/30+	$5,5 \pm 0,4$	$0,26 \pm 0,02$	$9,3 \pm 0,9$
80/20—	$2,9 \pm 0,3$	$0,12 \pm 0,02$	$6,0 \pm 0,5$
80/20+	$3,2 \pm 0,4$	$0,16 \pm 0,02$	$6,2 \pm 1,2$

Die mechanischen Eigenschaften der Formteile bestätigen die zuvor optisch festgestellten Verschweißgüten. Einerseits lassen sich die Partikel durch Variation der Prozessparameter (s. Abbildung 6.21 b) zu unterschiedlichen Verschweißgüten fügen, andererseits hängt die generell mögliche Verschweißgüte stark von der Blendzusammensetzung ab. Dabei zeigt sich ein vorher schon vermuteter Trend: Mit abnehmenden PBS Anteil der Partikel nimmt auch die Verschweißgüte ab. Dies zeigt sich besonders im Vergleich der PLA/PBS_{70/30}⁺ zu den PLA/PBS_{80/20}⁻ Formteilen. Beide wurden mit den gleichen Prozessparametern diffusionsverschweißt, unterscheiden sich jedoch im Biegemodul, der Biegefestigkeit und der Bruchdehnung. Während die Bruchdehnung von ungefähr 9 % auf 6 % abnimmt, verringert sich das Biegemodul und die Biegefestigkeit um ca. 50 %. Durch Variation der Prozessparameter lässt sich

dieser Trend nur in geringen Maßen ausgleichen. Zwar kann durch eine höhere Energiezufuhr in Form von heißerer Bedampfung eine höhere Verschweißgüte erzielt werden, der Einfluss der Blendzusammensetzung ist aber deutlich ausgeprägter. Eine weitere Anpassung der Prozessparameter zu noch höheren längeren Zeiten oder Temperaturen ist nur bedingt möglich, da die Schaumstruktur der Formteile ansonsten kollabieren.

Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Blendzusammensetzung an der Oberfläche entscheidend für die Formgebung der Partikel ist. Durch die Anreicherung von PBS an der Oberfläche und dem Kristallisieren des PLA kommt es zu einem Doppelschmelzpeak, wobei der PBS Peak bei tieferen Temperaturen (ca. 115 °C) liegt. Bei der Formgebung von EPP ist die vorherige Ausbildung eines Doppelschmelzpeaks entscheidend für die Diffusionsverschweißbarkeit [10,127]. Es finden sich zwar Untersuchungen hinsichtlich der Bildung des Doppelschmelzpeaks bei EPP, jedoch Auswirkungen von unterschiedlichen Doppelpeakverhältnissen auf die Diffusionsverschweißbarkeit bzw. genaue Oberflächenanalysen existieren nicht. Für den hier verwendeten PLA/PBS Blend kann anhand der Vorversuche der expandierten Partikel angenommen werden, dass ein durchschnittlicher PBS Anteil von mindestens 23 % an der Oberfläche für eine hohe Verschweißgüte notwendig ist (s. Tabelle 6.6). Entscheidender als der durchschnittliche Anteil sind jedoch lokale PBS „Hotspots“, die beim Diffusionsverschweißen aufeinandertreffen und die Partikel lokal verbinden. Die Wahrscheinlichkeit, dass sowohl „Hotspots“ auftreten als auch das diese aufeinandertreffen, hängt vom generellen PBS Anteil ab. Je mehr PBS in der Probe enthalten ist, desto höher sind beide Wahrscheinlichkeiten. Dies würde auch die generell schlechte Verschweißgüte der PLA/PBS_{90/10} Partikel erklären, da bei dieser Blendzusammensetzung das für die Diffusionsverschweißung notwendige PBS in einem zu geringen Anteil vorhanden ist.

Auch innerhalb gleicher Blendzusammensetzungen sind Unterschiede in der Verschweißgüte erkennbar, wobei eine Formgebung bei insgesamt höheren Temperaturen zu einer höheren Verschweißgüte führt. Auffällig ist, dass sich diese Unterschiede nur in der Biegefestigkeit und der Bruchdehnung äußern, das Biegemodul jedoch nahezu unverändert bleibt. Vergleichbare Ergebnisse konnten bereits von Rossacci *et al.* [109] bei der Untersuchung von EPS in unterschiedlichen Verschweißgüten erzielt werden. Rossacci untersuchte die Proben mittels Zugversuchen und zeigte dabei, dass sich nur die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung mit zunehmender Verschweißgüte verbesserten. Die vergleichbaren Zusammenhänge von Verschweißgüte und mechanischen Eigenschaften des EPS und der PLA/PBS Proben könnten darauf hinweisen, dass der Diffusionsverschweißmechanismus vergleichbar ist. Beim EPS diffundieren

nur die oberflächennahen Polymerketten über die Grenzfläche, während die inneren Polymerketten die Schaumstruktur aufrechterhalten. Übertragen auf das PLA/PBS System würde dementsprechend das PLA die Schaumstruktur stabilisieren, während das PBS schmilzt, die PBS Polymerketten über die Partikelgrenzen hinweg interdiffundieren und oberflächennah verbinden. Die Diffusion der Polymerketten ist dabei abhängig von der Temperatur. Würde auch das PLA zur Diffusionsverschweißung der Partikel beitragen, würde sich dies positiv auf den Biegemodul auswirken. Um diese Hypothese zu verifizieren, wären vergleichbare Experimente mit EPP in unterschiedlichen Verschweißgüten bei gleichem Doppelpackverhältnis notwendig. Dies wurde bislang nicht untersucht.

Zur weiteren Charakterisierung der Bruchfläche werden Übersichtsaufnahmen mittels REM aufgenommen. Dazu werden bis zu 30 einzelne Bilder aufgenommen und anschließend zusammengesetzt. Da die Unterschiede im mechanischen Verhalten besonders bei den beiden unterschiedlichen PLA/PBS_{70/30} Formteilen erkennbar sind, liegt das Hauptaugenmerk auf diesen Proben. Die zusammengesetzten Aufnahmen der Formteile (Proben aus Abbildung 6.21) sind in Abbildung 6.22 zu finden.

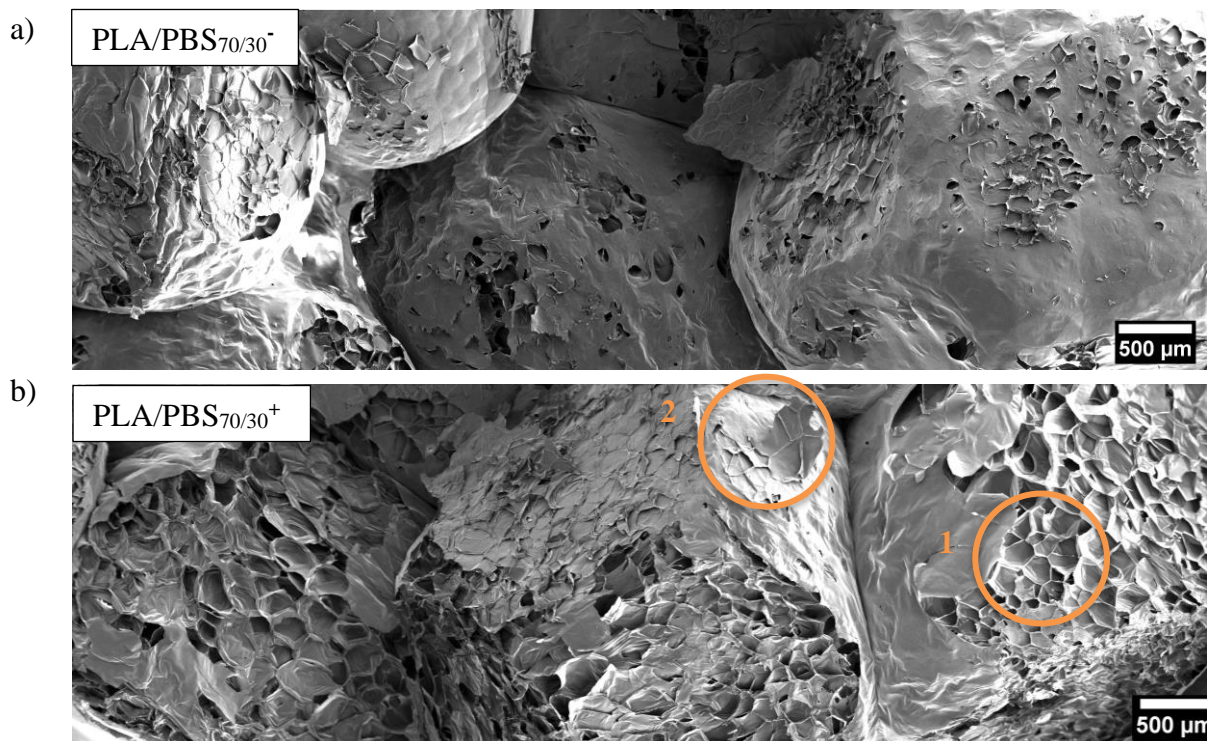


Abbildung 6.22: REM Aufnahme der Bruchfläche eines a) schlecht und b) eines gut gefügten Formteils aus PLA/PBS_{70/30} Partikeln.

Die Bruchbilder passen sehr gut zu den bereits gezeigten und diskutierten mechanischen Eigenschaften. Beim Formteil mit einer niedrigen Verschweißgüte sind die Partikel nahezu

vollständig erkennbar. Dies weist auf eine Rissausbreitung entlang der Partikeloberfläche (engl. *interbead fracture*) und eine geringe Verschweißgüte der Partikel hin [187]. Lediglich an einzelnen Stellen ist zu erkennen, dass die Partikelhaut angerissen ist und lokal mehr Energie zur weiteren Rissausbreitung benötigt wird. Im Vergleich dazu sind die einzelnen Partikel in Abbildung 6.22 b deutlich schwieriger zu erkennen. Bei diesem Formteil gibt es bedeutend mehr Stellen, an denen die Partikelhaut angerissen ist und der Riss sich scheinbar durch die Partikel ausgebreitet hat (engl. *transbead fracture*). Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass sich an vereinzelt Stellen nur die Partikelhaut vom Partikel gelöst hat, da die runde Form der Partikel weiterhin erkennbar ist (s. Abbildung 6.22 b, Markierung 1). An einer anderen Stelle (Markierung 2) ist nur eine abgerissene Partikelhaut zu erkennen. Diese ist vermutlich an einem anderen Partikel abgerissen und hat ein Schadensbild wie bei Markierung 1 hinterlassen. Insgesamt ist festzuhalten, dass die Partikel während der mechanischen Charakterisierung lokal „gehäutet“ werden und bessere mechanische Kennwerte erzielt werden als bei dem Formteil mit geringerer Verschweißgüte.

Diese Beobachtung bestätigt die bereits aufgestellte Vermutung, dass lediglich das PBS für die Diffusionsverschweißung verantwortlich ist. Das bedeutet, dass an Stellen, an denen zwei PBS Flächen während des Diffusionsverschweißens direkt Kontakt haben, findet eine dauerhafte Verbindung statt. Bei einem Kontakt von PLA mit PBS werden nur schwache Wechselwirkungen ausgebildet (s. Kapitel 6.1.2 Charakterisierung der Polymerblends). Eine Diffusionsverschweißung von PLA mit PLA kann aufgrund der geringen Dampftemperaturen im Vergleich zum Schmelzpunkt ausgeschlossen werden. Selbst für eine gute Diffusionsverschweißung des PBS mit PBS ist eine ausreichende Prozessparameter (Druck und Temperatur) notwendig (s. Abbildung 6.22). Während der mechanischen Belastung wirken die PLA/PBS und PLA/PLA Kontaktflächen als Schwachstelle und der Riss wächst entlang der nicht gefügten Partikeloberflächen. Sobald dieser auf eine PBS/PBS Schweißnaht trifft, wird der Riss in die Partikel abgelenkt. Aufgrund der Nichtmischbarkeit der beiden Polymere ist ein Phasenübergang nahe der Oberfläche ein Schwachpunkt und die PBS Schweißnaht löst sich vom Partikel. Es kann daher angenommen werden, dass in Abbildung 6.22 b, Markierung 2 die Partikelhaut hauptsächlich aus PBS besteht. Insgesamt bestätigt diese Beobachtung eine bereits bei den expandierten Partikeln aufgestellte Vermutung, dass sich das PBS zwar lokal an der Partikeloberfläche anreichert, es jedoch unter den PBS „Hotspots“ Phasenübergänge zum PLA gibt.

Für die weitere Aufklärung des Diffusionsverschweiß- und Versagensmechanismus der Formteile wird in den folgenden Messungen ein Fokus auf die Interdiffusionszonen bzw.

Verschweißnaht gelegt. In Abbildung 6.23 ist eine DMA Messung der Formteile, gemessen in Torsion, dargestellt. Aufgrund der geringen Abmessungen der Prüfkörper ist es möglich auch eine weitestgehend homogene Probe aus PLA/PBS_{100/0} als Referenzmaterial mittels DMA zu analysieren.

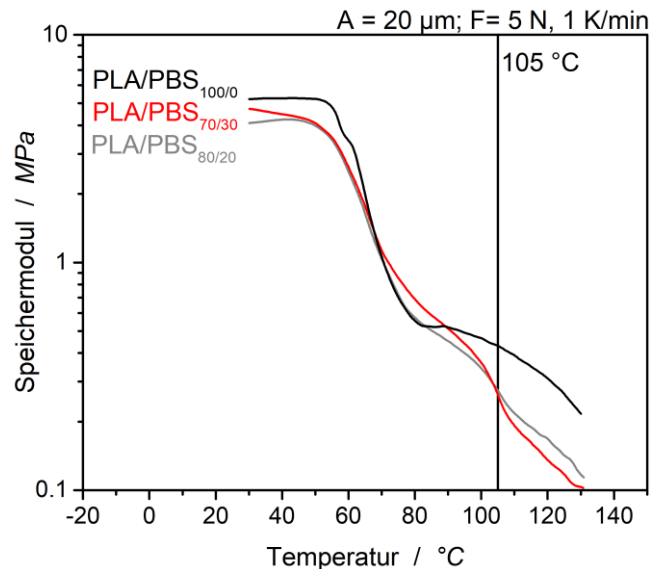


Abbildung 6.23: DMA Messungen der Formteile PLA/PBS_{70/30} und PLA/PBS_{80/20} mit hoher Verschweißgüte im Vergleich zum Formteil PLA/PBS_{100/0} gemessen in Torsion bei einer Kraft von 5 N und einer Heizrampe von 1 K/min.

Bei allen Proben ist ein starker Abfall des Speichermoduls bei ca. 60 °C zu erkennen, welcher die T_g des PLA repräsentiert. Ein deutlicher Unterschied in den Verläufen des Speichermoduls kann ab ca. 105 °C festgestellt werden. Während die Probe ohne PBS keine starke Veränderung zeigt, fällt der Speichermodul bei den Proben mit PBS deutlich ab. Diese Temperatur entspricht dem Beginn des PBS Schmelzpeaks (s. Abbildung 6.1) und stellt ein Versagen der PBS/PBS Schweißnähte dar. Obwohl die generelle Schaumstruktur erhalten bleibt, gleiten die Partikel aneinander vorbei und die Festigkeit der Formteile nimmt ab.

Das PBS kann somit als Heißkleber bezeichnet werden, welcher beim Diffusionsverschweißen schmilzt und die Partikel zu einem Formteil verbindet. Sobald diese Temperatur wieder erreicht wird, schmilzt das PBS erneut und das Formteil verliert in der DMA seinen Speichermodul.

Zur weiteren Untersuchung der Partikelverschweißung wird die Schweißnaht mittels AFM untersucht. Die Schwierigkeit besteht darin, dass die mechanische Charakterisierung die Verschweißnaht zerstört und mittels AFM keine Aussage über den Zustand vor der Zerstörung getroffen werden kann. Aus diesem Grund wird zur Untersuchung der Interdiffusionszone nicht direkt die Partikeloberfläche gemessen (s. Abbildung 6.24 a), sondern seitlich zwischen zwei

Partikeln (s. Abbildung 6.24 b). Dazu wird aus dem Formteil ein Quader ausgeschnitten und in Harz eingebettet.

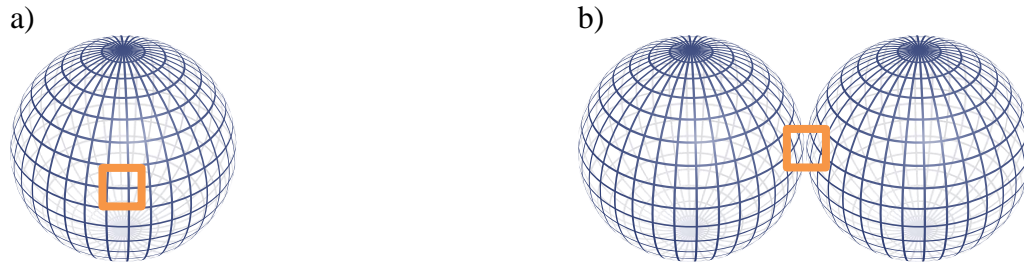


Abbildung 6.24: AFM Messung a) auf der Partikeloberfläche und b) seitlich zwischen zwei Partikeln. Kugel aus [188].

Abbildung 6.25 sind AFM Aufnahmen eines PLA/PBS_{70/30} Formteils mit hoher Verschweißgüte dargestellt. Da lokal deutliche Unterschiede festzustellen sind (s. Abbildung 6.22), ist bei dieser Blendzusammensetzung die Wahrscheinlichkeit am größten, Interdiffusionszonen in hoher und niedriger Güte mittels AFM darstellen zu können.

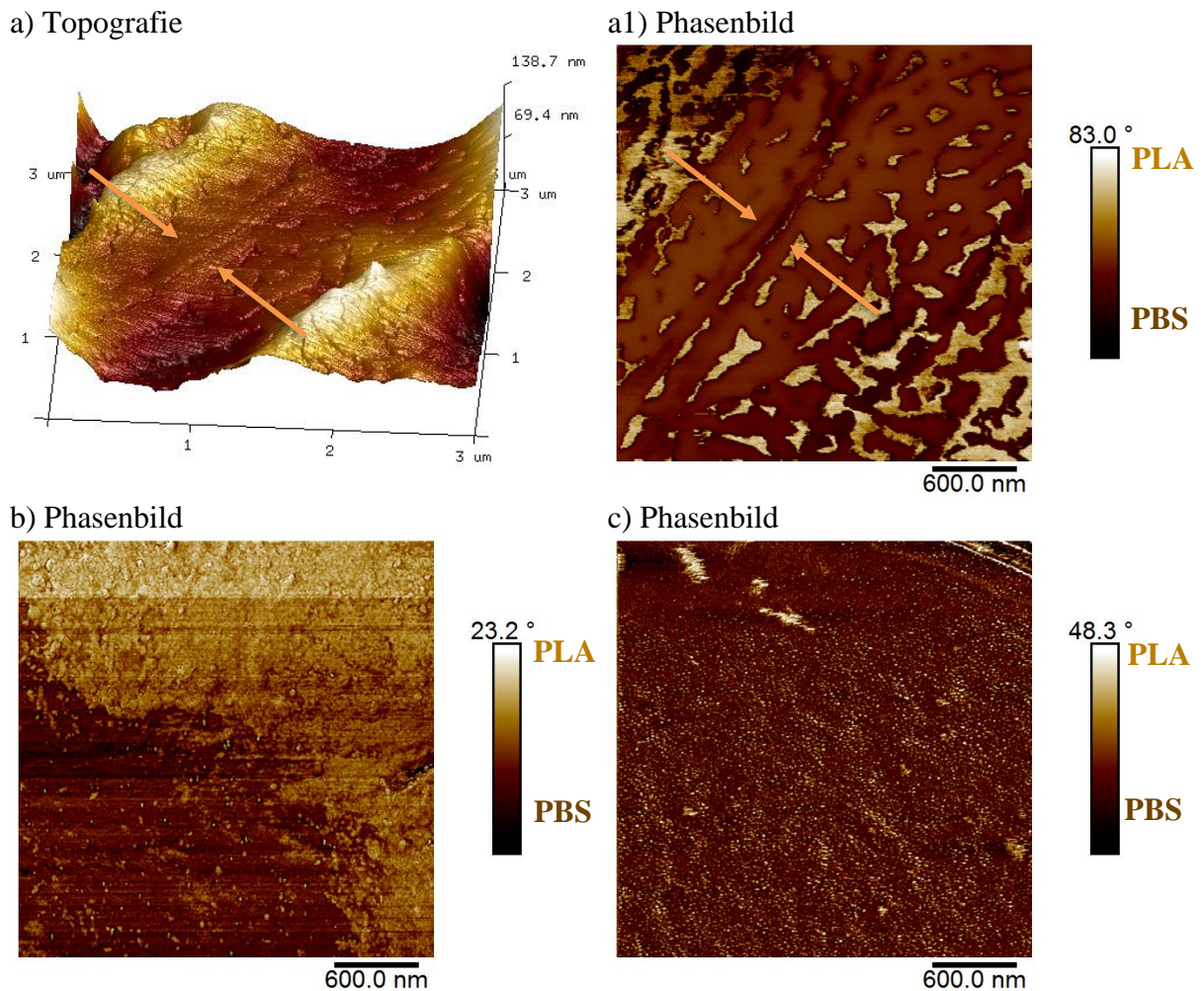


Abbildung 6.25: AFM Aufnahmen von verschiedenen Interdiffusionszonen eines PLA/PBS_{70/30}-Formteils. a) Topografie und a1) dazugehöriges Phasenbild. b) und c) zeigen Phasenbilder anderer Zonen.

Die Topografie der Interdiffusionszone in Abbildung 6.25 a ist flach, was im Vergleich zu den expandierbaren Partikel auf die veränderte Probenpräparation zurückzuführen ist. Bei der Aufnahme wird die Schnittkante vermessen. Daher ist die weitere Auswertung der Topografie in diesem Fall nicht sinnvoll. Das entsprechende Phasenbild Abbildung 6.25 b zeigt, dass die Schweißnaht hauptsächlich aus PBS besteht. Dies stimmt mit anderen Ergebnissen überein. Durch weitere Betrachtung des Phasenbildes lässt sich auch die Zone genauer lokalisieren (s. Abbildung 6.25 a1, Pfeile). In Richtung des Partikelinneren ist dabei eine Zunahme an PLA zu erkennen. Diese Beobachtung deckt sich mit der bereits aufgestellten Vermutung, dass sich das PLA nahe der Oberfläche befindet und im FTIR ebenfalls gemessen wird. Zusätzlich erklärt dies die beobachtete Häutung der Partikel (s. Abbildung 6.22 b). Während die Schweißnaht hauptsächlich aus PBS besteht, nimmt in Richtung der Zelle der Anteil an PLA zu und führt zum Abriss der PBS Partikelhaut. Wie in Abbildung 6.25 c und d zu erkennen ist, ist der Anteil an PBS über verschiedene Schweißnähte unterschiedlich hoch. Neben Schweißnähten, die hauptsächlich aus PBS bestehen (Abbildung 6.25 b und d) finden sich auch Bereiche an denen vermehrt PLA vorhanden (Abbildung 6.25 c). Insgesamt kann demnach eher auf eine inhomogene Verschweißgüte rückgeschlossen werden, was sich auch durch die Mischung von *intra-bead* und *transbead* Versagen beim Bruch der Formteile äußert (s. Abbildung 6.22).

6.1.5 Zusammenfassung der PLA/PBS Versuche

In diesem Kapitel ist das Zusammenspiel der beiden teilkristallinen Polymere PLA und PBS untersucht worden. Der Einfluss unterschiedlicher Blendzusammensetzungen auf die Verarbeitbarkeit (Expansions- und Diffusionsverschweißverhalten) wurde systematisch untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass beide Polymere über die in dieser Arbeit relevanten Blendzusammensetzungen nicht mischbar sind, jedoch eine Affinität vorliegt. Aufgrund der sehr langsamen Kristallisation des PLA liegt dieses bei den expandierbaren Partikeln amorph vor. Auch das Blenden mit bis zu 30 % PBS änderte nichts an dem Kristallisationsverhalten des PLA. Da die T_g von PLA über der Lagertemperatur (Raumtemperatur) liegt, sind die Partikel lagerstabil. Abschließend konnten die Partikel mittels Heißdampfs aufgeschäumt werden. Durch die durchgeführten Untersuchungen konnte kein Widerspruch mit Hypothese 1 gefunden werden:

Hypothese I:

Auch teilkristalline Polymere eignen sich zur Herstellung expandierbarer Partikel. Die Schlüsselfaktoren sind dabei die Lage der Glasübergangstemperatur relativ zur Lager-temperatur, die Kristallisationskinetik und der damit verbundene Grad der Kristallinität der Hauptkomponente im expandierbaren Partikel.

Durch Charakterisierung der geschäumten Partikel, unter anderem mittels AFM, konnte gezeigt werden, dass während des Aufschäumens zwei Vorgänge parallel stattgefunden haben. Einerseits kristallisiert das PLA bei der Expansion aufgrund der induzierten Dehnung und es bildet sich im geschäumten Partikel neben dem Schmelzpeak des PBS (ca. 115 °C) ein weitere Schmelzpeak bei ca. 155 °C aus. Andererseits wird das PBS erweicht und fließt während der Expansion an die Oberfläche. Das PBS benetzt dabei sowohl die Oberfläche selbst als auch die Zellwände. Der Anteil an PBS nimmt somit bei allen hier untersuchten Blendzusammensetzungen (10 %, 20 % und 30 % PBS) an der Oberfläche im Vergleich zur ursprünglichen Zusammensetzung um bis zu 10 % zu.

Anhand unterschiedlicher Blendzusammensetzungen konnte zwar gezeigt werden, dass der durch zwei unterschiedliche Schmelzpeaks vorhandene Doppelpeak eine Diffusionsverschweißung ermöglicht, jedoch war eine hohe Verschweißgüte erst ab einem Anteil von mindestens 23 % PBS auf der Oberfläche möglich. Anhand dieser Beobachtungen war es nicht möglich die zweite Arbeitshypothese zu widerlegen:

Hypothese II:

Ein Doppelschmelzpeak ermöglicht das Verarbeiten der Partikel zu einem Formteil. In einem nicht mischbaren Blendsystem wird dieser Doppelpeak durch zwei teilkristalline Polymere hervorgerufen. Während die hochschmelzende Komponente für die Schaumstabilität sorgt, ermöglicht die niedrig schmelzende Komponente die Formgebung, jedoch nur, wenn diese in ausreichender Menge an der Oberfläche des Schaumpartikels vorliegt.

Aufgrund der geringen Affinität der beiden verwendeten Polymere findet das mechanische Versagen der Formteile entweder an einer Fehlstelle (z. B. Lunker) oder nahe der Oberfläche an einem Phasenübergang von PLA und PBS statt. Letzteres führt dann zu einer Häutung der Partikel nahe der Oberfläche.

Die komplexen Vorgänge von der Herstellung der Partikel hinweg über alle Prozessschritte hinweg sind schematisch in Abbildung 6.26 dargestellt.

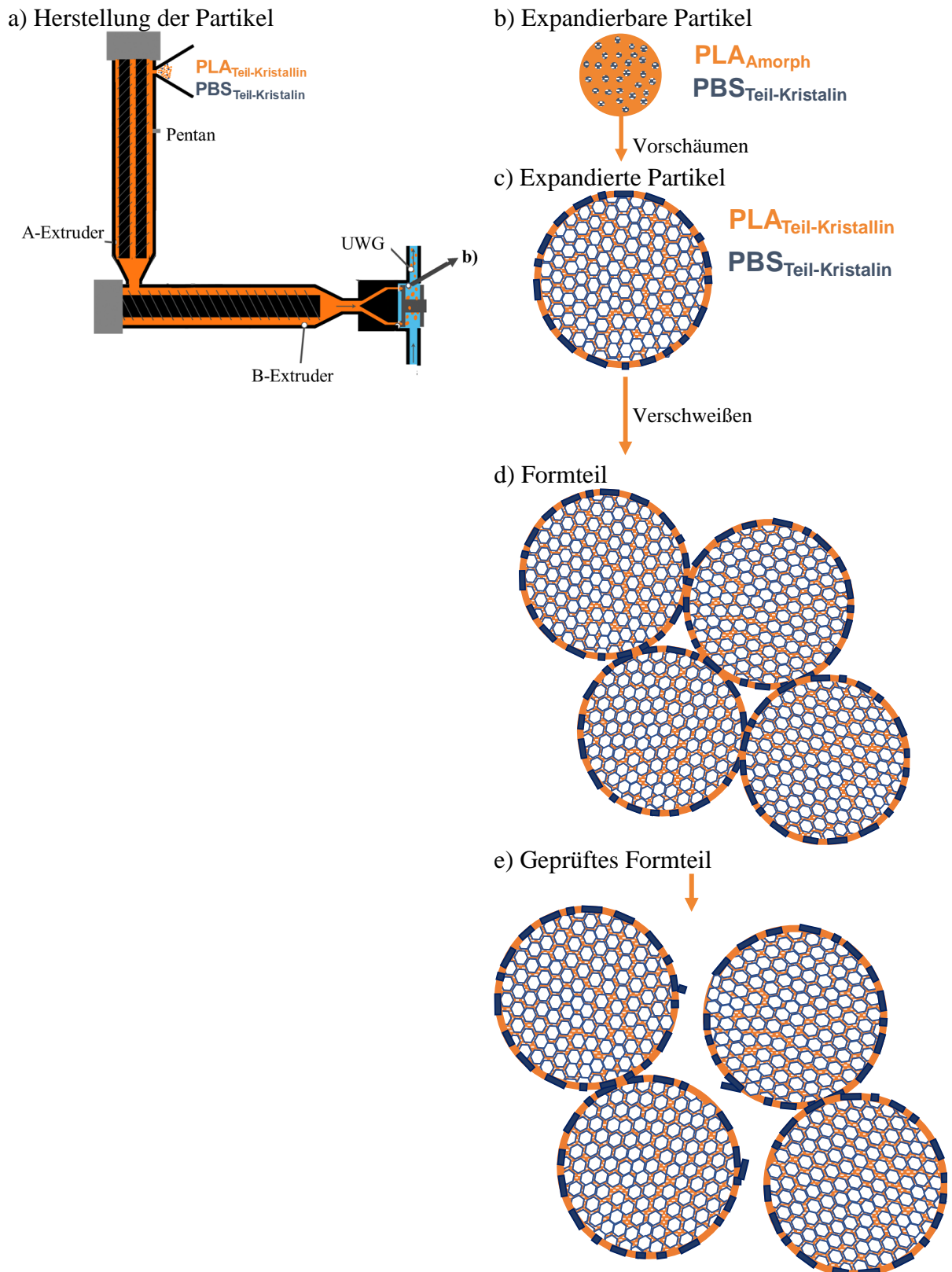


Abbildung 6.26: Schematische Darstellung aller Prozessschritte und des Verhaltens der beiden Blendpartner (PLA – orange, PBS – blau) bei einem Formteil mit hohem Anteil an PBS. a) Herstellung; b) expandierbare Partikel, c) expandierte Partikel, d) Formteil und e) geprüfetes Formteil.

6.2 Partikelschäume auf Basis von PLA und LDPE

Im zweiten Kapitel werden die Arbeitshypothesen an einem weiteren Blendsystem, bestehend aus zwei teilkristallinen Polymeren, überprüft. Dies soll zeigen, ob die aufgestellten Hypothesen nur bei dem vorher getesteten polyesterbasierten System gültig sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der untersuchte Blendpartner PBS durch ein anderes Polymer ersetzt. Aufgrund der vergleichbaren mechanischen Eigenschaften wird PBS in der Literatur als biologisch abbaubare Alternative von Polyolefinen geführt [85,189]. Durch die Wahl von LDPE als neuen Blendpartner können vergleichbare mechanische und thermische Eigenschaften erwartet werden. Dadurch lassen sich ähnliche Prozesse bzw. Prozessparameter verwenden [189]. Gleichzeitig kann durch die Wahl von LDPE eine größere Bandbreite an verschiedenen Typen vergleichend eingesetzt werden. So können weitere Zusammenhänge, wie beispielsweise über den Einfluss des Molekulargewichtes und des Verzweigungsgrades des Blendpartners auf die Verarbeitung von PLA basierten Partikelschäumen, herausgearbeitet werden.

6.2.1 Charakterisierung des PLA/LDPE Systems

Zur Evaluierung werden drei unterschiedliche LDPE Typen gewählt. Diese unterscheiden sich sowohl im Molekulargewicht als auch im Verzweigungsgrad. Die Typen werden im Folgenden charakterisiert und Unterschiede herausgearbeitet, da abgesehen von den Datenblättern [151–153], keine weiteren Daten zur Verfügung stehen. In Abbildung 6.27 sind die thermischen und die rheologischen Eigenschaften im Vergleich zum PBS dargestellt. Die verwendeten Farben werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit für die jeweiligen Typen beibehalten.

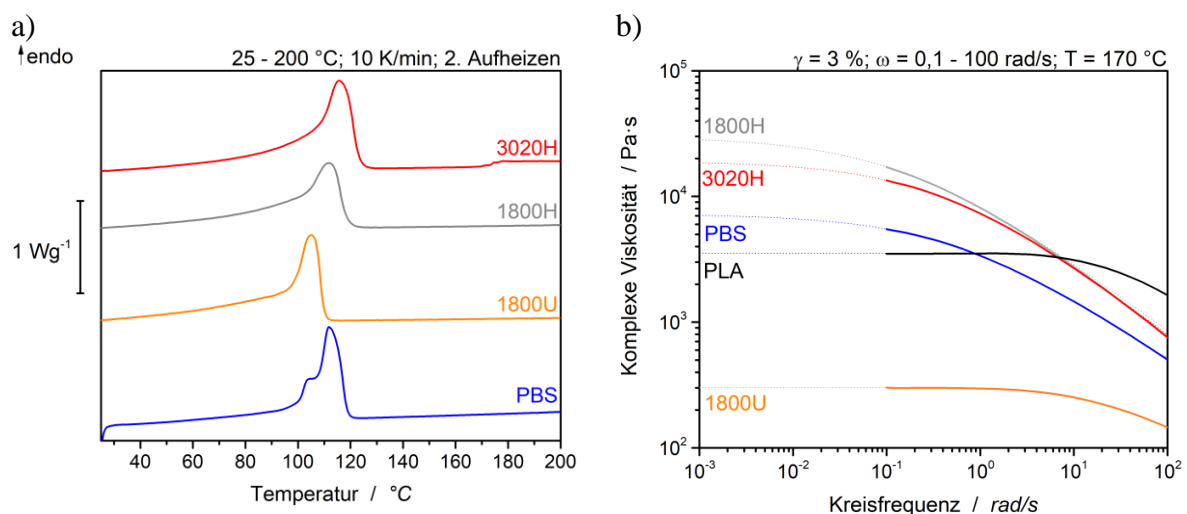


Abbildung 6.27: a) DSC Thermogramm 2. Aufheizen und b) Platte-Platte Rheologie mit Carreau-Yasuda Fit der unterschiedlichen LDPE Typen im Vergleich zu PLA und PBS.

Abbildung 6.27 a zeigt, dass die thermischen Eigenschaften der unterschiedlichen LDPE Typen sich im Vergleich nur geringfügig vom PBS unterscheiden. Alle Polymere zeigen einen Schmelzpeak zwischen 105 °C und 115 °C und eine Kristallinität von ungefähr 30 %. Die leicht unterschiedlichen Schmelzpeaktemperaturen der LDPE Typen lassen sich auf unterschiedliche Molekulargewichte zurückzuführen [190]. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Schmelztemperatur ebenfalls zu. Dementsprechend besitzt das 1800U das geringste und das 3020H das höchste Molekulargewicht. Diese Ergebnisse decken sich auch mit den unterschiedlichen Nullscherviskositäten, welche in direkter Korrelation mit dem Molekulargewicht stehen [191]. Die beiden H Typen (1800H und 3020H) unterscheiden sich hier nur gering. Der Schmelzpeak des 3020H ist im Vergleich zum 1800H nur wenige Grad höher, die Nullscherviskosität jedoch geringer. Gleichzeitig beginnt die Scherverdünnung bereits bei kleineren Frequenzen. Dies lässt darauf schließen, dass das Molekulargewicht der Hauptkette vergleichbar ist, der 3020H Typ aber mehr Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatomen aufweist. Mehr Verzweigungen senken die Verschlaufungsdichte und somit die Nullscherviskosität [192].

Somit lässt sich für die weiteren Untersuchungen festhalten, dass zwar drei zum PBS vergleichbare LDPE Typen ausgewählt werden konnten, diese sich aber in den rheologischen Eigenschaften und im Verzweigungsgrad unterscheiden. So haben die beiden H Typen eine vergleichbare Nullscherviskosität, unterscheiden sich aber im Verzweigungsgrad. Die 1800 Typen besitzen eine vergleichbare Anzahl an Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatomen, unterscheiden sich aber im Molekulargewicht der Hauptkette. Durch diese Wahl lassen sich die Auswirkungen der Unterschiede auf die Verarbeitbarkeit von PLA basierten Partikelschäumen nachfolgend gut herausarbeiten.

Die unterschiedlichen Materialien und Zusammensetzungen werden zur Untersuchung der Blendeigenschaften und für spätere Schäumversuche im Labormaßstab geblendet. In Abbildung 6.28 sind die hergestellten Granulate dargestellt.

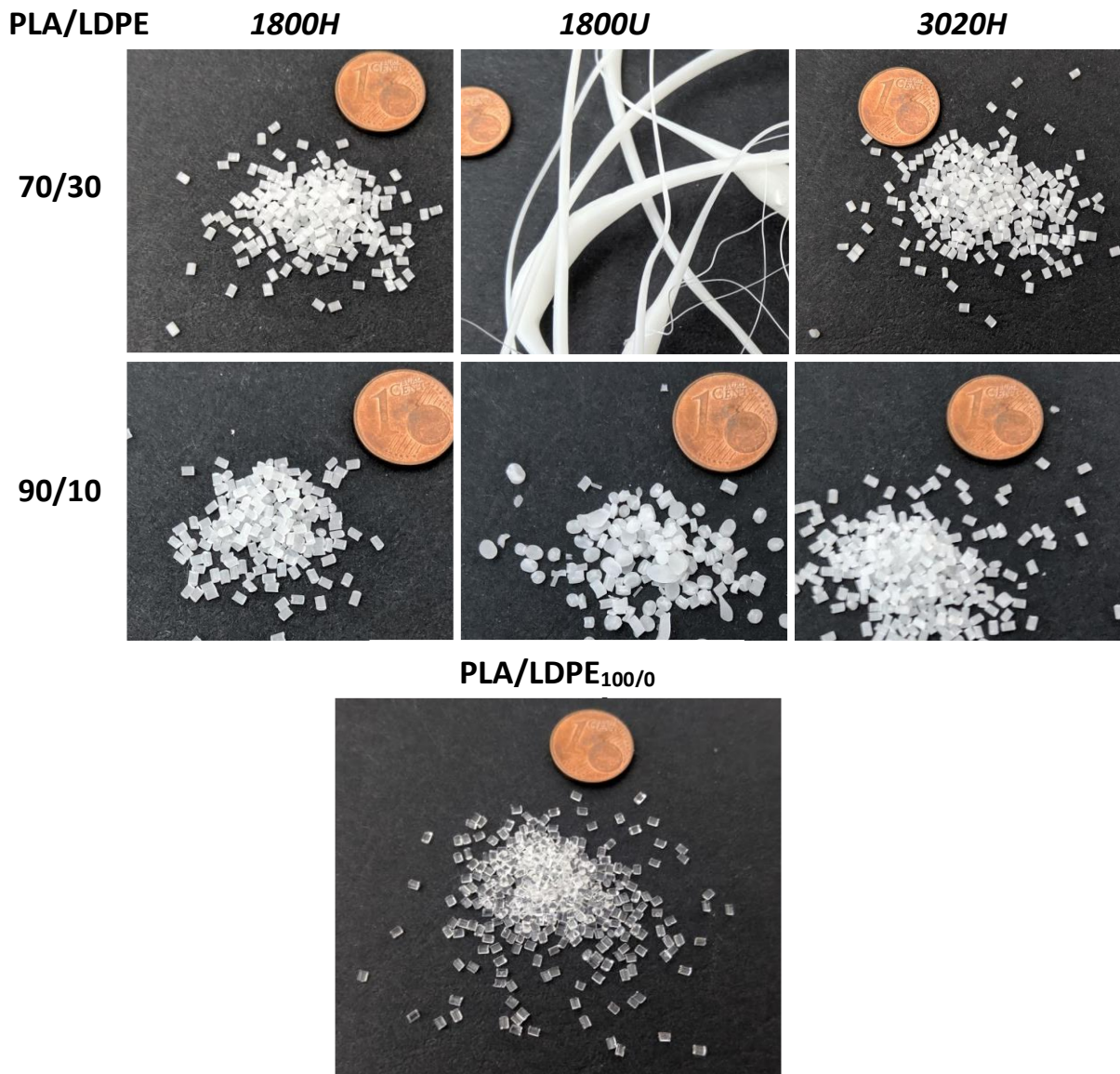


Abbildung 6.28: Granulate der unterschiedlichen Blends im Vergleich zum prozessierten PLA/LDPE_{100/0}.

Die Aufnahmen zeigen deutlich, dass das PLA aufgrund der Kühlung im Wasserbad transparent und somit amorph vorliegt. Im Vergleich dazu sind die PLA/LDPE Blends aufgrund der zu erwartenden nicht Mischbarkeit, weißlich trüb. Außerdem wirkt sich die geringe Viskosität des 1800U auf die Verarbeitbarkeit aus. 1800U lässt sich nicht zu Granulat verarbeiten. Im Labormaßstab wird von dieser Blendzusammensetzung nur die PLA/1800U_{90/10} Variante untersucht.

Wie im Stand der Technik, als auch in den Ergebnissen von Kapitel 1 gezeigt, ist PLA mit nahezu allen Polymeren nicht mischbar. Dies gilt auch für LDPE [14]. Zur Überprüfung werden am Beispiel der PLA/1800H Blends die thermischen Eigenschaften mittels DSC und DMA bestimmt (s. Abbildung 6.29).

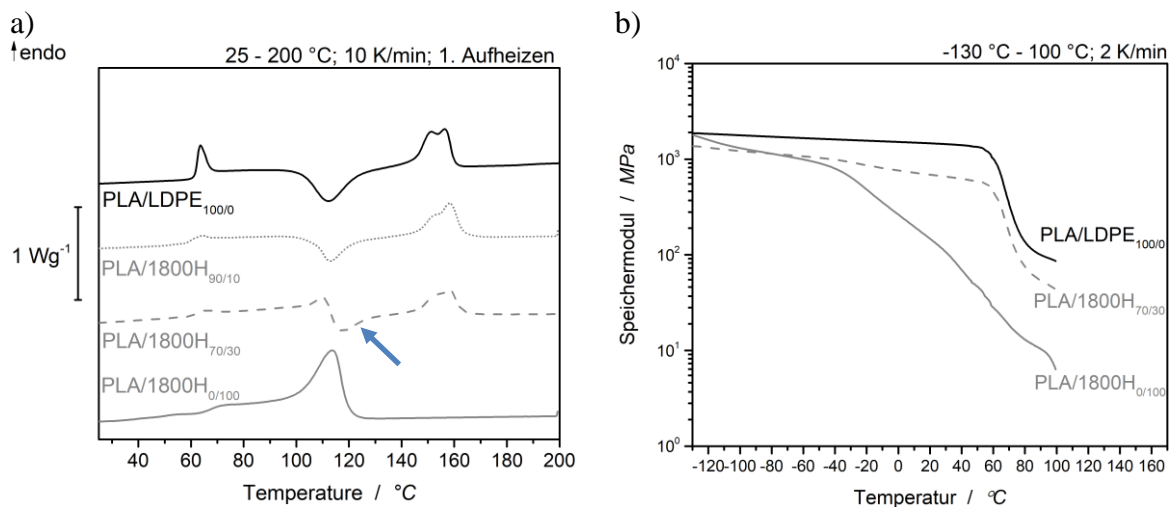


Abbildung 6.29: a) DSC Thermogramm 1. Aufheizen und b) DMA in Torsion der PLA/LDPE Blends im Vergleich zum prozessierten PLA und LDPE.

Die in Abbildung 6.29 gezeigten Graphen bestätigen die Vermutung eines nicht mischbaren Blends. Weder die T_g des PLA noch die Schmelztemperaturen sind verschoben. Zusätzlich ist im DSC Thermogramm zu erkennen, dass das LDPE keinen Einfluss auf das generelle thermische Verhalten des PLA hat und dieses auch, unter Betrachtung der Kaltkristallisation bei ca. 100 °C, im Blend amorph vorliegt. Eine Bestimmung der Kristallinität ist nicht möglich, da sich der Kaltkristallisationspeak des PLA mit dem Schmelzpeak des LDPE überlagert (Pfeil).

Die Blendmorphologie des PLA/LDPE Blends an der Oberfläche der Partikel kann mittels REM charakterisiert werden:

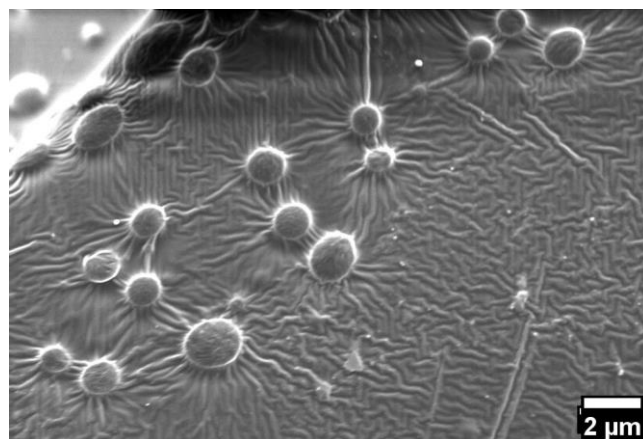


Abbildung 6.30: REM Aufnahme der Oberfläche einer ungeschäumten PLA/1800H_{70/30} Probe.

Auf der Oberfläche der Probe ist eine tröpfchenartige Blendmorphologie zu erkennen, wobei das PLA die Majoritäts- und das LDPE die Minoritätsphase bildet. Diese Blendmorphologie wird ebenfalls in der Literatur für PLA/LDPE Blends beschrieben [193,194]. Durch die Charakterisierung mittels REM kann auf die aufwendige Oberflächencharakterisierung mittels AFM verzichtet werden.

Zusammenfassung der thermischen Eigenschaften der PLA/LDPE Blends

Generell kann zusammengefasst werden, dass die thermischen Eigenschaften der neuen Blends vergleichbar zu den PLA/PBS Blends sind. Das PLA liegt nach der Verarbeitung amorph vor und sollte sich daher als Treibmittelspeicher eignen. Beide Polymere sind nicht mischbar und es konnte eine tröpfchenartige Blendmorphologie festgestellt werden. Durch die Auswahl und Charakterisierung der LDPE Typen waren untereinander Unterschiede im Molekulargewicht und im Verzweigungsgrad ersichtlich, welche im weiteren Verlauf mit der Verarbeitbarkeit (Schäum- und Diffusionsverschweißverhalten) korreliert werden können.

6.2.2 Schäumen mit CO₂ und Formgebung der PLA/LDPE Partikel

Zur ersten Abschätzung über den Einfluss der Blendzusammensetzung mit unterschiedlichen Blendpartnern und zur Eingrenzung der Versuchsmatrix werden erste Schäumversuche im Labormaßstab mit CO₂ durchgeführt. Dazu werden die hergestellten Partikel in einem Autoklav bei 50 bar mit CO₂ beladen und anschließend im Glycerinbad geschäumt. Im Glycerinbad kann der Aufschäumprozess bei Temperaturen über 100 °C auf einfache Weise nachgestellt werden. Da bereits bei den PLA/PBS Partikeln festgestellt werden konnte, dass eine geringe Aufschäumzeit ausreichend ist, um vollständig geschäumte Partikel zu erreichen, wird die Temperatur in diesen Versuchen auf 115 °C erhöht. Vorversuche haben ergeben, dass sich für alle PLA/LDPE Typen bei dieser Temperatur die geringsten Dichten bei gleichzeitig kurzen Vorschäumzeit erzielen lassen. Außerdem kann trotz der höheren Viskosität des Glycerins im Vergleich zum Wasserdampf ein homogenes Temperaturprofil und somit Schaumergebnis bei geringen Aufschäumzeiten erzielt werden.

In Abbildung 6.31 sind die Dichten der geschäumten Partikel in Abhängigkeit der CO₂ Beladungszeit dargestellt. Dazu werden zu Beginn die PLA/LDPE_{90/10} Partikel im Vergleich zu den Referenzpartikeln PLA/LDPE_{100/0} untersucht.

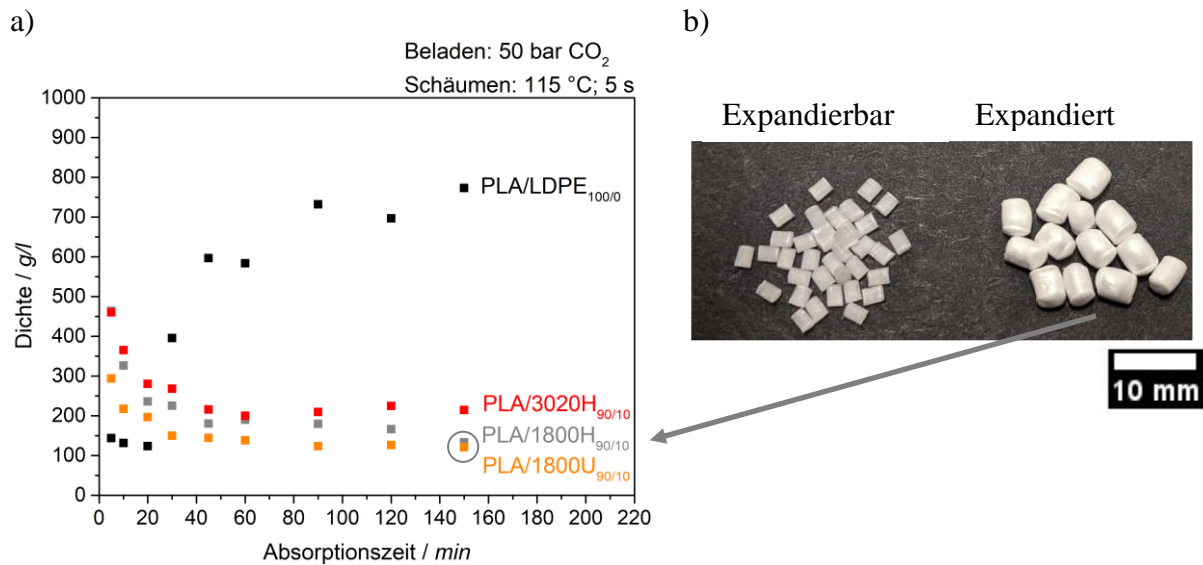


Abbildung 6.31: a) Dichte der expandierten PLA/LDPE_{90/10} Partikel in Abhängigkeit der CO₂ Absorptionszeit im Vergleich zur Referenzprobe. b) Vergleich der expandierbaren und expandierten PLA/1800H_{90/10} Partikel.

Während sich die PLA/LDPE_{90/10} Partikel mit steigender Absorptionszeit und somit auch steigendem Treibmittelgehalt (s. Anhang, Abbildung 9.3) zu geringeren Dichten schäumen lassen, verhalten sich die PLA/LDPE_{100/0} Partikel entgegen diesem Trend. Bereits nach einer Absorptionszeit von 20 min können Dichten von ungefähr 100 g/l erreicht werden. Mit steigender Absorptionszeit nimmt die Expansion dann aber ab und nach 30 min werden nur noch Dichten von ungefähr 400 g/l erreicht. Hier zeigt sich deutlich, dass der Blendpartner LDPE, zumindest beim Schäumen mit CO₂, einen deutlichen Einfluss auf die generelle Schäumbarkeit der Partikel hat. Um dieses Verhalten der PLA/LDPE Partikel im Vergleich zum Referenzmaterial zu untersuchen, sind in Abbildung 6.32 DSC Kurven dargestellt. Zur Untersuchung werden die Proben unterschiedlich lange mit CO₂ beladen und anschließend das Treibmittel wieder vollständig desorbiert.

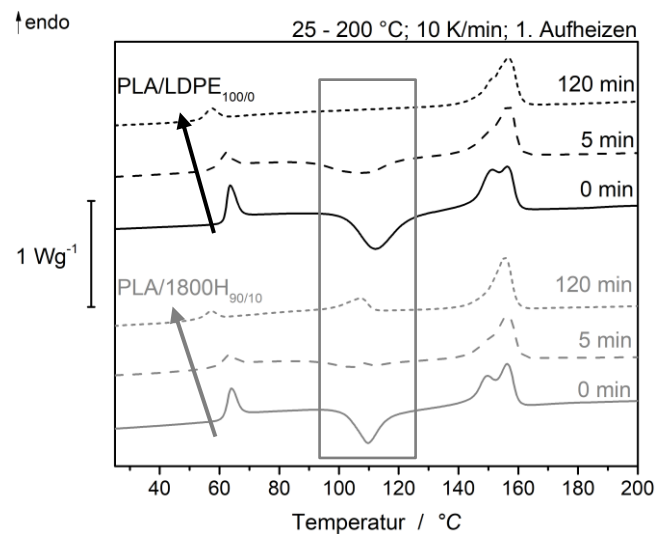


Abbildung 6.32: DSC Thermogramm 1. Aufheizen nicht geschäumter PLA/LDPE Proben nach unterschiedlicher CO₂ Beladungszeit und nachfolgender Desorption.

Mit zunehmender Beladungszeit steigt die Menge an absorbiertem CO₂. Bereits nach 5 min beträgt der CO₂ Gehalt ca. 10 % Gew.%, nach 60 min ist die Probe mit einem Gehalt von 20 Gew.% CO₂ vollständig gesättigt (s. Anhang, Abbildung 9.3). Im Vergleich zu anderen Polymeren ist diese hohe Aufnahme auf die Affinität des PLA, genauer der Carboxylgruppe, mit dem CO₂ zurückzuführen [195,196]. Da sich das CO₂ an die Polymerketten anlagert, erhöht sich das freie Volumen und die Scherviskosität nimmt ab [86]. Dieser weichmachende Effekt ist in Abbildung 6.32 durch die Verschiebung der T_g des PLA zu niedrigeren Temperaturen zu erkennen (Pfeile). Obwohl zum Zeitpunkt der Messung das CO₂ vollständig desorbiert ist, scheint die Zunahme des freien Volumens zumindest teilweise erhalten zu bleiben. Es kann angenommen werden, dass die T_g während der Beladung bei noch geringeren Temperaturen liegt und bei Raumtemperatur eine Kettenbeweglichkeit möglich ist. Diese führt zur Kristallisation der Partikel. Im Thermogramm zeigt sich dies durch Abnahme des Kaltkristallisationspeaks des PLA (Kasten). Aufgrund der Kristallisation der PLA/DLPE_{100/0} ist die Expansion erschwert und wie in Abbildung 6.31 gezeigt ist eine Expansion nach einer Beladungszeit von über 20 min nicht mehr möglich.

Im Gegensatz zu den PLA/DLPE_{100/0} Partikeln lassen sich die PLA/LDPE_{90/10} Partikel mit steigender Absorptionszeit zu geringen Dichten schäumen, obwohl auch hier bis zu 15 Gew.% CO₂ aufgenommen werden und während der Beladung das PLA kristallisiert. Die Gesamtkristallinität beider Proben ist dabei vergleichbar. Vermutlich kristallisiert das PLA in den PLA/LDPE_{90/10} Partikeln aber zu kleineren, weniger perfekten bzw. dünneren Kristallen, da die Kettenbeweglichkeit des PLA aufgrund des LDPE zwar vorhanden, aber gehindert ist. Im Thermogramm zeigen sich die weniger perfekten Kristalle im Blend in einer zu geringeren

Temperatur verschobenen Schmelztemperatur ($\Delta 5$ K) So können die PLA/LDPE_{90/10} Partikel, trotz kristallinem PLA, expandieren.

Ein Vergleich der PLA/LDPE_{90/10} Partikel untereinander zeigt, dass sich ein niedermolekulares LDPE (1800U) zu Dichten von ca. 100 g/l schäumen lässt, während die Dichten der H-Typen schon bei ca. 130 g/l liegen. Dies ist vermutlich auf zwei, nur schwer voneinander trennbare, Ursachen zurückzuführen. Wie in Abbildung 6.27 gezeigt, liegt der Schmelzpeak des niedermolekularen 1800U wenige Grad niedriger als der Schmelzpeak der H-Typen. Bei einer Temperatur von 115 °C ist das 1800U nahezu vollständig aufgeschmolzen, während die anderen Typen teilweise noch kristallin vorliegen. Während der Expansion kann daher das 1800U ungehindert fließen, während bei den H-Typen die kristallinen LDPE Bereiche eine Expansion behindern.

Auch die Unterschiede in der Schaumdichte der Blends mit den H-Typen 1800H (130 g/l) und 3020H (215 g/l) können auf zwei Effekte zurückgeführt werden. Einerseits sind das die bereits erwähnten Temperaturunterschiede der Schmelzpeaks. Hier besitzt das 3020H die höchste Schmelztemperatur aller LDPE Typen. Andererseits weist der 3020H Typ die meisten Verzweigungen auf, welche zwar in der Scherrheologie zu einer geringen Viskosität, bei der Expansion aber zu einer ausgeprägteren Dehnverfestigung führen, die das Aufschäumen erschwert [197]. Eine Messung der unterschiedlichen Dehnverfestigung für einen direkten Vergleich bei 115 °C ist jedoch nicht möglich, da teilweise die Proben bei dieser Temperatur vollständig geschmolzen sind. Aus diesem Grund wird für diese Annahme auf die Literatur verwiesen [198]. Aufgrund der im Vergleich schlechtesten Schäumbarkeit der PLA/3020H_{90/10} Partikel wird dieser Blend im weiteren Verlauf der Arbeit nicht weiter betrachtet.

Demnach kann festgehalten werden, dass sowohl das Molekulargewicht (Viskosität) als auch der Verzweigungsgrad (Länge bzw. Anzahl der Verzweigungen) des Blendpartners einen Einfluss auf die Schäumbarkeit eines PLA basierten Partikelschaumes hat. Nach derzeitigem Stand besitzt der Blendpartner für eine gute Expansion der Partikel idealerweise eine geringe Viskosität bei einem geringen Verzweigungsgrad.

Neben der Schäumbarkeit ist bei Partikelschäumen auch die Formgebung entscheidend. Wie bereits bei den geschäumten PLA/PBS Partikeln gezeigt, sollte auch bei den geschäumten PLA/LDPE Partikeln ein Doppelschmelzpeak entstehen und sich der niedrigschmelzende Blendpartner an der Oberfläche anreichern. Um die thermischen Eigenschaften zu untersuchen sind in Abbildung 6.33 die 1. Aufheizkurven der Partikel nach dem Schäumen dargestellt.

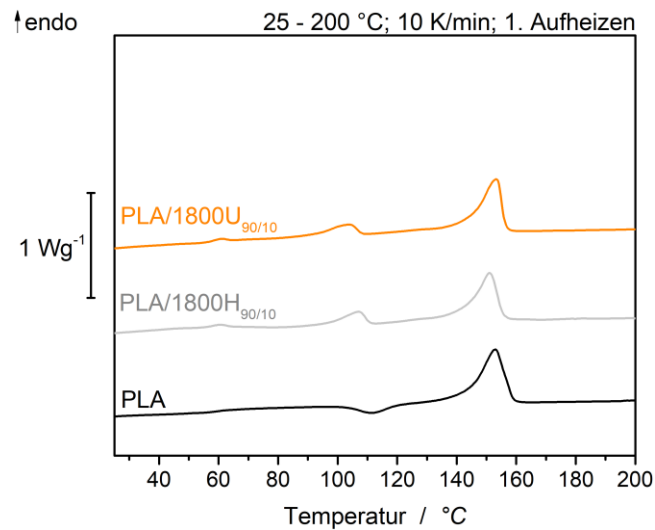


Abbildung 6.33: DSC Thermogramme (1. Aufheizkurve) der geschäumten PLA/LDPE Partikel.

Trotz der geringen Schäumzeit von 5 s führt auch hier die Expansion zur Ausbildung eines Doppelpeaks. Wie bereits in Kapitel 6.1 erläutert, wird die schnelle Kristallisation des PLA auf einen überlagerten Effekt der deformationsinduzierten- und Kaltkristallisation zurückgeführt.

Die Oberfläche der geschäumten Partikel wird dabei analog zu den PLA/PBS Partikeln mittels FTIR untersucht. In diesem Fall wird neben der Polyesterbande des PLA bei 1751 cm^{-1} , die Valenzschwingung der CH_2 Gruppe des LDPE bei 2850 cm^{-1} [175] ins Verhältnis gesetzt. Wie in Abbildung 9.4 (Anhang) zu erkennen, sind diese Banden in diesem Fall polymerspezifisch, da keine Überlagerung stattfindet. Da aber auch PLA CH_2 Gruppen besitzt, wird auf die Angabe eines genauen Blendverhältnisses verzichtet und nur ein Peakverhältnis angegeben. In Abbildung 6.34 a sind beispielhaft die FTIR Spektren der nicht geschäumten und der geschäumten PLA/1800H_{90/10} Partikel dargestellt. In Abbildung 6.34 b sind die Peakverhältnisse beider LDPE Typen über die Beladungszeit dargestellt. Die Beladungszeit korreliert dabei direkt mit der Dichte der Partikel.

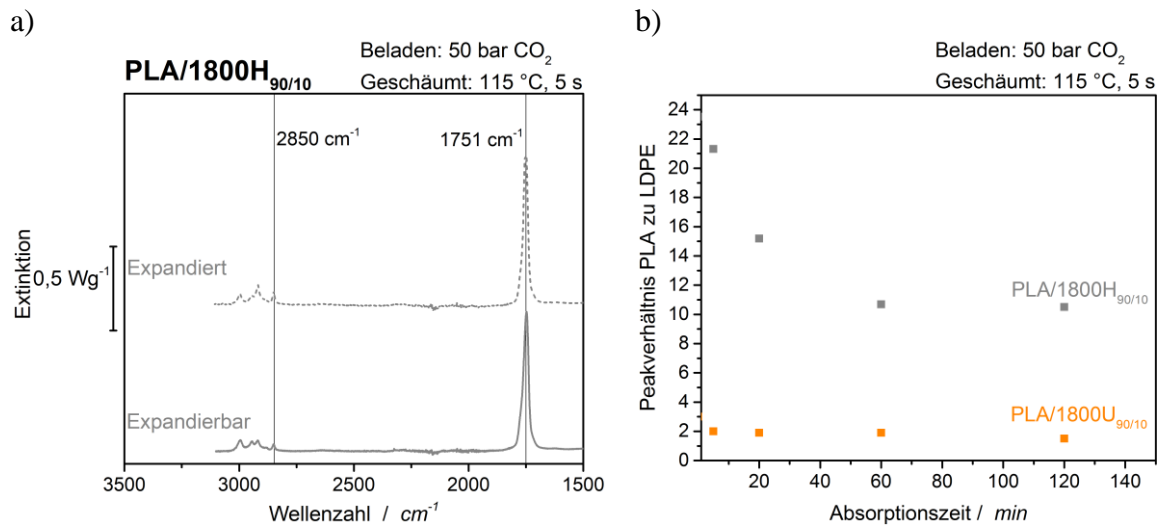


Abbildung 6.34: a) FTIR Spektrum der expandierbaren und expandierten PLA/1800H_{90/10} Partikel. b) Peakverhältnis PLA (1751 cm⁻¹) zu LDPE (2850 cm⁻¹).

Der direkte Vergleich der expandierbaren und expandierten PLA/1800H_{90/10} Partikel zeigt, dass mit steigender Absorptionszeit und somit auch steigender Expansion (s. Abbildung 6.31) die Menge des Blendpartners auf der Oberfläche zunimmt. Im Kontrast dazu ist das Peakverhältnis bei den niederviskosen PLA/1800U_{90/10} Partikeln über den ganzen Absorptionszeitraum und damit unabhängig von der Dichte gleichbleibend. Wie auf den REM Aufnahmen in Abbildung 6.35 der nicht geschäumten Partikeloberflächen zu erkennen ist, scheint sich bereits bei der Herstellung der PLA/1800U_{90/10} Partikel das LDPE auf der Oberfläche verteilt zu haben. Bei dem höherviskosen 1800H sind diese Schlieren nicht zu erkennen und es scheint sich eine feine Blendmorphologie mit kontinuierlicher PLA Phase ausgebildet zu haben (s. Abbildung 6.30).

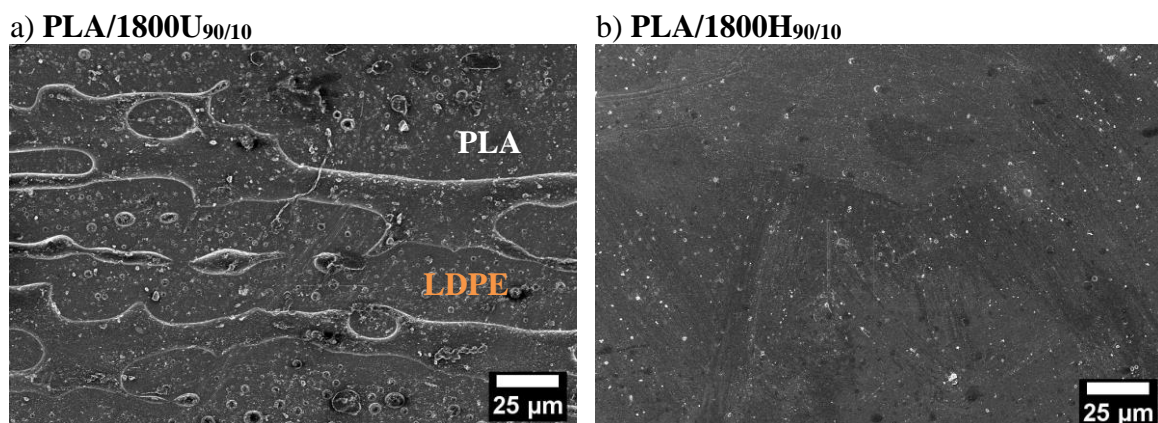


Abbildung 6.35: REM Aufnahmen der Oberflächen expandierbarer a) PLA/1800U_{90/10} und b) PLA/1800H_{90/10} Partikel.

Die Anreicherung des 1800U während der Verarbeitung führt dazu, dass sich das Blendverhältnis auf der Oberfläche durch das Schäumen nicht mehr ändert. Die Aufnahme in Abbildung 6.36 a zeigt dabei sehr gut, dass sich das LDPE auf der Oberfläche der Partikel anreichern

kann. Um diesen Effekt detaillierter zu untersuchen, sind die Oberflächen der expandierbaren und expandierten Partikel in Abbildung 6.36 nochmals mit einer höheren Vergrößerung dargestellt.

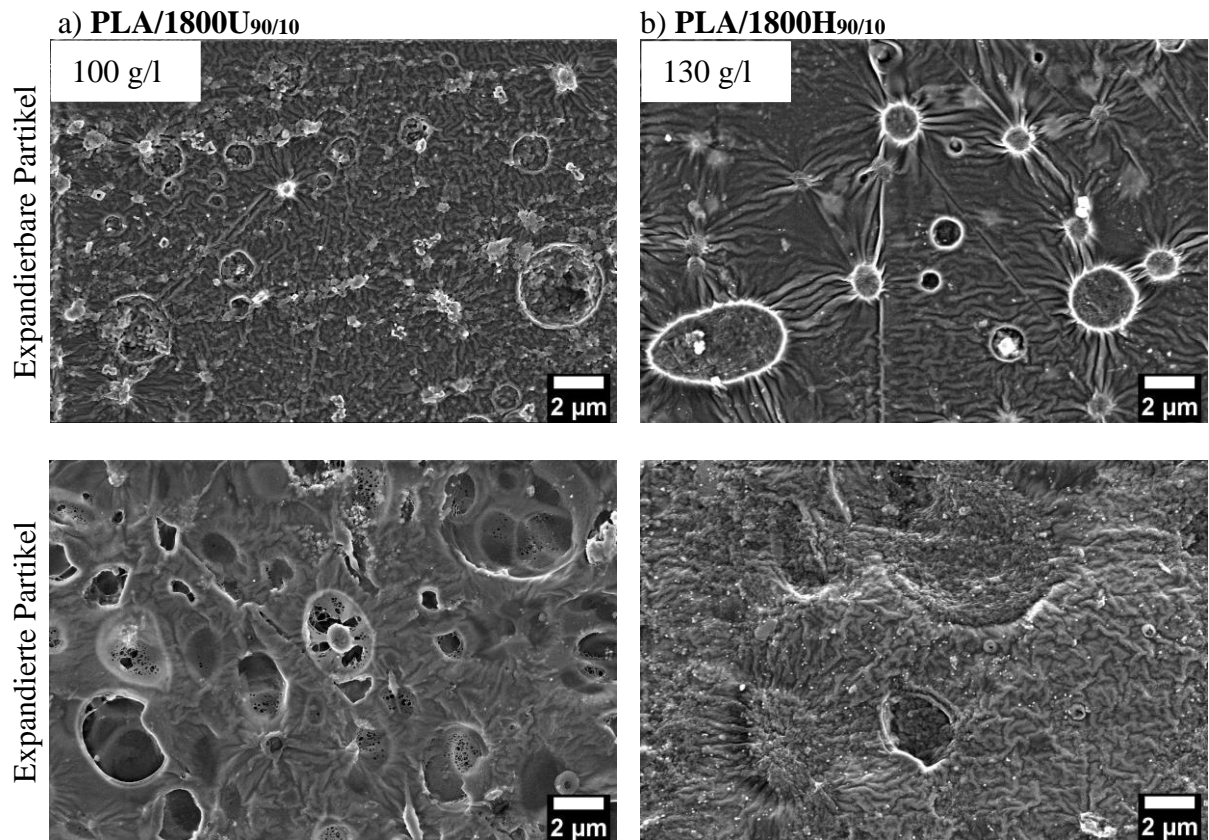


Abbildung 6.36: REM Aufnahmen der Partikeloberflächen der expandierbaren und expandierten a) PLA/1800U_{90/10} und b) PLA/1800H_{90/10} Partikel.

In der Vergrößerung (Abbildung 6.36 b) ist die bereits beschriebene Blendmorphologie an der Oberfläche der PLA/LDPE_{90/10} Partikel deutlich zu erkennen. Während bei den PLA/1800U_{90/10} Partikeln zwar eine ähnliche tröpfchenartige Blendmorphologie erkennbar ist, ist die Oberfläche von einer dünnen LDPE Schicht überzogen. Aufgrund des geringen Widerstands des 1800U gegenüber der Expansion des PLA scheint die Partikelhaut aufzureißen. Im Vergleich dazu ist die Oberfläche der geschäumten PLA/1800H_{90/10} Partikel geschlossen. Zusätzlich zeigt sich, dass durch die Expansion das höherviskose 1800H an die Oberfläche fließt.

Zur Untersuchung, ob nur die Partikeloberfläche aufgerissen ist oder es generell zu einem offenzelligen Schaum kommt, sind in Abbildung 6.37 REM Aufnahmen der Zellmorphologie dargestellt.

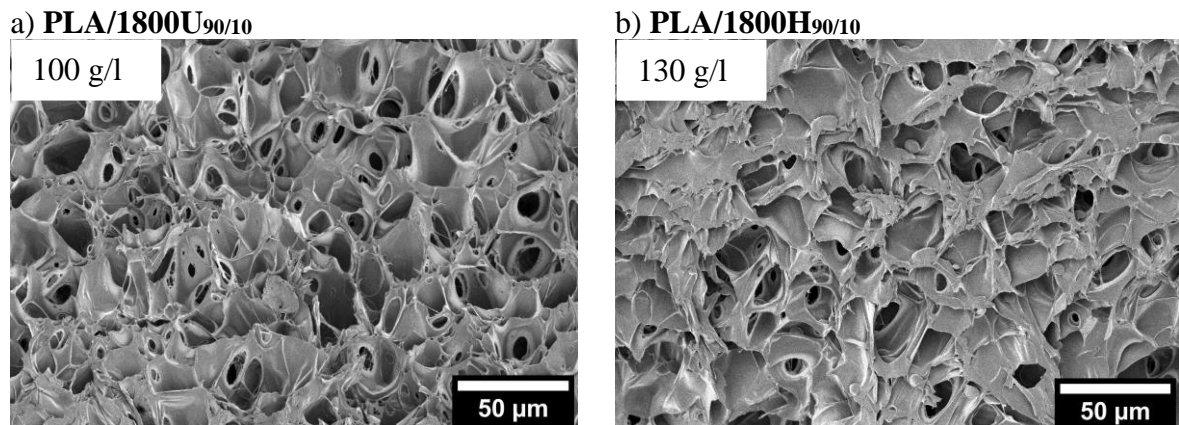


Abbildung 6.37: Zellmorphologie der geschäumten a) PLA/1800U_{90/10} und b) PLA/1800H_{90/10} Partikel.

Auch in der REM Aufnahme des PLA/1800U_{90/10} Partikels zeigt sich eine offenzelligere Schaummorphologie. Der direkte Vergleich zur weitestgehend geschlossenzelligen PLA/1800H_{90/10} Probe macht deutlich, dass eine niedrige Scherviskosität des Blendpartners zu einer offenzelligen Zellmorphologie und einer aufgerissenen Partikelhaut führt.

Zwar lassen sich die PLA/1800U Partikel generell zu geringeren Dichten schäumen und das 1800U reichert sich vermehrt auf der Oberfläche an, die Zellen der Partikel reißen jedoch aufgrund der niedrigen Viskosität. Zhou *et al.* [48] zeigte, dass eine höhere Viskosität eines PLA/LDPE Blends (dort verwendendes PLA: 2003D; MFI PLA: 3,2 g/10 min) zu einer geringeren Expansion führt. In dieser Arbeit konnte nun der gegenläufige Effekt für PLA/LDPE Blends mit niedriger Viskosität gezeigt werden: in diesem Fall findet eine stärkere Expansion statt und die Zellen reißen teilweise auf. Dieses Ergebnis deckt sich auch mit anderen Untersuchungen (s. Kapitel 2.2.3 Schäumen von Polymerblends) [3,73,75,79]. Ebenfalls im Stand der Technik wurden offenzellige PLA/PBS Schäume gezeigt [84], welche sich von den geschlossenzelligen Schäumen dieser Arbeit unterscheiden. Aufgrund der hier bestätigten Korrelation zwischen Scherviskosität der Polymere und Schaummorphologie kann vermutet werden, dass in der Literatur entweder die Viskositätsunterschiede zwischen PLA und PBS zu groß oder generell die Scherviskosität des PBS zu gering war. Beide Effekte führen zu einer offenzelligen Schaummorphologie.

Wie auch bei den geschäumten PLA/PBS_{90/10} Partikeln lassen sich geschäumte PLA/LDPE_{90/10} Partikel nicht fügen (s. Anhang, Abbildung 9.5). Der Anteil des Blendpartners an der Partikeloberfläche ist zu gering. Aus diesem Grund werden die PLA/LDPE_{70/30} Partikel bei gleichen Bedingungen mit CO₂ beladen und anschließend geschäumt. In Abbildung 6.38 sind beispielhaft die Dichten der PLA/1800H_{70/30} Partikel in Abhängigkeit der Absorptionszeit dargestellt.

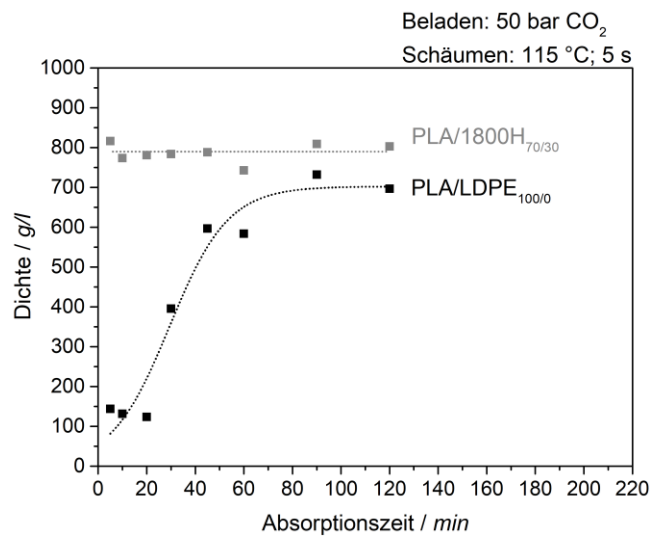


Abbildung 6.38: Dichte der geschäumten PLA/1800H_{70/30} Partikel im Vergleich zur PLA Referenzprobe.

Im Vergleich zu den PLA/LDPE_{100/0} Partikeln, aber auch zu den PLA/1800H_{90/10} Partikeln lassen sich die PLA/LDPE_{70/30} Blends nicht schäumen. Einerseits ist die Menge an absorbiertem CO₂ etwas geringer (s. Anhang Abbildung 9.3). Andererseits kann die größere Menge an LDPE die Expansion erschweren, da das CO₂ den Weg des geringsten Widerstandes sucht und die kristallinen Bereiche des LDPE bereits geschmolzen vorliegen.

Eine längere Aufschäumzeit, wie auch bei den PLA/PBS Blends mit einem hohen Anteil an PBS nötig war (s. Abbildung 6.12), führte bei den PLA/LDPE_{70/30} Partikeln jedoch nicht zu geringeren Dichten, sondern zu einem Schaumkollaps. Dies liegt vermutlich daran, dass das CO₂ im Vergleich zum Pentan schneller aus der Probe diffundiert, als der Schaum erweicht und expandiert.

Zusammenfassung der PLA/LDPE Versuche mit CO₂

Es kann festgehalten werden, dass neben der Verzweigung auch die Scherviskosität des Blendpartners eine wichtige Rolle beim Schäumen von PLA basierten Polymerschäumen spielt. Eine geringe Scherviskosität führt zwar zu einer geringen Schaumdichte, gleichzeitig aber zu einer offenzelligen Schaummorphologie. Ist der Unterschied in den Scherviskositäten beider Polymere bzw. generell die Viskosität des PLA Blendpartners zu gering, kommt es zu offenzelligen Schäumen. Weiterhin ist zu beachten, dass die Anzahl an Verzweigungen, sowie deren Molekulargewicht nicht zu hoch ausfällt. Ein hoher Verzweigungsgrad des Blendpartners führt zu einer Dehnverfestigung [198] und erschwert so die Expansion des PLA. Gleichzeitig dürfte die Anreicherung des Polymers auf der Oberfläche durch diesen Effekt geringer ausfallen als bei einem Blendpartner mit geringerem Verzweigungsgrad.

6.2.3 Schäumen mit n-Pentan und Formgebung der PLA/LDPE Partikel

Basierend auf den Ergebnissen und den Erkenntnissen aus dem vorigen Abschnitt werden nun die vielversprechendsten LDPE Blendzusammensetzungen analog zu den PLA/PBS Partikeln im Schmelzimpregniervverfahren mit n-Pentan beladen und expandierbare Partikel hergestellt. Im weiteren Verlauf werden die Proben zusätzlich mit einem „P“ gekennzeichnet, um eine bessere Unterscheidung zu den CO₂ Vorversuchen zu gewährleisten. Zusätzlich zu den PLA/LDPE^P Blends werden zur Vergleichbarkeit expandierbare Referenzpartikel ohne Blendpartner (PLA/LDPE_{100/0}^P) sowie PLA/PBS_{70/30}^P Partikel hergestellt.

In Abbildung 6.39 sind TGA Messungen der mit 7 Gew.% Pentan hergestellten Partikel, eine Woche nach Herstellung, dargestellt. Die Messung eine Woche später ermöglicht Rückschlüsse auf die Fähigkeit der Partikel das Treibmittel zu speichern.

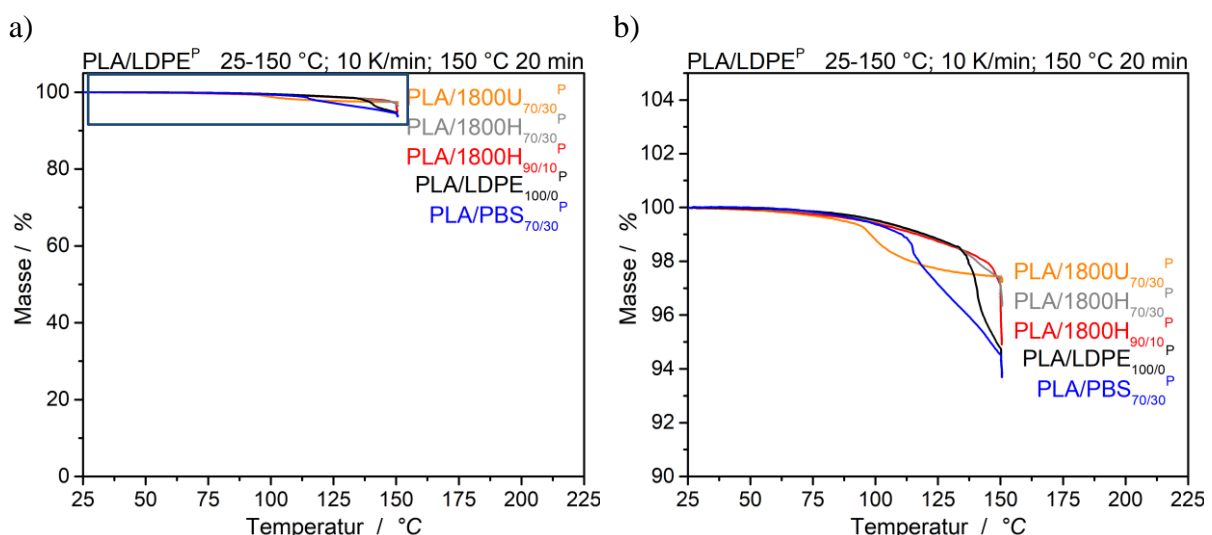


Abbildung 6.39: a) TGA Messung zwischen 25 und 150 °C zur Bestimmung des Pentangehaltes eine Woche nach der Herstellung. Vergleich der expandierbaren PLA/LDPE Partikel in einem Blendverhältnis von 70/30 und 90/10 zu PLA/LDPE_{100/0}^P und PLA/PBS_{70/30}^P. b) Vergrößerung.

Sowohl bei den expandierbaren PLA/LDPE_{100/0}^P Partikeln als auch bei den PLA/PBS_{70/30}^P Partikeln sind nach einer Woche noch über 6 Gew.% Pentan enthalten. In den PLA/1800H_{90/10}^P Partikeln kann noch ein Pentangehalt von über ca. 5 Gew.% festgestellt werden. Ein Vergleich mit den PLA/LDPE_{70/30}^P Partikeln zeigt, dass sich der Anteil an LDPE deutlich auf den langfristigen Treibmittelgehalt der expandierbaren Partikel auswirkt. Hier liegt der Gehalt an Pentan nur noch bei 3,5 Gew.% (PLA/1800H_{70/30}^P) und 3 Gew.% (PLA/1800U_{70/30}^P). Es zeigt sich deutlich, dass der Blendpartner einen großen Einfluss auf die Möglichkeit ein Treibmittel zu speichern besitzt und somit sich auch auf die Expansionsfähigkeit der Partikel auswirkt. Nach dem Aufschäumen der PLA/PBS Partikel zu Schüttdichten von 30 g/l waren dort noch

mindestens 3 Gew.% Pentan enthalten. Der hier gezeigte geringere Pentangehalt könnte zwei Ursachen haben. Einerseits ist es möglich, dass sich durch den leicht veränderten Herstellungsprozess (Schneckenengeometrie) eine andere Blendmorphologie eingestellt hat und so weniger Treibmittel gehalten werden kann. Dies kann aber insofern ausgeschlossen werden, da die auf gleiche Weise hergestellten PLA/PBS_{70/30}^P Partikel 7 Gew.% Pentan enthalten. Andererseits konnte im ersten Teil dieser Arbeit eine Affinität zwischen dem PLA und dem PBS festgestellt werden. Dies könnte dazu führen, dass sich das Treibmittel nicht nur in der PLA Phase aufhält, sondern auch an den Phasengrenzen. Der RED (s. Formel 5) von PLA zu LDPE [29,199] beträgt 1,2 und es liegt keine Affinität zwischen den Polymeren vor. Es kann vermutet werden, dass die vorhandene Affinität zu diffusen PLA/PBS Phasengrenzen führt, während die Phasengrenzen von PLA zu LDPE sehr scharf sind und das Treibmittel vom Partikelinneren nach außen, wie durch einen offenen Kanal, diffundieren kann.

Neben dem gesamten Treibmittelgehalt ist in Abbildung 6.39 zu erkennen, dass die Treibmittelabgabe der PLA/1800U_{70/30}^P Partikel bereits bei deutlich geringeren Temperaturen ($\Delta 25$ K) stattfindet. Um diesen Effekt genauer zu analysieren, sind in Abbildung 6.40 DSC Thermogramme der expandierbaren Partikel dargestellt.

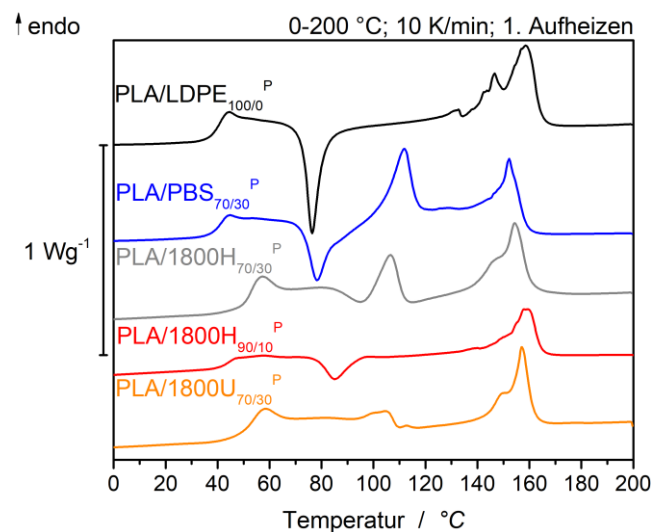


Abbildung 6.40: DSC Thermogramm der expandierbaren PLA/LDPE Partikel und Vergleich zu den Referenzmaterialien PLA/LDPE_{100/0}^P und PLA/PBS_{70/30}^P.

Bei der Betrachtung der PLA/LDPE_{100/0}^P und der PLA/PBS_{70/30}^P Partikel sind nur kleine Unterschiede in den thermischen Eigenschaften im Vergleich zu den im ersten Kapitel hergestellten Partikeln (s. Abbildung 6.5) zu erkennen. Mittels des Thermogramms lässt sich der bereits in der TGA beobachtete frühere Treibmittelverlust der PLA/1800U_{70/30}^P Probe genauer erklären. Bei ca. 100 °C beginnt der Schmelzpeak der LDPE Phase und das Pentan wird freigesetzt,

während die anderen Peaks bei höheren Temperaturen liegen. Auch der frühere Abfall der PLA Kurve in Abbildung 6.39 lässt sich auf einen bereits bei ca. 130 °C einsetzenden Schmelzpeak zurückführen.

Ansonsten lassen sich im DSC Thermogramm im Vergleich zu den Erkenntnissen der expandierbaren PLA/PBS Partikel keine neuen Feststellungen ermitteln. Die PLA Phase kann als amorph angenommen werden, wobei der Kaltkristallisationspeak des PLA durch den Schmelzpeak des jeweiligen LDPE überlagert wird. Durch gezielte Kontrolle der Kristallisation des PLA (abschrecken in der UWG) kann auch in den PLA/LDPE Blends Treibmittel gespeichert werden.

Neben den thermischen Eigenschaften sind auch die Partikeloberflächen der mit Pentan beladenen Partikel für das spätere Diffusionsverschweißen interessant. Die Charakterisierung der Partikeloberflächen findet mittels REM statt (s. Abbildung 6.41).

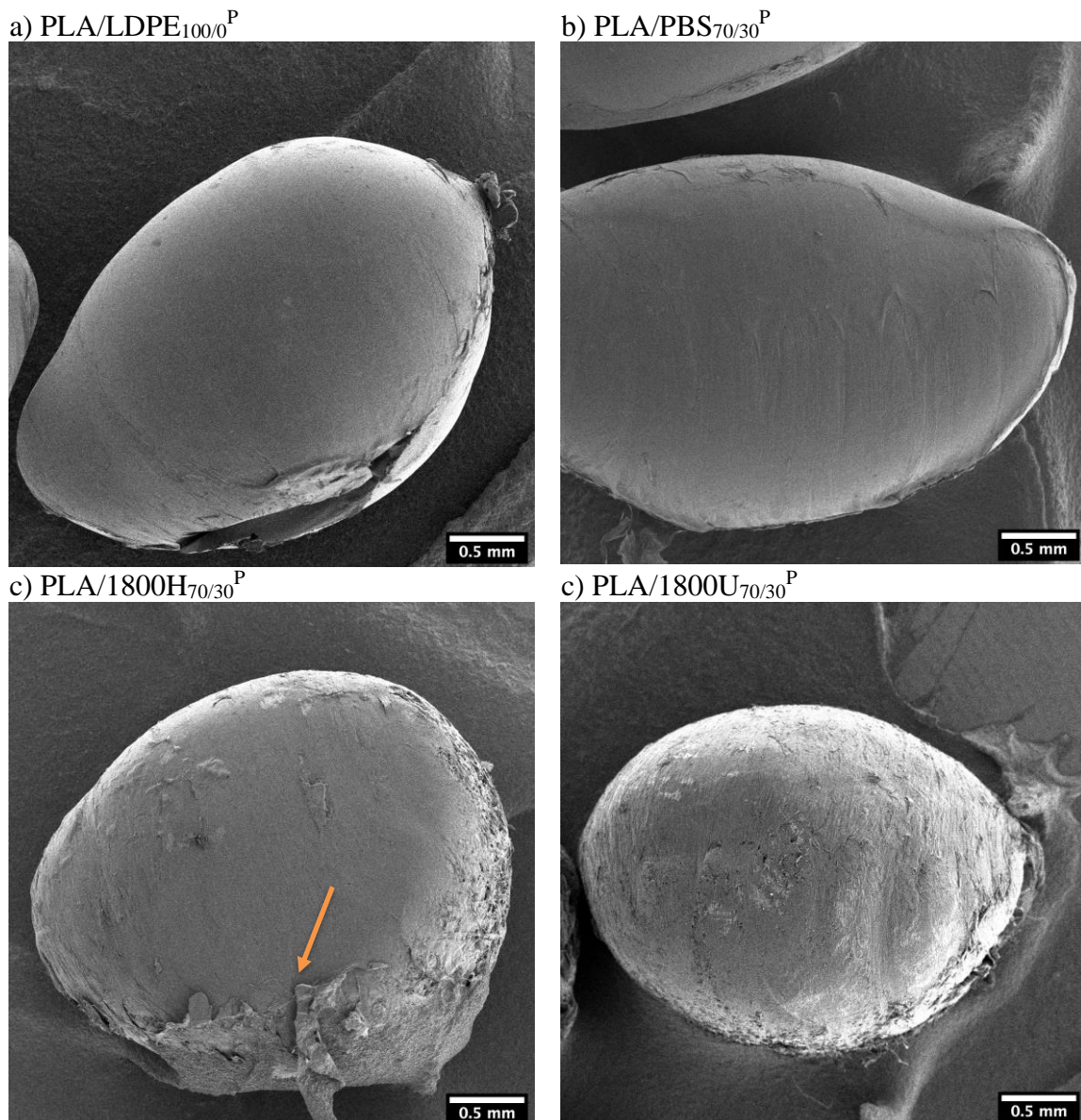


Abbildung 6.41: REM Aufnahmen der Partikeloberflächen der expandierbaren Partikeloberflächen von a) PLA/LDPE_{100/0}^P, b) PLA/PBS_{70/30}^P, c) PLA/1800H_{70/30}^P und d) PLA/1800U_{70/30}^P.

Die beiden Referenzpartikel PLA/LDPE_{100/0}^P und PLA/PBS_{70/30}^P sind vergleichbar mit den bereits gezeigten Partikeln in Abbildung 6.7. In beiden Fällen ist auf der Oberfläche keine Blendmorphologie zu erkennen und die Partikeloberfläche scheint sehr glatt zu sein. Im Vergleich zu den beiden PLA/LDPE Partikeln des gleichen Blendverhältnisses zeigt sich eine bereits etwas rauere Oberfläche. Bei dem PLA/1800H_{70/30}^P Partikel scheint aber nur an einer Stelle (Abbildung 6.41 c, Pfeil) etwas LDPE die Partikeloberfläche zu benetzen. Dies hängt vermutlich mit der Herstellung der Partikel zusammen. Zur Granulierung wird die Schmelze direkt an der Düse mit einem rotierenden Messer abgeschnitten (s. Abbildung 2.15) und die noch flüssige Schmelze wird an der Schnittkante verschmiert. Im Kontrast dazu ist die komplette Oberfläche der PLA/1800U_{70/30}^P sehr rau. Die Ergebnisse sind konsistent mit den CO₂ Vorversuchen, bei

denen auch eine Anreicherung des 1800U an der Partikeloberfläche festgestellt werden konnte, während das 1800H aufgrund der höheren Scherviskosität nur teilweise auf der Oberfläche zu erkennen war (s. Abbildung 6.35).

Ebenfalls im Glycerinbad werden die Proben, analog zu den CO₂ Vorversuchen, bei 115 °C geschäumt. Da die Proben nach 5 s noch Dichten über 700 g/l besitzen, wird die Vorschäumzeit auf 10 s angepasst. Die expandierbaren und expandierten PLA/1800H_{70/30}^P Partikel sind exemplarisch in Abbildung 6.42 dargestellt. Die Dichten der gewaschenen und getrockneten Partikel sind in Tabelle 6.8 zusammengefasst.

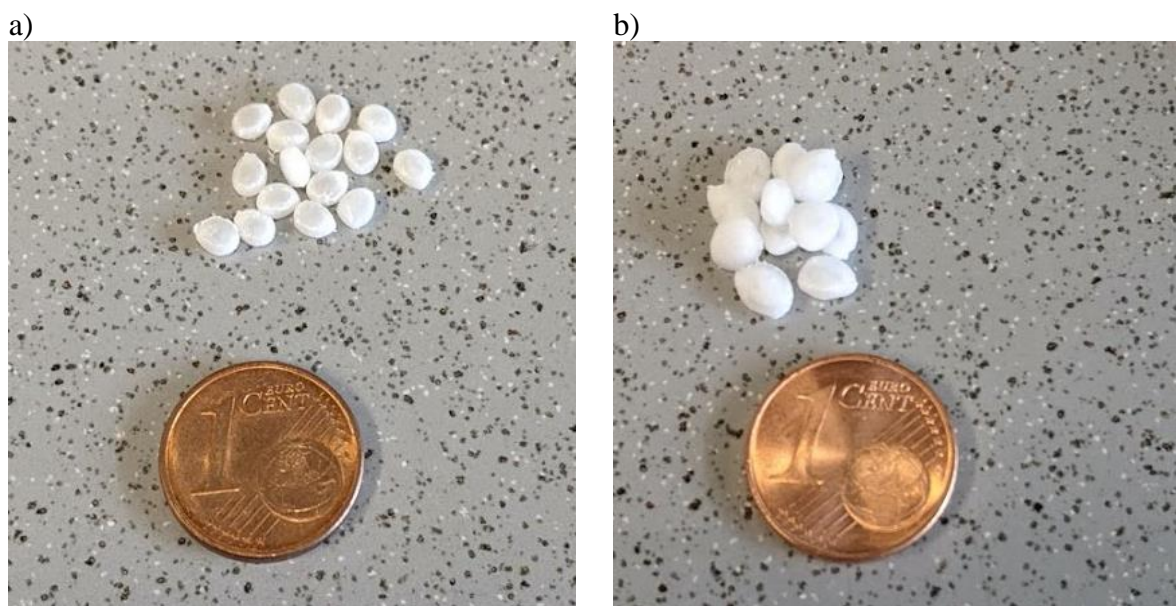


Abbildung 6.42: PLA/1800H_{70/30}^P Partikel. a) Expandierbar und b) expandiert (115 °C, 10 s).

Tabelle 6.8: Dichten der für 10 s bei 115 °C geschäumten PLA/LDPE^P Proben.

Probe	Dichte / g/l
PLA/LDPE _{100/0} ^P	629
PLA/PBS _{70/30} ^P	759
PLA/1800H _{90/10} ^P	515
PLA/1800H _{70/30} ^P	565
PLA/1800U _{70/30} ^P	593

Die Dichten der Partikel unterscheiden sich deutlich von den Ergebnissen der Vorversuche mit CO₂. Hier kann jedoch angenommen werden, dass sowohl der Pentangehalt der Partikel geringer ausfällt als angenommen (s. Abbildung 6.39) und die Vorschäumbedingungen nicht ideal waren. Diese hätten für jede Probe sowohl von der Zeit als auch von der Temperatur optimiert und an den jeweiligen Pentangehalt angepasst werden müssen (s. Abbildung 2.6). Da jedoch alle LDPE Proben in einem ähnlichen Dichtebereich liegen und der Einfluss des geringen

Treibmittelgehaltes vermutlich größer ist als die Verbesserungen durch optimale Vorschäumbedingungen, wird auf diese umfangreiche Versuchsmatrix verzichtet.

Der Einfluss des Blendpartners auf die Morphologie der expandierten Partikel ist in Abbildung 6.43 dargestellt.

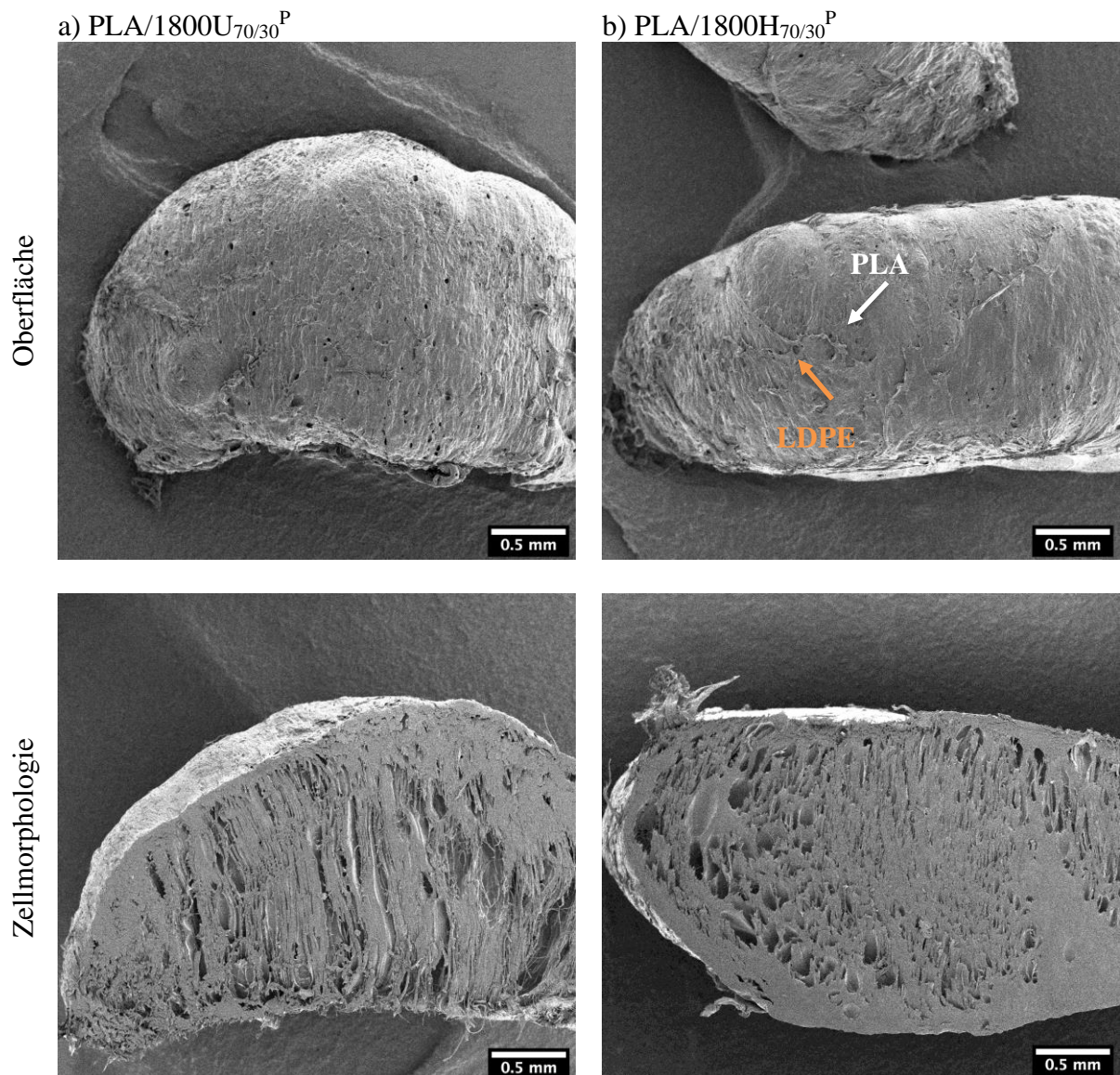


Abbildung 6.43: REM Aufnahmen der Oberflächen und Zellmorphologie der expandierten a) PLA/1800H_{70/30}^P und b) PLA/1800U_{70/30}^P Partikel.

Die Oberflächen der mit Pentan geschäumten Proben zeigen Ähnlichkeiten zu den Proben, welche mit CO₂ geschäumt wurden. Auch bei der PLA/1800U_{70/30}^P Probe sind die Partikeloberflächen teilweise eingerissen und Zellen zu erkennen. Bei beiden Proben hat sich das LDPE an der Oberfläche angereichert. Wie bereits bei den PLA/PBS Proben vermutet, ist zwar bei den PLA/1800H_{70/30}^P Partikeln eine Anreicherung an der Oberfläche zu erkennen, jedoch nicht vollständig auf dem Partikel. Auf der Oberfläche der PLA/1800U_{70/30}^P Partikel sind keine

Übergänge erkennbar und es bestätigt sich, dass das niederviskose 1800U flächig auf der Probe verteilt ist. Diese Ergebnisse zeigen auch FTIR Messungen der geschäumten Proben (s. Anhang, Abbildung 9.6, Verhältnis der beiden spezifischen Peaks) und decken sich somit ebenfalls mit den Ergebnissen der CO₂ Versuche (s. Abbildung 6.34).

Die Zellmorphologie der beiden Proben in Abbildung 6.43 ist etwas verschwommen. Aufgrund der geringen Partikelgröße ist ein Cryo-Bruch der Partikel nicht möglich. Durch das Schneiden der Proben mit einem Rasiermesser verschmiert die Schnittkante, da gerade das LDPE sehr weich ist. Ein Effekt der unterschiedlichen Blendpartner lässt sich dennoch erkennen. Während die expandierten PLA/1800H_{70/30}^P Partikel zumindest eine Zellmorphologie vermuten lassen, scheinen sich bei der PLA/1800U_{70/30}^P Probe nur sehr große Zellen gebildet zu haben. Wie bereits festgestellt, scheint diese Blendzusammensetzung zu offenzelligen Schäumen zu führen. Während der Probenpräparation brechen die Zellstege und es entsteht eine offenzellige Schaummorphologie mit sehr großen Zellen. Generell lässt sich festhalten, dass sich die Ergebnisse, mit denen der CO₂ Versuche decken.

Nach dem Schäumen werden die Partikel in einer runden, offenen Verschweißform möglichst dicht gepackt und bei 115 °C für 45 s im Glycerinbad diffusionsverschweißt. Um ein reines Verkleben der Partikel durch das Glycerin auszuschließen, werden die Proben erst mit Seifenlauge und anschließend mit Frischwasser gewaschen. Die Ergebnisse des Diffusionsverschweißens sind in Abbildung 6.44 dargestellt.

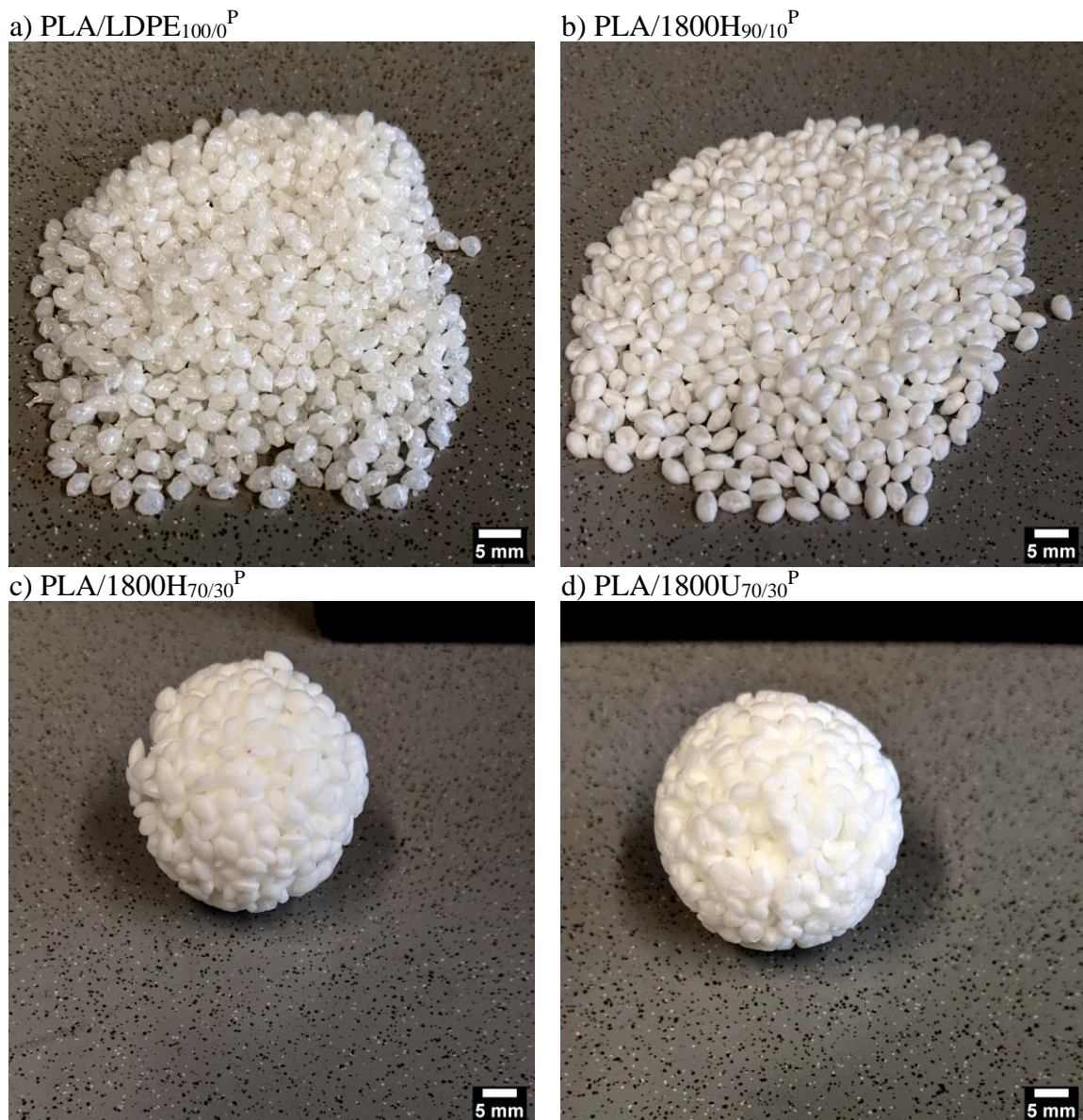


Abbildung 6.44: Ergebnisse der Formgebung. a) PLA/LDPE_{100/0}^P b) PLA/1800H_{90/10}^P, c) PLA/1800H_{70/30}^P und d) PLA/1800U_{70/30}^P

Lediglich die Proben mit einem Anteil von 30 % LDPE lassen sich diffusionsverschweißen. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass das PLA/1800U_{70/30}^P Formteil weniger Fehlstellen auf der Oberfläche aufweist, wie das PLA/1800H_{70/30}^P Formteil. Hier kann eine höhere Verschweißgüte der PLA/1800U_{70/30}^P Partikel angenommen werden, die sich auf die höhere Fließfähigkeit zurückführen lässt. Ähnlich wie bereits bei den PLA/PBS Partikeln schmilzt das LDPE und führt zu einer Diffusionsverschweißung über die Partikelgrenzen hinweg. Auch Partikel mit einem höher Viskosen Blendpartner lassen sich tendenziell fügen, jedoch nur, wenn der Anteil des Blendpartners auf der Oberfläche der expandierten Partikel hoch genug ist und eine möglichst große Kontaktfläche zwischen den Partikeln erzielt wird. Während sich die Probe mit 30 Gew.% 1800H diffusionsverschweißen lässt, ist dies bei der Probe mit 10 Gew.%

nicht mehr möglich. Ein gleiches Ergebnis wird erzielt, wenn auf den Blendpartner komplett verzichtet wird (PLA/LDPE_{100/0}^P).

Um die Vorgänge während des Diffusionsverschweißens besser nachvollziehen zu können, sind in Abbildung 6.45 REM Aufnahmen der Proben aus Abbildung 6.44 dargestellt.

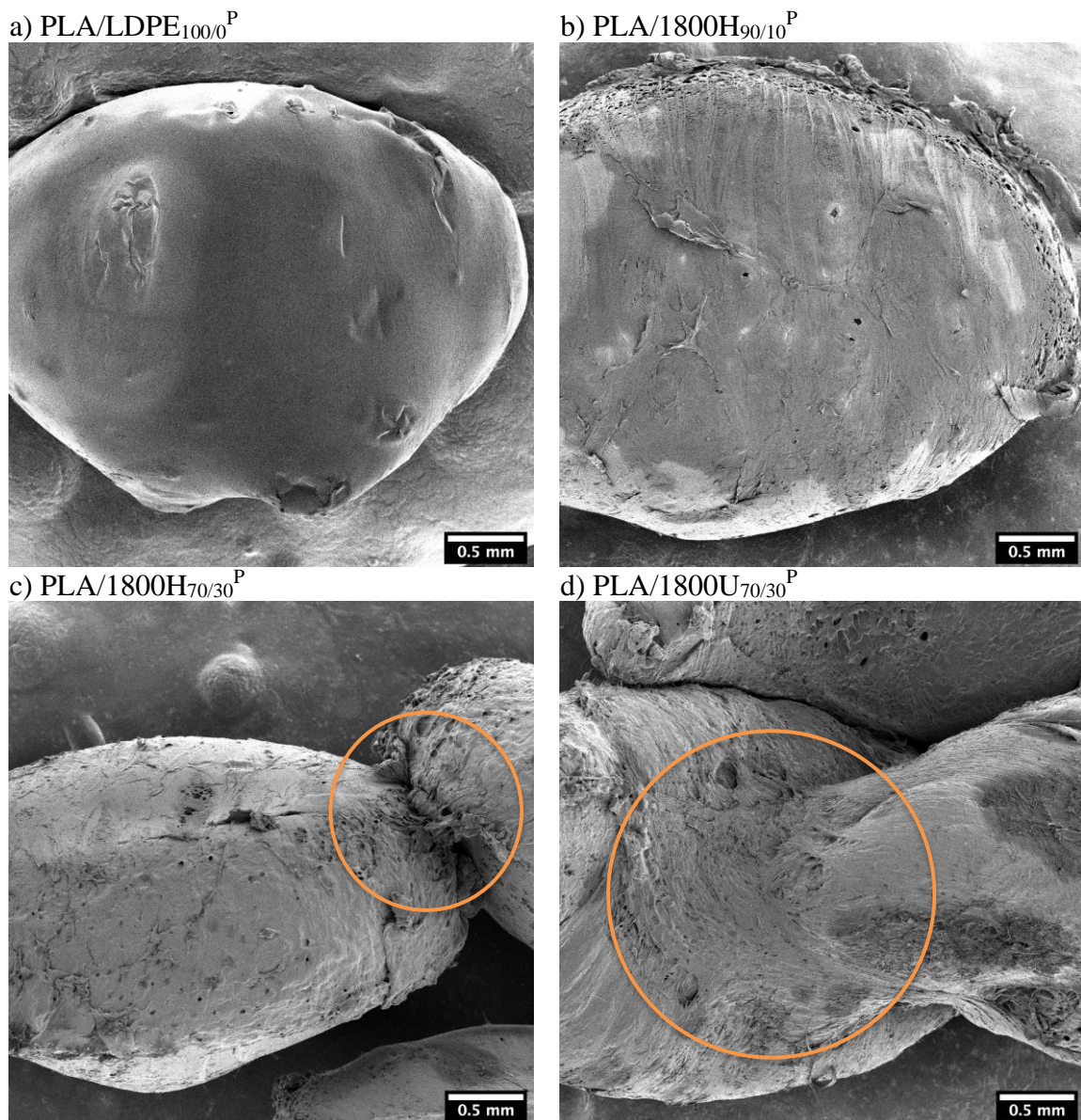


Abbildung 6.45: REM Aufnahmen der Proben aus Abbildung 6.44 nach der Formgebung.
 a) PLA/LDPE_{100/0}^P b) PLA/1800H_{90/10}^P, c) PLA/1800H_{70/30}^P und
 d) PLA/1800U_{70/30}^P

Bei den nicht gefügten Proben kann keine Veränderung an der Oberfläche festgestellt werden und die expandierten Partikel sind bei den gewählten Verarbeitungsbedingungen stabil. Die Aufnahmen der gefügten Formteile bestätigen die schon vermuteten Vorgänge während des Diffusionsverschweißens. Die geringe Verschweißgüte der PLA/1800H_{70/30}^P Formteile zeichnet sich durch wenige Diffusionsverschweiß- bzw. Verbindungspunkte zwischen den Partikeln

aus. Diese Punkte sind nur an einer geringen Anzahl von Stellen zu finden und verbinden lediglich einen kleinen Teil der Partikeloberflächen. Insgesamt führt dies zu einer geringen Verschweißgüte. Im Vergleich dazu besitzt das PLA/1800U_{70/30}^P Formteil mehr und gleichzeitig auch größere Diffusionsverschweißpunkte. Teilweise bilden sich zwischen den Partikeln flächige Diffusionszonen. Beides zusammen führt zu einem Formteil mit einer höheren Verschweißgüte. Da beide Partikelarten auf gleiche Weise verarbeitet werden, können diese Effekte auf die unterschiedlichen Blendpartner und deren Viskosität zurückgeführt werden.

6.2.4 Zusammenfassung der PLA/LDPE Versuche

Zusammenfassend lässt sich für das zweite Kapitel dieser Arbeit festhalten, dass die Eigenschaften des Blendpartners einen entscheidenden Einfluss auf die Herstellung von expandierbaren PLA basierten Partikelschäumen besitzen und es nicht nur auf den Blendpartner an sich (PBS oder LDPE) ankommt, sondern auch auf den verwendeten Typ. Zwar ist hauptsächlich die amorphe PLA Phase für die Treibmittelspeicherung verantwortlich, jedoch scheint die nicht vorhandene Affinität von PLA zu LDPE die langfristige Treibmittelspeicherung zu verhindern. Die Scherviskosität des LDPEs ist dabei sowohl für das Schäumen an sich als auch für das spätere Diffusionsverschweißen wichtig. Ein Viskositätsverhältnis kleiner als eins (PLA/1800H) verhindert, dass sich der Blendpartner während der Expansion auf der Oberfläche anreichert, während ein Viskositätsverhältnis größer als eins (PLA/1800H) zu einem offenzelligen Schaum führt. Reine PLA Partikel lassen sich zwar tendenziell aufschäumen, jedoch führt erst eine ausreichende Menge des Blendpartners zu einer Diffusionsverschweißung der Partikel. Hier führt die geringe Viskosität des 1800U generell zu einer höheren Verschweißgüte der Formteile, da einerseits die Oberfläche vor der Expansion nahezu vollständig mit LDPE benetzt ist und andererseits die Schmelzfronten während der Formgebung leichter fließen und interdiffundieren können.

7 Zusammenfassungen und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, wissenschaftliche Grundlage für die Entwicklung von neuartigen Partikelschäumen auf Basis von teilkristallinen, nicht mischbaren Polymerblends zu schaffen. Als Kernanforderung sollten sowohl expandierbare als auch zu Formteilen verarbeitbare Partikel hergestellt und in Abhängigkeit des Blendpartners Korrelationen zwischen den Blendzusammensetzungen und den Eigenschaften herausgearbeitet werden. Diese Arbeit konzentrierte sich dabei auf die Verarbeitbarkeit (Expansionsverhalten und Formgebung) der Partikelschäume. Wegen der zunehmenden Bedeutung der Nachhaltigkeit wurde PLA als Modellsubstanz gewählt.

Die gewonnenen Erkenntnisse sollten dabei nicht nur für das primär betrachtete PLA/PBS Modellsystem gelten, sondern sich auch auf andere nicht mischbare Polymerblends übertragen lassen.

Auf Basis der Literatur wurde für jeden der beiden Verarbeitungsschritte (Aufschäumen und Diffusionsverschweißen) eine Arbeitshypothese aufgestellt. Weder im ersten Teil bei einem PLA/PBS Polymersystem noch im zweiten Teil dieser Arbeit mit einem weiteren Blendsystem (PLA/LDPE) wurden Widersprüche zu diesen Hypothesen gefunden.

Für expandierbare Partikelschäume ist aus der Literatur bekannt, dass sich lediglich amorphe Polymere zur Herstellung eignen, da diese das Treibmittel speichern können. Über die Möglichkeit ein teilkristallines Polymer mit langsamer Kristallisationskinetik zu verwenden, findet sich keine Literatur. Aus diesem Grund passte das bereits erwähnte PLA hervorragend für diese Arbeit, da dieses generell langsam kristallisiert und durch Variation des D-Isomer Anteils die Kinetik noch weiter angepasst werden kann.

Amorphe Partikelschäume verschweißen mittels Diffusion oberhalb der T_g mittels Reptation der Polymerketten über die Partikelgrenzen hinweg. Ähnliches geschieht bei teilkristallinen Polymeren oberhalb des Schmelzpunktes. Da im Vergleich zu amorphen Partikelschäumen jedoch ab dem Schmelzpeak keine Schaumstabilität mehr gegeben ist, darf bei teilkristallinen Polymeren nur ein Teil schmelzen und mittels Kettendiffusion verschweißen, während der andere Teil die Schaumstabilität gewährleistet. Dies wird durch die Ausbildung eines Doppelschmelzpeaks ermöglicht. Kommerziell werden dafür unterschiedliche kristalline Strukturen

mit unterschiedlichen Schmelzpeaks verwendet. In der Literatur wird tendenziell auch die Verwendung eines Polymerblends beschrieben, aber nicht untersucht.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde das teilkristalline PLA mit dem teilkristallinen PBS geblendet und sowohl die Schäumbarkeit (Dichte und Zellmorphologie) als auch die Diffusionsverschweißbarkeit dieses nicht mischbaren Polymerblends in Abhängigkeit der Blendzusammensetzung untersucht. Aufgrund der sehr langsamen Kristallisation des PLA sind die expandierbaren Partikel amorph und auch das Beimischen von bis zu 30 % PBS änderte die thermischen Eigenschaften der Partikel kaum. Aufgrund der gemessenen Affinität der beiden verwendeten Polymere konnte gezeigt werden, dass das Treibmittel (n-Pentan) nicht nur in der PLA Phase gespeichert, sondern auch an den diffusen Phasengrenzen der Blendpartner gehalten wird. Die Partikel können daher unabhängig vom PBS Gehalt durch den amorphen PLA Anteil das Treibmittel einschließen und langfristig speichern.

Alle Blendzusammensetzungen (PLA Anteil von 100 Gew.%; PBS Anteil von 30 Gew.% bis 70 Gew.%) konnten geschäumt werden. Dabei zeigte sich, dass das PBS, im untersuchten Bereich, nur einen geringen Einfluss auf den Aufschäumprozess und keinen auf die Eigenschaften der expandierten Partikel hat. Zwar benötigten die Partikel mit PBS etwas mehr Energie zum Aufschäumen, da dieses für die Expansion geschmolzen vorliegen muss, aber alle Partikel konnten zu vergleichbaren Dichten (30 g/l) mit einer homogenen Schaummorphologie aufgeschäumt werden.

Die Charakterisierung der expandierten Partikel ergab, dass während des Aufschäumens zwei Vorgänge parallel stattfinden. Einerseits kristallisiert das PLA aufgrund der induzierten Dehnung und bildet einen weiteren Peak bei ca. 155 °C neben dem Schmelzpeak des PBS (ca. 115 °C) aus. Andererseits wird das PBS erweicht und diffundiert während der Expansion an die Oberfläche. Der Anteil an PBS nahm dadurch bei allen Blendzusammensetzungen an der Oberfläche um bis zu 10 % zu. Diese Beobachtung zeigte gleichzeitig, dass nur die PLA Phase für die Expansion und der sich bildende PLA Schmelzpeak bei 155°C für die spätere Schaumstabilität verantwortlich ist.

Anhand unterschiedlicher Blendzusammensetzungen konnte gezeigt werden, dass ein Doppelpack bestehend aus zwei Schmelzpeaks nicht mischbarer Polymere eine Diffusionsverschweißung ermöglicht, aber erst ab einen Anteil von mindestens 23 % PBS auf der Oberfläche war eine hohe Verschweißgüte möglich. Aufgrund der Unverträglichkeit der Polymere findet ein

Versagen der Formteile an einer Fehlstelle (z. B. Lunker) oder an einem Phasenübergang von PLA und PBS nahe der Oberfläche statt. Letzteres führt zu einer Häutung der Partikel.

Die Beobachtungen wurden im zweiten Kapitel durch einen gezielten Austausch der PBS Komponente durch ein LDPE verifiziert. Dies ermöglichte detaillierte Untersuchungen zum Einfluss des Blendpartners, da im Gegensatz zu PBS mehr Polymertypen zur Verfügung stehen. Hierbei zeigte sich, dass die Polymertopologie, in Form von Molekulargewicht (Viskosität) und Verzweigungsgrad, einen großen Einfluss auf die Expansion und die Formgebung von PLA Partikelschäumen besitzt.

Eine geringe Viskosität des PLA Blendpartners führt dabei zu einer offenzelligen Schaummorphologie, während eine hohe Viskosität eine geschlossene Schaummorphologie ermöglicht. Dabei lassen sich beide Blends zu gleichen Dichten expandieren. Im Vergleich dazu führt ein hoher Verzweigungsgrad (Anzahl und Länge der Verzweigungen) zu höheren Dichten, da die auftretende Dehnverfestigung die Expansion des PLA hindert. Im Hinblick auf die Diffusionsverschweißbarkeit der Partikel reichert sich ein Blendpartner mit niedriger Viskosität besser an der Oberfläche an und führt zu einer höheren Verschweißgüte. Um Formteile mit einer guten Mechanik zu erzielen ist daher ein Blendpartner mit einer höheren Scherviskosität zu bevorzugen. Zwar wird auf diese Weise die Diffusionsverschweißung der Partikel erschwert, diese lässt sich aber durch Anpassungen der Verarbeitungsparameter (Dampfdruck) optimieren, wohingegen eine offene Zellmorphologie nicht mehr ausgeglichen werden kann. Die Scherviskosität sollte dabei gerade so hoch sein, dass ein geschlossenzelliger Schaum erzielt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich expandierbare Partikelschäume auch aus teilkristallinen Polymeren herstellen lassen, wenn die Kristallisationskinetik und damit die Kristallinität im ersten Prozessschritt möglichst geringgehalten werden kann. So entsteht ein mit Treibmitteln beladener, temporär amorpher Partikelschaum. Gleichzeitig sollte die T_g der Majoritätsphase über der Lagertemperatur (Raumtemperatur) liegen, um langfristig das Treibmittel zu speichern. Zusätzlich ermöglicht ein vorhandener Doppelpack aus zwei nicht mischbaren, teilkristallinen Polymeren die Verarbeitung der geschäumten Partikel zu einem Formteil. Dabei ist jedoch nicht das Blendverhältnis des gesamten Partikels, sondern das Verhältnis auf der Partikeloberfläche entscheidend.

7.2 Summary

The aim of the present work was to provide a scientific basis for the development of novel particle foams based on semi-crystalline, immiscible polymer blends. As a core requirement, both expandable and moldable particles should be produced, and correlations between the blend compositions and the properties were to be worked out as a function of the blend partner. This work focused on the processability (expansion behavior and molding) of the particle foams. Due to the increasing importance of sustainability, PLA was chosen as a model substance.

The knowledge gained should not only apply to the PLA/PBS molecular system primarily considered but should also be transferable to other immiscible polymer blends.

Based on the literature, a working hypothesis was established for each of the two processing steps (foaming and molding). No contradictions to these hypotheses were found either in the first part with a PLA/PBS polymer system or in the second part of this work with another blend system (PLA/LDPE).

For expandable particle foams, it is known from the literature that only amorphous polymers are suitable for production since they can store the blowing agent. There is no literature on the possibility of using a semi-crystalline polymer with slow crystallization kinetics. For this reason, the used PLA was an excellent fit for this work, since it generally crystallizes slowly, and the kinetics can be further adjusted by varying the D isomer content.

Amorphous particle foams weld by diffusion above the T_g by means of reptation of the polymer chains across the particle surfaces. A similar process occurs with semi-crystalline polymers above the melting point. However, compared to amorphous particle foams, foam stability is no longer given above the melting peak. In case of semi-crystalline polymers only one part may melt and weld by chain diffusion, while the other part ensures foam stability. This is made possible by the formation of a double melting peak. Commercially, different crystalline structures with different melting peaks are used for this purpose. In the literature, the possibility to use a polymer blend tends to be described as well, but not investigated.

In the first part of this work, the semi-crystalline PLA was blended with the semi-crystalline PBS and both the foamability (density and cell morphology) and moldability of this immiscible polymer blend were investigated as a function of blend composition. Due to the very slow crystallization of PLA, the expandable particles are amorphous and even the adding of up to 30% PBS did not change the thermal properties of the particles. Based on the measured affinity of

the polymers used, it was shown that the blowing agent (n-pentane) is not only stored in the PLA phase, but also retained at the phase boundaries of the blend partners. The particles can therefore store the blowing agent long-term, regardless of the PBS content.

All blend compositions (PLA content of 100 wt.%; PBS content of 30 wt.% to 70 wt.%) could be foamed. It was found that the PBS, in the range investigated, had only a minor influence on the foaming process and none on the properties of the expanded particles. Although the particles with PBS required more energy for foaming, since the PBS must be molten for expansion, all particles could be foamed to comparable densities (30 g/l) with a homogeneous foam morphology.

Characterization of the expanded particles revealed that two processes take place in parallel during foaming. On the one hand, the PLA crystallizes due to the induced stretching and forms another peak at about 155 °C next to the melting peak of the PBS (about 115 °C). On the other hand, the PBS softens and diffuses to the surface. As a result, the amount of PBS increased by up to 10% at the surface for all blend compositions. This observation showed while only the PLA phase is responsible for the expansion and the PLA melt peak formed at 155°C is responsible for the subsequent foam stability.

Using different blend compositions, it could be shown that a double peak consisting of two melt peaks of immiscible polymers enables diffusion bonding, but only from a ratio of at least 23 % PBS on the surface was a high weld quality possible. Due to the incompatibility of the polymers, failures of the molded parts take place at a defect (e.g. blowholes) or at a phase transition of PLA and PBS near the surface. The latter leads to a kind of skinning of the particles.

The observations were verified in the second chapter by a replacement of the PBS component by LDPE. This allowed detailed investigations on the influence of the blend partner, since in contrast to PBS more LDPE types are available. It was found that the polymer topology, in form of molecular weight (viscosity) and degree of branching, has a major influence on the expansion and molding of PLA particle foams.

A low viscosity of the PLA blend partner leads to an open-cell foam morphology, while a high viscosity enables a closed-cell foam morphology. Both blends can be expanded to equal densities. In comparison, a high degree of branching (number and length of branches) leads to higher densities, since the strain hardening that occurs hinders the expansion of the PLA. Regarding the moldability of the particles, a blend partner with low viscosity accumulates better on the

surface and leads to a higher weld quality. To achieve molded parts with good mechanical properties, a blend partner with a higher shear viscosity is therefore preferable. Although this makes molding of the particles more difficult, which can be optimized by adjusting the processing parameters (vapor pressure), whereas an open cell morphology can no longer be compensated. The shear viscosity should be just high enough to achieve a closed-cell foam.

In this work, it was shown that expandable particle foams can also be produced from semi-crystalline polymers if the crystallization kinetics and thus the crystallinity can be kept as low as possible in the first process step. This results in a temporarily amorphous particle foam loaded with blowing agent. At the same time, the T_g of the majority phase should be above the storage temperature (room temperature) to store the blowing agent long term. In addition, an existing double peak of two immiscible, semi-crystalline polymers enables the foamed particles to be processed into a molded part. However, it is not the blend ratio of the entire particle that is crucial here, but the ratio on the particle surface.

7.3 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass expandierbare Partikelschäume auch aus teilkristallinen Polymeren hergestellt werden können. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass sich ein für die Formgebung von teilkristallinen Partikelschäumen benötigter Doppelschmelzpeak durch gezieltes Blenden von zwei nicht mischbaren Polymeren erzeugen lässt.

Die Untersuchungen dieser Arbeit beschränken sich auf nur einen speziellen PLA Typen und vier daraus hergestellte, verschiedene PLA/PBS Blendzusammensetzungen. Mit steigendem PBS Anteil nahm die Verschweißgüte der Formteile zu. Die Verschweißgüte und somit die mechanischen Eigenschaften der Formteile könnte durch eine weitere Erhöhung des PBS Anteils optimiert werden. Gleichzeitig könnte auf diese Weise der Energiebedarf beim Heißdampfverschweißen weiter gesenkt werden. Zu beachten ist hierbei aber, dass der Pentangehalt und somit auch die Expansionsfähigkeit der Partikel sinken kann.

Um die mechanischen Eigenschaften der Formteile zu verbessern und das beobachtete Häuten nahe der Oberfläche zu verhindern, könnten gezielt PLA/PBS Blockcopolymere hinzugefügt [200] oder während einer Reaktivextrusion erzeugt werden [201]. Dies würde die Polymere zumindest teilweise kompatibilisieren und die Anhaftung an den Grenzflächen erhöhen. Ein Häuten könnte dadurch zwar verhindert, die Anreicherung des Blendpartners an der Oberfläche der Partikel aber erschwert werden.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit einem PLA basiertes Modellsystem. Da der Bedarf an neuartigen Partikelschäumen auch zukünftig hoch sein wird, könnten die gezeigten Hypothesen auch auf andere Polymere übertragen werden. So wäre es beispielsweise möglich, durch gezielte Reduzierung der Kristallinität eines Polyetheretherketon, einen expandierbaren PEEK Partikelschaum herzustellen. Zur Wahl des Treibmittels könnten die HSP-Werte des Polymers bestimmt werden und so ein Treibmittel mit hoher Affinität und Lagerstabilität gewählt werden. Dies könnten unterschiedliche Pentantypen (z. B. n-Pentan oder Cyclopentan) oder auch Ethanol oder Aceton sein. Eine weitere Überlegung wäre, den bis dato sehr aufwändigen Batchschäumprozess zur Herstellung eines EPP Formteils durch einen kontinuierlichen Extrusionsprozess zu ersetzen. Um dennoch einen Doppelpack zu erzeugen, wäre die Zugabe eines Blendpartners, wie beispielsweise HDPE, möglich. Durch die in dieser Arbeit aufgestellten Zusammenhänge zwischen Anreicherung an der Oberfläche und der Viskosität können die optimalen Eigenschaften für eine erfolgreiche Formgebung evaluiert werden. Dies würde nicht nur

aufgrund des kontinuierlichen Herstellungsprozesses, sondern auch aufgrund der schnellen Materialentwicklung langfristig zu einem kostengünstigen Produkt führen.

Auch bislang nur unter sehr hohen Drücken zu Formteilen verarbeitbare Partikelschäume, wie beispielweise EPET, könnten durch das Blenden mit PBT bei geringeren Drücken gefügt werden. So könnte einerseits das günstige PET verwendet werden und gleichzeitig mit deutlich geringeren Kosten diffusionsverschweißt werden.

Abgesehen von der Verarbeitbarkeit kann durch die Zugabe eines niederviskosen Blendpartners die Schaummorphologie gezielt gesteuert werden. Ein Beispiel wäre das Blenden von PS mit oligomeren PS. Anhand der Ergebnisse dieser Arbeit wird eine offenzellige Schaummorphologie erwartet, welche beispielsweise Anwendung in der Herstellung von Vakuumisoliationspaneelen benötigt wird.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Smithers Rapra, K. Jacques, The Future of High-Performance Polymer Foams to 2021, (2016) 156.
- [2] D. Raps, N. Hossieny, C.B. Park, et al., Past and present developments in polymer bead foams and bead foaming technology, *Polymer (Guildf)*. 56 (2015) 5–19. doi:10.1016/j.polymer.2014.10.078.
- [3] S.-T. Lee, C.B. Park, Foam Extrusion, CRC Press, 2014, ISBN:978-1-4398-9859-8. doi:10.1201/b16784.
- [4] E. Albizzati, U. Giannini, G. Collina, et al., Polypropylene Handbook, Springer International Publishing, Cham, 2019, ISBN:978-3-030-12902-6. doi:10.1007/978-3-030-12903-3.
- [5] W. Zhai, Y.-W. Kim, C.B. Park, Steam-Chest Molding of Expanded Polypropylene Foams. 1. DSC Simulation of Bead Foam Processing, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 9822–9829. doi:10.1021/ie101085s.
- [6] D. Dörr, D. Raps, D. Kirupanantham, et al., Expanded polyamide 12 bead foams (ePA) thermo-mechanical properties of molded parts, in: 2020: p. 020037. doi:10.1063/1.5142952.
- [7] N. Weingart, D. Raps, J. Kuhnigk, et al., Expanded polycarbonate (Epc)—a new generation of high-temperature engineering bead foams, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 1–19. doi:10.3390/polym12102314.
- [8] T. Standau, B. Hädelt, P. Schreier, et al., Development of a Bead Foam from an Engineering Polymer with Addition of Chain Extender: Expanded Polybutylene Terephthalate, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 17170–17176. doi:10.1021/acs.iecr.8b04799.
- [9] BASF SE, Infinergy® – Small Beads, Big Possibilities, (n.d.). https://plastics-rubber.basf.com/global/en/performance_polymers/products/infinergy.html (accessed April 4, 2020).
- [10] M. Nofar, Y. Guo, C.B. Park, Double Crystal Melting Peak Generation for Expanded Polypropylene Bead Foam Manufacturing, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 2297–2303. doi:10.1021/ie302625e.
- [11] M. Nofar, A. Ameli, C.B. Park, A novel technology to manufacture biodegradable polylactide bead foam products, *Mater. Des.* 83 (2015) 413–421. doi:10.1016/j.matdes.2015.06.052.
- [12] S. Fischer, Ressourcen schonen beim Partikelschaumverarbeiten, *PlastVerarbeiter - 1-2/21*. (2021) 12–16.
- [13] L.M. Robeson, Applications of polymer blends: Emphasis on recent advances, *Polym. Eng. Sci.* 24 (1984) 587–597. doi:10.1002/pen.760240810.
- [14] L.M. Robeson, Polymer Blend, A Comprehensive Review, Carl Hanser Verlag, 2007, ISBN:9781569904084.
- [15] L. Robeson, Historical perspective of advances in the science and technology of polymer blends, *Polymers (Basel)*. 6 (2014) 1251–1265. doi:10.3390/polym6051251.
- [16] C. Harrets, S. Thomas, G. Groeninckx, Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer

- Blend Systems: Phase Morphology and Interfaces, CRC Press, **2006**, ISBN:978-0-8493-3734-5.
- [17] A.I. Isayev, Encyclopedia of Polymer Blends, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2010**, ISBN:9783527805204. doi:10.1002/9783527805204.
- [18] K.R. Sharma, Polymer Thermodynamics: Blends, Copolymers and Reversible Polymerization, CRC Press, **2011**, ISBN:978-4398-2634-3.
- [19] M.L. Huggins, Some Properties of Solutions of Long-chain Compounds., *J. Phys. Chem.* 46 (**1942**) 151–158. doi:10.1021/j150415a018.
- [20] M.L. Huggins, Solutions of Long Chain Compounds, *J. Chem. Phys.* 9 (**1941**) 440–440. doi:10.1063/1.1750930.
- [21] P.J. Flory, Thermodynamics of High Polymer Solutions, *J. Chem. Phys.* 9 (**1941**) 660–660. doi:10.1063/1.1750971.
- [22] P.J. Flory, Thermodynamics of High Polymer Solutions, *J. Chem. Phys.* 10 (**1942**) 51–61. doi:10.1063/1.1723621.
- [23] S.H. Anastasiadis, I. Gancarz, J.T. Koberstein, Interfacial tension of immiscible polymer blends: temperature and molecular weight dependence, *Macromolecules.* 21 (**1988**) 2980–2987. doi:10.1021/ma00188a015.
- [24] A.I. Pesci, K.F. Freed, Lattice theory of polymer blends and liquid mixtures: Beyond the Flory–Huggins approximation, *J. Chem. Phys.* 90 (**1989**) 2017–2026. doi:10.1063/1.456044.
- [25] R.A.L. Jones, E.J. Kramer, The surface composition of miscible polymer blends, *Polymer (Guildf).* 34 (**1993**) 115–118. doi:10.1016/0032-3861(93)90292-I.
- [26] K. Binder, Phase transitions in polymer blends and block copolymer melts: Some recent developments, in: *Theor. Mech. Phase Transitions, Heterophase Polym. Homopolymerization, Addit. Polym.*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **1994**: pp. 181–299. doi:10.1007/BFb0017984.
- [27] J. Hildebrand, R. Scott, The solubility of nonelectrolytes, Dover Publications, New York, **1964**.
- [28] C.M. Hansen, The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient. Their Importance in Surface Coating Formulation, **1967**.
- [29] C. Hansen, Hansen Solubility Parameters, **2007**, ISBN:978-0-8493-7248-3. doi:10.1201/9781420006834.
- [30] C.M. Hansen, 50 Years with solubility parameters—past and future, *Prog. Org. Coatings.* 51 (**2004**) 77–84. doi:10.1016/j.porgcoat.2004.05.004.
- [31] C.M. Hansen, P.E. Pierce, Surface Effects in Coatings Processes, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 13 (**1974**) 218–225. doi:10.1021/i360052a002.
- [32] A.F.M. Barton, Solubility parameters, *Chem. Rev.* 75 (**1975**) 731–753. doi:10.1021/cr60298a003.
- [33] M. Weng, Determination of the Hansen solubility parameters with a novel optimization method, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (**2016**) n/a-n/a. doi:10.1002/app.43328.
- [34] D. DAVID, T. SINCOCK, Estimation of miscibility of polymer blends using the

- solubility parameter concept, *Polymer (Guildf)*. 33 (1992) 4505–4514. doi:10.1016/0032-3861(92)90406-M.
- [35] J. Grünewald, Thermoplastic composite sandwiches for structural helicopter applications, (2018).
- [36] T. Inoue, *Polymer Blends Handbook*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2014, ISBN:978-94-007-6063-9. doi:10.1007/978-94-007-6064-6.
- [37] L. a Utracki, M.R. Kamal, Melt rheology of polymer blends, *Polym. Eng. Sci.* 22 (1982) 96–114. doi:10.1002/pen.760220211.
- [38] C.W. Macosko, Morphology development and control in immiscible polymer blends, *Macromol. Symp.* 149 (2000) 171–184. doi:10.1002/1521-3900(200001)149:1<171::AID-MASY171>3.0.CO;2-8.
- [39] T. Standau, C. Zhao, S.M. Castellón, et al., Chemical modification and foam processing of polylactide (PLA), *Polymers (Basel)*. 11 (2019) 306. doi:10.3390/polym11020306.
- [40] M. Nofar, D. Sacligil, P.J. Carreau, et al., Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications, *Int. J. Biol. Macromol.* 125 (2019) 307–360. doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.12.002.
- [41] Y.J. Phua, W.S. Chow, Z.A. Mohd Ishak, Mechanical properties and structure development in poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites under uniaxial cold rolling, *Express Polym. Lett.* 5 (2011) 93–103. doi:10.3144/expresspolymlett.2011.11.
- [42] Y. Deng, N.L. Thomas, Blending poly(butylene succinate) with poly(lactic acid): Ductility and phase inversion effects, *Eur. Polym. J.* 71 (2015) 534–546. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.08.029.
- [43] J.W. Park, S.S. Im, Phase behavior and morphology in blends of poly(L-lactic acid) and poly(butylene succinate), *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2002) 647–655. doi:10.1002/app.10923.
- [44] X. Shi, L. Wang, Y. Kang, et al., Effect of poly(butylenes succinate) on the microcellular foaming of polylactide using supercritical carbon dioxide, *J. Polym. Res.* 25 (2018). doi:10.1007/s10965-018-1620-5.
- [45] D. Wu, L. Yuan, E. Laredo, et al., Interfacial Properties, Viscoelasticity, and Thermal Behaviors of Poly(butylene succinate)/Polylactide Blend, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 2290–2298. doi:10.1021/ie2022288.
- [46] M.L. Di Lorenzo, Poly(l-Lactic Acid)/Poly(Butylene Succinate) Biobased Biodegradable Blends, *Polym. Rev.* (2020) 1–37. doi:10.1080/15583724.2020.1850475.
- [47] G.F. Brito, P. Agrawal, T.J.A. Mélo, Mechanical and Morphological Properties of PLA/BioPE Blend Compatibilized with E-GMA and EMA-GMA Copolymers, *Macromol. Symp.* 367 (2016) 176–182. doi:10.1002/masy.201500158.
- [48] H. Zhou, M. Zhao, Z. Qu, et al., Thermal and Rheological Properties of Poly(lactic acid)/Low-Density Polyethylene Blends and Their Supercritical CO₂ Foaming Behavior, *J. Polym. Environ.* 26 (2018) 3564–3573. doi:10.1007/s10924-018-1240-5.
- [49] I. Fonseca, J. Bräuer, G. Graessel, et al., Advances in high performance thermoplastic foams Results and discussion, *SPE Foam. 2018.* (2018).
- [50] D. Eaves, *Handbook of Polymer Foams*, Rapra Technology, 2004,

ISBN:9781859573884.

- [51] P. Viot, E. Plougonven, D. Bernard, Microtomography on polypropylene foam under dynamic loading: 3D analysis of bead morphology evolution, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 39 (2008) 1266–1281. doi:10.1016/j.compositesa.2007.11.014.
- [52] J.C. Venkata Reddy Nallagundla, Rakesh Lingam, Handbook of Manufacturing Engineering and Technology, Springer London, London, 2015, ISBN:978-1-4471-4669-8. doi:10.1007/978-1-4471-4670-4.
- [53] N.C. Hilyard, A. Cunningham, Low density cellular plastics: Physical basis of behaviour, Springer Netherlands, 2012, ISBN:9789401112567.
- [54] N.J. Mills, Handbook of polymeric foams and foam technology, *Polymer (Guildf)*. 34 (1993) 2237. doi:10.1016/0032-3861(93)90758-3.
- [55] L.J. Gibson, M.F. Ashby, Cellular Solids: Structure and Properties, Cambridge University Press, 1999, ISBN:9781316025420.
- [56] D. Klempner, K. Frisch, Handbook of polymeric foams and foam technology, Hanser, München, 2004, ISBN:1-56990-336-0.
- [57] V. Altstädt, A. Mantey, Thermoplast- Schaumspritzgießen, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2010, ISBN:978-3-446-42574-3.
- [58] B. Krause, R. Mettinkhof, N.F.A. Van Der Vegt, et al., Microcellular foaming of amorphous high-Tg polymers using carbon dioxide, *Macromolecules*. 34 (2001) 874–884. doi:10.1021/ma001291z.
- [59] V. Kumar, N.P. Suh, A process for making microcellular thermoplastic parts, *Polym. Eng. Sci.* 30 (1990) 1323–1329. doi:10.1002/pen.760302010.
- [60] J.E. Martini, The production and analysis of microcellular foam, Massachusetts Institute of Technology, 1981.
- [61] J.J. Crevecoeur, L. Nelissen, P.J. Lemstra, Water expandable polystyrene (WEPS) Part 1. Strategy and procedures, *Polymer (Guildf)*. 40 (1999) 3685–3689. doi:10.1016/S0032-3861(98)00617-X.
- [62] J.J. Crevecoeur, J.F. Coolegem, L. Nelissen, et al., Water expandable polystyrene (WEPS) Part 3. Expansion behaviour, *Polymer (Guildf)*. 40 (1999) 3697–3702. doi:10.1016/S0032-3861(98)00621-1.
- [63] J.J. Crevecoeur, L. Nelissen, P.J. Lemstra, Water expandable polystyrene (WEPS). Part 2. In-situ synthesis of (block)copolymer surfactants, *Polymer (Guildf)*. 40 (1999) 3691–3696. doi:10.1016/S0032-3861(98)00619-3.
- [64] J.M. Asua, ed., Polymer Reaction Engineering, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 2007, ISBN:9780470692134. doi:10.1002/9780470692134.
- [65] V. Kumar, M. VanderWel, J. Weller, et al., Experimental characterization of the tensile behavior of microcellular polycarbonate foams, *J. Eng. Mater. Technol. Trans. ASME*. 116 (1994) 439–445. doi:10.1115/1.2904310.
- [66] K.A. Arora, A.J. Lesser, T.J. McCarthy, Preparation and Characterization of Microcellular Polystyrene Foams Processed in Supercritical Carbon Dioxide, *Macromolecules*. 31 (1998) 4614–4620. doi:10.1021/ma971811z.
- [67] J.S. Colton, N.P. Suh, Nucleation of microcellular foam: Theory and practice, *Polym.*

- Eng. Sci.* 27 (1987) 500–503. doi:10.1002/pen.760270704.
- [68] B. Krause, H.J.P. Sijbesma, P. Mönüklü, et al., Bicontinuous nanoporous polymers by carbon dioxide foaming, *Macromolecules*. 34 (2001) 8792–8801. doi:10.1021/ma010854j.
- [69] B. Krause, N.F.A. Van Der Vegt, M. Wessling, Open nanoporous morphologies from polymeric blends by carbon dioxide foaming, *Macromolecules*. 35 (2002) 1738–1745. doi:10.1021/ma011672s.
- [70] C.M. Stafford, T.P. Russell, T.J. McCarthy, Expansion of Polystyrene Using Supercritical Carbon Dioxide: Effects of Molecular Weight, Polydispersity, and Low Molecular Weight Components, *Macromolecules*. 32 (1999) 7610–7616. doi:10.1021/ma9902100.
- [71] R. Gendron, Thermoplastic foam processing: Principles and development, 2004, ISBN:9780203502167.
- [72] H. Ruckdäschel, P. Gutmann, V. Altstädt, et al., Foaming of Microstructured and Nanostructured Polymer Blends, in: *Biol. Res.*, 2009: pp. 199–252. doi:10.1007/12_2009_32.
- [73] P. Gutmann, Organische Flüssigkeiten als Treibmittel für Blendsysteme aus amorphen Thermoplasten, Universität Bayreuth, 2011.
- [74] P. Gutmann, K. Hildebrandt, V. Altstädt, et al., Foaming of an Immiscible Blend System Using Organic Liquids as Blowing Agents, *J. Cell. Plast.* 46 (2010) 239–258. doi:10.1177/0021955X09352138.
- [75] H. Ruckdäschel, J. Rausch, J.K.W. Sandler, et al., Correlation of the melt rheological properties with the foaming behavior of immiscible blends of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) and poly(styrene-co-acrylonitrile), *Polym. Eng. Sci.* 48 (2008) 2111–2125. doi:10.1002/pen.21100.
- [76] X. Lan, W. Zhai, W. Zheng, Critical Effects of Polyethylene Addition on the Autoclave Foaming Behavior of Polypropylene and the Melting Behavior of Polypropylene Foams Blown with n -Pentane and CO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 5655–5665. doi:10.1021/ie302899m.
- [77] W. Zhai, H. Wang, J. Yu, et al., Foaming behavior of polypropylene/polystyrene blends enhanced by improved interfacial compatibility, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 46 (2008) 1641–1651. doi:10.1002/polb.21498.
- [78] X. Han, L.J. Lee, D.L. Tomasko, CO₂ Foaming of Polymer Nanocomposite Blends, *Aust. J. Chem.* 58 (2005) 492. doi:10.1071/CH05071.
- [79] H.-X. Huang, J.-K. Wang, X.-H. Sun, Improving of Cell Structure of Microcellular Foams Based on Polypropylene/High-density Polyethylene Blends, *J. Cell. Plast.* 44 (2008) 69–85. doi:10.1177/0021955X07086082.
- [80] S. Göttermann, S. Weinmann, C. Bonten, et al., Modifiziertes Polylactid für die Schaumextrusion, (24. Stuttgarter Kunststoffkolloquium 25.-26. Febr. 2015). (2015).
- [81] T. Standau, S.M. Castellón, A. Delavoie, et al., Effects of chemical modifications on the rheological and the expansion behavior of polylactide (PLA) in foam extrusion, *E-Polymers*. 19 (2019) 297–304. doi:10.1515/epoly-2019-0030.
- [82] T. Standau, H. Long, S. Murillo Castellón, et al., Evaluation of the Zero Shear Viscosity,

- the D-Content and Processing Conditions as Foam Relevant Parameters for Autoclave Foaming of Standard Polylactide (PLA), *Materials (Basel)*. 13 (2020) 1371. doi:10.3390/ma13061371.
- [83] P. Ma, X. Wang, B. Liu, et al., Preparation and foaming extrusion behavior of polylactide acid/polybutylene succinate/montmorillonoid nanocomposite, *J. Cell. Plast.* 48 (2012) 191–205. doi:10.1177/0021955X11434182.
- [84] P. Yu, H.Y. Mi, A. Huang, et al., Effect of Poly(butylenes succinate) on Poly(lactic acid) Foaming Behavior: Formation of Open Cell Structure, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 6199–6207. doi:10.1021/acs.iecr.5b00477.
- [85] Y. Ichikawa, T. Mizukoshi, Bionolle (Polybutylenesuccinate), (2011) 285–313. doi:10.1007/12_2011_145.
- [86] D. Dörr, T. Standau, S. Murillo Castellón, et al., Rheology in the Presence of Carbon Dioxide (CO₂) to Study the Melt Behavior of Chemically Modified Polylactide (PLA), *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 1108. doi:10.3390/polym12051108.
- [87] D. Raps, T. Köppl, A.R. de Anda, et al., Rheological and crystallisation behaviour of high melt strength polypropylene under gas-loading, *Polymer (Guildf)*. 55 (2014) 1537–1545. doi:10.1016/j.polymer.2014.01.036.
- [88] L.N. Nikitin, M.O. Gallyamov, R.A. Vinokur, et al., Swelling and impregnation of polystyrene using supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids*. 26 (2003) 263–273. doi:10.1016/S0896-8446(02)00183-3.
- [89] BASF SE, Technisches Merkblatt Styropor® P 426, (2016) 1–2.
- [90] J.A. Horas, M.G. Rizzotto, Gas diffusion in partially crystalline polymers part II: Temperature dependence, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 34 (1996) 1547–1553. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19960715)34:9<1547::AID-POLB3>3.0.CO;2-I.
- [91] J.A. Horas, M.G. Rizzotto, Gas diffusion in partially crystalline polymers part I: Concentration dependence, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 34 (1996) 1541–1546. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19960715)34:9<1541::AID-POLB2>3.0.CO;2-O.
- [92] A. PULEO, D. PAUL, P. WONG, Gas sorption and transport in semicrystalline poly(4-methyl-1-pentene), *Polymer (Guildf)*. 30 (1989) 1357–1366. doi:10.1016/0032-3861(89)90060-8.
- [93] C.E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc, The sorption, diffusion, and permeation of organic vapors in polyethylene, *J. Polym. Sci.* 45 (1960) 61–82. doi:10.1002/pol.1960.1204514506.
- [94] S.-T. (Shau-T. Lee, N.S. (Natarajan S.. Ramesh, *Polymeric foams: mechanisms and materials*, CRC Press, 2004, ISBN:9780203506141.
- [95] S.T. Lee, C. Park, *Foam extrusion: principles and practice*, 2014.
- [96] T. Köppl, D. Raps, V. Altstädt, E-PBT—Bead foaming of poly(butylene terephthalate) by underwater pelletizing, *J. Cell. Plast.* 50 (2014) 475–487. doi:10.1177/0021955X14528524.
- [97] H. Kajimura, Mutsuhiko; Sasaki, *Process for producing expandable thermoplastic resin beads*, 1980.
- [98] F. Stastny, R. Gaeth, *Production of porous materials from film-forming organic thermoplastic masses*, US2681321A, 1951.

- [99] T. Bilgiç, M. Karali, Ö.T. Savaşçı, Effect of the particle size of the solid protective agent tricalcium phosphate and its in-situ formation on the particle size of suspension polystyrene, *Angew. Makromol. Chemie.* 213 (1993) 33–42. doi:10.1002/apmc.1993.052130105.
- [100] I.A. Queiroz Da Fonseca, P. Gutmann, J. Braeuer, Expandable, expanding-agent-containing granules based on high-temperature thermoplastics, WO 2019/025245 A1, 2019.
- [101] BASF SE, E-Por Broschüre, Ludwigshafen, 2009.
- [102] F. Prissok, Foams based on thermoplastic polyurethans (US9884947B2), US9884947B2, 2008.
- [103] A.G. Osborn, D.R. Douslin, Vapor-pressure relations for 15 hydrocarbons, *J. Chem. Eng. Data.* 19 (1974) 114–117. doi:10.1021/je60061a022.
- [104] D. Ambrose, C.H.S. Sprake, R. Townsend, Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXXIII. The vapour pressure of acetone, *J. Chem. Thermodyn.* 6 (1974) 693–700. doi:10.1016/0021-9614(74)90119-0.
- [105] Kurtz GmbH & Co. KG, Kurtz Vorschäumer X-LINE 3, (2016). <https://www.kurtzrsa.com> (accessed February 17, 2017).
- [106] BASF SE, Technisches Merkblatt Styropor® P 226 C, 2014.
- [107] BASF SE, Sicherheitsdatenblatt Styropor P426, (2016) 1–16.
- [108] G. Menning, K. Stoeckhert, *Mold-Making Handbook*, 3. Auflage, Hanser Verlag, 2013, ISBN:978-1-56990-446-6.
- [109] J. Rossacci, S. Shivkumar, Bead fusion in polystyrene foams, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 201–206. doi:10.1023/A:1021180608531.
- [110] J.N. Anand, H.J. Kabam, Interfacial Contact and Bonding in Autohesion I-Contact Theory, *J. Adhes.* 1 (1969) 16–23. doi:10.1080/00218466908077369.
- [111] J.N. Anand, R.Z. Balwinski, Interfacial Contact and Bonding in Autohesion II-Intermolecular Forces, *J. Adhes.* 1 (1969) 24–30. doi:10.1080/00218466908077370.
- [112] J.N. Anand, Interfacial Contact and Bonding in Autohesion: III-Parallel Plate Attraction, *J. Adhes.* 1 (1969) 31–37. doi:10.1080/00218466908077371.
- [113] J.N. Anand, L. Dipzinski, Interfacial Contact and Bonding in Autohesion IV—Experimental Verification of Theory, *J. Adhes.* 2 (1970) 16–22. doi:10.1080/0021846708544575.
- [114] J.N. Anand, Interfacial Contact and Bonding in Autohesion V—Bonding of “Flat” Surfaces, *J. Adhes.* 2 (1970) 23–28. doi:10.1080/0021846708544576.
- [115] F. Yang, R. Pitchumani, Healing of Thermoplastic Polymers at an Interface under Nonisothermal Conditions, *Macromolecules.* 35 (2002) 3213–3224. doi:10.1021/ma010858o.
- [116] R.P. Wool, B.-L. Yuan, O.J. McGarel, Welding of polymer interfaces, *Polym. Eng. Sci.* 29 (1989) 1340–1367. doi:10.1002/pen.760291906.
- [117] P.G. De Gennes, Dynamics of Entangled Polymer Solutions. I. The Rouse Model, *Macromolecules.* 9 (1976) 587–593. doi:10.1021/ma60052a011.
- [118] D. Gennes, Dynamics of Entangled Polymer Solutions. II. Inclusion of Hydrodynamic

- Interactions, *Macromolecules*. 9 (1976) 594–598. doi:10.1021/ma60052a012.
- [119] Y.H. Kim, R.P. Wool, A Theory of Healing at a Polymer Polymer Interface, *Macromolecules*. 16 (1983) 1115–1120. doi:10.1021/ma00241a013.
- [120] M. Bousmina, H. Qiu, M. Grmela, et al., Diffusion at polymer/polymer interfaces probed by rheological tools, *Macromolecules*. 31 (1998) 8273–8280. doi:10.1021/ma980562r.
- [121] H. Qiu, M. Bousmina, New technique allowing the quantification of diffusion at polymer polymer interfaces using rheological analysis: Theoretical and experimental results, *J. Rheol. (N. Y. N. Y)*. 43 (1999) 551–568. doi:10.1122/1.550994.
- [122] S. Prager, M. Tirrell, The healing process at polymer–polymer interfaces, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 5194–5198. doi:10.1063/1.441871.
- [123] P.R. Stupak, W.O. Frye, J.A. Donovan, The Effect of Bead Fusion on the Energy Absorption of Polystyrene Foam. Part II: Energy Absorption, *J. Cell. Plast.* 27 (1991) 506–513. doi:10.1177/0021955X9102700504.
- [124] J.G. Burt, The Elements of Expansion of Thermoplastics Part II, *J. Cell. Plast.* 14 (1978) 341–345. doi:10.1177/0021955X7801400605.
- [125] R. Hingmann, J. Rieger, M. Kersting, Rheological Properties of a Partially Molten Polypropylene Random Copolymer during Annealing, *Macromolecules*. 28 (1995) 3801–3806. doi:10.1021/ma00115a008.
- [126] J.B. Choi, M.J. Chung, J.S. Yoon, Formation of Double Melting Peak of Poly(propylene-*c o* -ethylene-*c o* -1-butene) during the Preexpansion Process for Production of Expanded Polypropylene, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 2776–2780. doi:10.1021/ie0401399.
- [127] W. Zhai, Y.-W. Kim, D.W. Jung, et al., Steam-Chest Molding of Expanded Polypropylene Foams. 2. Mechanism of Interbead Bonding, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 5523–5531. doi:10.1021/ie101753w.
- [128] 千田 健一, 健一 千田, Polypropylene-based resin expanded particles and method for producing polypropylene-based resin expanded particles, JP6100302B2, 2015.
- [129] C. Bonten, Beitrag zur Erklärung des Wirkmechanismus in Schweißverbindungen aus teilkristallinen Thermoplasten:, Universität Gesamthochschule Essen, 1999.
- [130] A. Schlarb, Zum Vibrationsschweißen von Polymerwerkstoffen Prozess – Struktur – Eigenschaften, Universität – Gesamthochschule Kassel, 1989.
- [131] M. Gehde, Zum Extrusionsschweißen von Polpropylen, Universität Erlangen-Nürnberg, 1993.
- [132] M. Giese, Fertigungs- und werkstofftechnische Betrachtungen zum Vibrationsschweißen von Polymerwerkstoffen, Universität Erlangen-Nürnberg, 1995.
- [133] M. Menacher, Vibrationsschweißen von strahlenvernetztem Polyamid 66, Universität Erlangen-Nürnberg, 2015.
- [134] V.K. Stokes, Joining methods for plastics and plastic composites: An overview, *Polym. Eng. Sci.* 29 (1989) 1310–1324. doi:10.1002/pen.760291903.
- [135] J. Gensel, C. Pawelski, V. Altstädt, Welding quality in polymer bead foams: An in situ SEM study, in: PPS Conf. Pap., 2017: p. 060001. doi:10.1063/1.5016721.
- [136] K. Jud, H.H. Kausch, J.G. Williams, Fracture mechanics studies of crack healing and

- welding of polymers, *J. Mater. Sci.* 16 (1981) 204–210. doi:10.1007/BF00552073.
- [137] R.P. Wool, K.M. O'Connor, A theory of crack healing in polymers, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 5953–5963. doi:10.1063/1.328526.
- [138] J.J. Benkoski, G.H. Fredrickson, E.J. Kramer, Effects of composition drift on the effectiveness of random copolymer reinforcement at polymer-polymer interfaces, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 39 (2001) 2363–2377. doi:10.1002/polb.1208.
- [139] T. Ge, F. Pierce, D. Perahia, et al., Molecular Dynamics Simulations of Polymer Welding: Strength from Interfacial Entanglements, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 098301. doi:10.1103/PhysRevLett.110.098301.
- [140] J. Dixon, Packaging materials: 9. multilayer packaging for food and beverages., *Packag. Mater. 9. Multilayer Packag. Food Beverages.* (2011).
- [141] T. Ge, G.S. Grest, M.O. Robbins, Tensile Fracture of Welded Polymer Interfaces: Miscibility, Entanglements, and Crazing, *Macromolecules.* 47 (2014) 6982–6989. doi:10.1021/ma501473q.
- [142] E. JABBARI, A model for interdiffusion at interfaces of polymers with dissimilar physical properties, *Polymer (Guildf).* 36 (1995) 575–586. doi:10.1016/0032-3861(95)91567-Q.
- [143] M. Albrecht, R. Dietz, M. Gehde, Welding of incompatible thermoplastic polymers, *Annu. Tech. Conf. - ANTEC, Conf. Proc.* (2016) 1343–1348.
- [144] N. Mekhilef, A. Ait-Kadi, A. Ajji, Weld lines in injection-moulded immiscible blends: model predictions and experimental results, *Polymer (Guildf).* 36 (1995) 2033–2042. doi:10.1016/0032-3861(95)91449-H.
- [145] J. Wang, W. Zhu, H. Zhang, et al., Continuous processing of low-density, microcellular poly(lactic acid) foams with controlled cell morphology and crystallinity, *Chem. Eng. Sci.* 75 (2012) 390–399. doi:10.1016/j.ces.2012.02.051.
- [146] M. Nofar, Rheological, thermal, and foaming behaviors of different polylactide grades, *Int. J. Mater. Sci. Res.* 1 (2018) 16–22. doi:10.18689/ijmsr-1000103.
- [147] S. Saeidlou, M.A. Huneault, H. Li, et al., Poly(lactic acid) crystallization, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 1657–1677. doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005.
- [148] M. Planellas, M. Sacristán, L. Rey, et al., Micro-molding with ultrasonic vibration energy: New method to disperse nanoclays in polymer matrices, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 1557–1569. doi:10.1016/j.ultsonch.2013.12.027.
- [149] NatureWorks, Ingeo™ Biopolymer 8052D Technical Data Sheet, Minnetonka, 2016.
- [150] S. Denko, Technical Data Sheet Bionolle, 2013.
- [151] LyondellBasell, Technical Data Sheet Lupolen 1800H, (208AD) 1–3.
- [152] LyondellBasell, Technical Data Sheet Lupolen 1800U, 2018.
- [153] LyondellBasell, Technical Data Sheet Lupolen 3020H, 2018.
- [154] S. Schenderlein, M. Lück, B.W. Müller, Partial solubility parameters of poly(D,L-lactide-co-glycolide), *Int. J. Pharm.* 286 (2004) 19–26. doi:10.1016/j.ijpharm.2004.07.034.
- [155] F. Gharagheizi, New procedure to calculate the Hansen solubility parameters of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 103 (2007) 31–36. doi:10.1002/app.23874.

- [156] E.W. Fischer, H.J. Sterzel, G. Wegner, Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions, *Kolloid-Zeitschrift Zeitschrift Für Polym.* 251 (1973) 980–990. doi:10.1007/BF01498927.
- [157] R. Homklin, N. Hongsriphan, Mechanical and thermal properties of PLA/PBS cocontinuous blends adding nucleating agent, *Energy Procedia.* 34 (2013) 871–879. doi:10.1016/j.egypro.2013.06.824.
- [158] Netzsch, Crystallinity / Degree of Crystallinity - NETZSCH Analyzing & Testing, (n.d.). <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/contract-testing/glossary/crystallinity-degree-of-crystallinity/> (accessed December 19, 2020).
- [159] Anton Paar, P. Beutler, D. Dörr, et al., How to Prevent Sample Slip in Tensile DMA Measurements, *User Man. Ant. Paar.* (2019).
- [160] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, et al., Fiji: an open-source platform for biological-image analysis, *Nat. Methods.* 9 (2012) 676–682. doi:10.1038/nmeth.2019.
- [161] T. Hirotsu, M. Castillo, K. Nakayama, et al., Surface wetting phenomena of plasma polymer-coated sheets of poly(l-lactic acid)/poly(butylene succinate), *Thin Solid Films.* 515 (2007) 4125–4129. doi:10.1016/j.tsf.2006.02.084.
- [162] H.-J. Endres, A. Siebert-Raths, Technische Biopolymere, 2014, ISBN:978-3-446-43774-6. doi:10.3139/9783446437272.
- [163] J. Xu, B.H. Guo, Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization, *Biotechnol. J.* 5 (2010) 1149–1163. doi:10.1002/biot.201000136.
- [164] C. Hansen, S. Abbott, Private Kommunikation via Mail, (2017).
- [165] S. Abbott, HSPiP | Hansen Solubility Parameters, (n.d.). <https://www.hansen-solubility.com/HSPiP/> (accessed October 11, 2020).
- [166] S. Abbott, Chemical Compatibility of Poly(Lactic Acid): A Practical Framework Using Hansen Solubility Parameters, in: Poly(Lactic Acid), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2010: pp. 83–95. doi:10.1002/9780470649848.ch7.
- [167] A. Bhatia, R.K. Gupta, S.N. Bhattacharya, et al., Compatibility of biodegradable poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene succinate) (PBS) blends for packaging application, *Korea Aust. Rheol. J.* 19 (2007) 125–131. doi:10.1155/2010/287082.
- [168] M. Nofar, W. Zhu, C.B. Park, et al., Crystallization Kinetics of Linear and Long-Chain-Branched Polylactide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 13789–13798. doi:10.1021/ie2011966.
- [169] S. Lee, J.W. Lee, Characterization and processing of Biodegradable polymer blends of poly (lactic acid) with poly (butylene succinate adipate), *Korea-Australia Rheol. J.* 17 (2005) 71–77.
- [170] Y. Kong, J.N. Hay, Multiple melting behaviour of poly(ethylene terephthalate), *Polymer (Guildf).* 44 (2002) 623–633. doi:10.1016/S0032-3861(02)00814-5.
- [171] M. Yasuniwa, S. Tsubakihara, Y. Sugimoto, et al., Thermal analysis of the double-melting behavior of poly(L-lactic acid), *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 42 (2004) 25–32. doi:10.1002/polb.10674.
- [172] G.W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, Thermal Analysis of Plastics, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2004, ISBN:978-3-446-22673-9. doi:10.3139/9783446434141.

- [173] L. Tang, W. Zhai, W. Zheng, Autoclave preparation of expanded polypropylene/poly(lactic acid) blend bead foams with a batch foaming process, *J. Cell. Plast.* 47 (2011) 429–446. doi:10.1177/0021955X11406004.
- [174] Y. peng Wang, Y. jun Xiao, J. Duan, et al., Accelerated hydrolytic degradation of poly(lactic acid) achieved by adding poly(butylene succinate), *Polym. Bull.* 73 (2016) 1067–1083. doi:10.1007/s00289-015-1535-9.
- [175] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2005, ISBN:313576107X. doi:10.1007/BF01524624.
- [176] W. Zhu, X. Wang, X. Chen, et al., Miscibility, crystallization, and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-*co*-4-hydroxybutyrate)/poly(butylene succinate) blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 114 (2009) 3923–3931. doi:10.1002/app.30965.
- [177] G. Haugstad, *Atomic Force Microscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2012, ISBN:9781118360668. doi:10.1002/9781118360668.
- [178] T. Fujimaki, Processability and properties of aliphatic polyesters, ‘BIONOLLE’, synthesized by polycondensation reaction, *Polym. Degrad. Stab.* 59 (1998) 209–214. doi:10.1016/S0141-3910(97)00220-6.
- [179] G. Bar, Y. Thomann, R. Brandsch, et al., Factors Affecting the Height and Phase Images in Tapping Mode Atomic Force Microscopy. Study of Phase-Separated Polymer Blends of Poly(ethene-*co*-styrene) and Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), *Langmuir.* 13 (1997) 3807–3812. doi:10.1021/la970091m.
- [180] J. Ostrowska, W. Sadurski, M. Paluch, et al., The effect of poly(butylene succinate) content on the structure and thermal and mechanical properties of its blends with polylactide, *Polym. Int.* 68 (2019) 1271–1279. doi:10.1002/pi.5814.
- [181] A. Larrañaga, E. Lizundia, Strain-Induced Crystallization, in: *Cryst. Multiph. Polym. Syst.*, Elsevier, 2018: pp. 471–508. doi:10.1016/B978-0-12-809453-2.00015-3.
- [182] I.J. Rao, K.R. Rajagopal, A study of strain-induced crystallization of polymers, *Int. J. Solids Struct.* 38 (2001) 1149–1167. doi:10.1016/S0020-7683(00)00079-2.
- [183] Y. Wang, H. Zhang, M. Li, et al., Orientation and structural development of semicrystalline poly(lactic acid) under uniaxial drawing assessed by infrared spectroscopy and X-ray diffraction, *Polym. Test.* 41 (2015) 163–171. doi:10.1016/j.polymertesting.2014.11.010.
- [184] R. Al-Itry, K. Lamnawar, A. Maazouz, et al., Effect of the simultaneous biaxial stretching on the structural and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends at rubbery state, *Eur. Polym. J.* 68 (2015) 288–301. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.05.001.
- [185] R.E. Lee, Y. Guo, H. Tamber, et al., Thermoforming of Polylactic Acid Foam Sheets: Crystallization Behaviors and Thermal Stability, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 560–567. doi:10.1021/acs.iecr.5b03473.
- [186] C. Tribout, B. Monasse, J.M. Haudin, Experimental study of shear-induced crystallization of an impact polypropylene copolymer, *Colloid Polym. Sci.* 274 (1996) 197–208. doi:10.1007/BF00665636.
- [187] J. Rossacci, S. Shivkumar, Influence of EPS bead fusion on pattern degradation and casting formation in the lost foam process, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 2321–2330. doi:10.1023/A:1023924211663.

-
- [188] Geek3, Sphere wireframe 10deg 6r.svg - CC BY 3.0 via Wikimedia Commons, (n.d.). https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sphere_wireframe_10deg_6r.svg (accessed November 17, 2020).
- [189] A.N.K. Ünkel, B. Se, K.A.S. Chlegel, et al., Biodegradable Polymers, *Ullmanns's Encycl. Ind. Chem.* (2016) 29.
- [190] J.G. Fatou, L. Mandelkern, The Effect of Molecular Weight on the Melting Temperature and Fusion of Polyethylene 1, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 417–428. doi:10.1021/j100886a010.
- [191] T.G. Mezger, The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers, 4th Editio, Vincentz Network, Hannover, 2014, ISBN:9783866308428.
- [192] C. Gabriel, H. Münstedt, Influence of long-chain branches in polyethylenes on linear viscoelastic flow properties in shear, *Rheol. Acta.* 41 (2002) 232–244. doi:10.1007/s00397-001-0219-6.
- [193] P. Ma, D.G. Hristova-bogaerds, J.G.P. Goossens, et al., Toughening of poly (lactic acid) by ethylene- co -vinyl acetate copolymer with different vinyl acetate contents, 48 (2012) 146–154. doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.10.015.
- [194] C.M. Thurber, Y. Xu, J.C. Myers, et al., Accelerating Reactive Compatibilization of PE/PLA Blends by an Interfacially Localized Catalyst, (2015). doi:10.1021/mz500770y.
- [195] G.-G. Lin, D.-J. Lin, L.-J. Wang, et al., Absorption and foaming of plastics using carbon dioxide, *Res. Chem. Intermed.* 40 (2014) 2259–2268. doi:10.1007/s11164-014-1603-z.
- [196] D. Dörr, U. Kuhn, V. Altstädt, Rheological Study of Gelation and Crosslinking in Chemical Modified Polyamide 12 Using a Multiwave Technique, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 855. doi:10.3390/polym12040855.
- [197] N. Weingart, D. Raps, M. Lu, et al., Comparison of the Foamability of Linear and Long-Chain Branched Polypropylene—The Legend of Strain-Hardening as a Requirement for Good Foamability, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 725. doi:10.3390/polym12030725.
- [198] F.J. Stadler, J. Kaschta, H. Münstedt, et al., Influence of molar mass distribution and long-chain branching on strain hardening of low density polyethylene, *Rheol. Acta.* 48 (2009) 479–490. doi:10.1007/s00397-008-0334-8.
- [199] A.F.M. Barton, CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, Routledge, 2017, ISBN:9781315140575. doi:10.1201/9781315140575.
- [200] Y. Ding, W. Feng, D. Huang, et al., Compatibilization of immiscible PLA-based biodegradable polymer blends using amphiphilic di-block copolymers, 118 (2019) 45–52. doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.05.036.
- [201] B. Zhang, B. Sun, X. Bian, et al., High Melt Strength and High Toughness PLLA/PBS Blends by Copolymerization and in Situ Reactive Compatibilization, (2017). doi:10.1021/acs.iecr.6b03151.

9 Anhang

Tabelle 9.1: Prozessparameter für die Herstellung der pentanbeladenen PLA/LDPE Partikel (Collin Tandemanlage, Bayreuth)

Doppelschneckenextruder	Einschneckenextruder	Unterwassergranulierung
°C	°C	°C
Einzug	Zone 1	Adapter
25	160	180
Zone 1	Zone 2	Anfahrweiche
170	160	180
Zone 2	Zone 3	Lochplatte
190	160	200
Zone 3	Zone 4	Wasser
190	160	45
Zone 4	Übergabestück	
190	160	
Zone 5		Wasserdruck 10 bar
190		
Zone 6	12 U/Min	
190		
Zone 7		
190		
Übergaberohr		
190		
150 U/Min		

Tabelle 9.2: Lösungsmittel und deren HSP Löslichkeitsparameter. Alle Werte in \sqrt{MPa} .

Nummer	Lösungsmittel	δ_D	δ_P	δ_H	δ
1	Heptane	15.3	0	0	15.3
2	Methyl Cyclohexane	16.0	0	1.0	16.0
3	Toluene	18.0	1.4	2.0	18.2
4	Benzene	18.4	0	2.0	18.5
5	Methyl Chloride	15.3	9.9	3.9	18.6
6	Styrene	18.6	1	4.1	19.1
7	1,4-Dioxane	17.5	1.8	9	19.8
8	Dichloromethane (DCM)	17	7.3	7.1	19.8
9	1,1,2,2-Tetrachloroethane	18.8	5.1	5.3	20.2
10	Benzyl Benzoate (BB)	20	5.1	5.2	21.3
11	t-Butyl Alcohol	15.2	5.1	14.7	21.8
12	Pyridine	19	8.8	5.9	21.8
13	1,2-Dimethoxybenzene	19.2	4.4	9.4	21.8
14	2-Butanol	15.8	5.7	14.5	22.2
15	Formic Acid	14.6	10	14	22.6
16	Isobutyl Alcohol(Isobutanol)	15.1	5.7	14.5	22.2
17	Nitroethane	16	15.5	4.5	22.7
18	Hexafluoro Isopropanol	17.2	4.5	14.7	23.1
19	1-Butanol	16	5.7	15.8	23.2
20	2-Propanol (Isopropanol)	15.8	6.1	16.4	23.6
21	2-Pyrrolidone (2P)	18.2	12	9	23.6
22	Acetonitrile	15.3	18	6.1	24.4
23	1-Propanol	16	6.8	17.4	24.6
24	Dimethyl Formamide (DMF)	17.4	13.7	11.3	24.9
25	Γ -Butyrolactone (GBL)	18	16.6	7.4	25.6
26	Adipic Acid	17.1	10	16.3	25.7
27	Ethanol	15.8	8.8	19.4	26.5
28	Dimethyl Sulfoxide (DMSO)	18.4	16.4	10.2	26.7
29	1,4-Butanediol	16.6	11	20.9	28.9
30	Lactic Acid	17	8.3	28.4	34.1

Tabelle 9.3: Ergebnisse der Löslichkeitsversuche für alle Kombinationen von Polymer und Lösungsmittel. Löslichkeit von 1 (komplett löslich) bis 6 (nicht löslich) anhand nach [154].

Nummer	Lösungsmittel	PLA	PBS
1	Heptane	6	6
2	Methyl Cyclohexane	6	6
3	Toluene	5	5
4	Benzene	4	6
5	Methyl Chloride	2	3
6	Styrene	6	6
7	1,4-Dioxane	2	6
8	Dichloromethane (DCM)	2	3
9	1,1,2,2-Tetrachloroethane	2	2
10	Benzyl Benzoate (BB)	6	6
11	t-Butyl Alcohol	6	6
12	Pyridine	6	6
13	1,2-Dimethoxybenzene	6	6
14	2-Butanol	6	6
15	Formic Acid	5	1
16	Isobutyl Alcohol(Isobutanol)	6	6
17	Nitroethane	6	6
18	Hexafluoro Isopropanol	6	6
19	1-Butanol	6	6
20	2-Propanol (Isopropanol)	6	6
21	2-Pyrrolidone (2P)	6	6
22	Acetonitrile	5	6
23	1-Propanol	6	6
24	Dimethyl Formamide (DMF)	5	6
25	Γ -Butyrolactone (GBL)	6	6
26	Adipic Acid	6	6
27	Ethanol	6	6
28	Dimethyl Sulfoxide (DMSO)	6	6
29	1,4-Butanediol	6	6
30	Lactic Acid	6	6

Tabelle 9.4: MATLAB Code zur Bestimmung der Hansen Löslichkeitsparameter nach [155].

HSP.m

```
% A Simple Program To Calculate Hansen Solubility Parameters
% Farhad Gharagheizi & Mahmood Torabi Angaji,
% Department of Chemical Engineering,
% Faculty of Engineering, University of Tehran.
% 30 September, 2005.
%-----
clc
clear all
data=dlmread('Solvent_Database.m',' ',2,0); n=12;
delta_d=(data(:,1));
delta_p=(data(:,2));
delta_h=(data(:,3));
solubility=(data(:,4));
a(1)=mean(delta_d);
a(2)=mean(delta_p);
a(3)=mean(delta_h);
a(4)=sqrt(a(1)^2+a(2)^2+a(3)^2);
guess=a;
options=optimset('Display','off');
res=1;
while res>1e-4
[delta res]=fminsearch(@QF,guess,options,delta_d,delta_p,delta_h,solubility,n);guess=delta;
end
d_d=delta(1); d_p=delta(2); d_h=delta(3); R_o=delta(4);
R_a=sqrt(4*(d_d-delta_d).^2 + (d_p-delta_p).^2 + (d_h-delta_h).^2);
RED=(R_a/R_o);
clc
disp('*****')
disp('Delta_d Delta_p Delta_h Solub RED')
disp('*****')
disp(['delta_d' delta_p' delta_h' solubility' RED'])
disp('Data Fit ==')
Data_Fit=1+QF(delta,delta_d,delta_p,delta_h,solubility,n);
disp(Data_Fit)
disp('Delta_d Delta_p Delta_h R_o')
disp([d_d d_p d_h R_o])
```

QF.m

```

function y=QF(x,delta_d,delta_p,delta_h,solubility,n)
d_d=x(1);
d_p=x(2);
d_h=x(3);
R_o=x(4);
R_a=sqrt(4*(d_d-delta_d).^2 + (d_p-delta_p).^2 + (d_h-delta_h).^2);
for i=1:n,
if R_a(i)>R_o;
if solubility(i)==0;
A(i)=1;
else
A(i)=exp(R_o-R_a(i));
end
else R_a(i)<R_o;
if solubility(i)==0;
A(i)=exp(R_a(i)-R_o);
else
A(i)=1;
end
end
end
y=abs(((prod(A))^(1/n))-1);

```

Solvent_Database.m

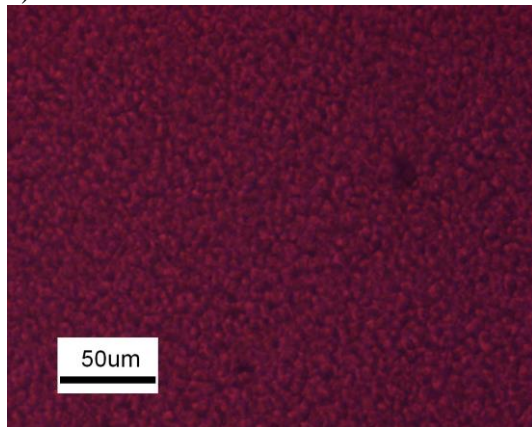
```

%Numbr of Solvents n=12
%delt_d delta_p delta_h Solub
15.3 0 0 0
18.0 1.4 2.0 0
16.8 5.7 8.0 1.0
15.5 7.2 7.6 1
18.2 6.3 6.1 20.3 1
15.5 10.4 7.0 1
19.0 1.8 7.4 1
19.0 8.8 5.9 1
14.3 11.9 16.6 1
20.1 18.0 4.1 1
15.1 12.3 22.3 0
17.4 11.0 26.0 0

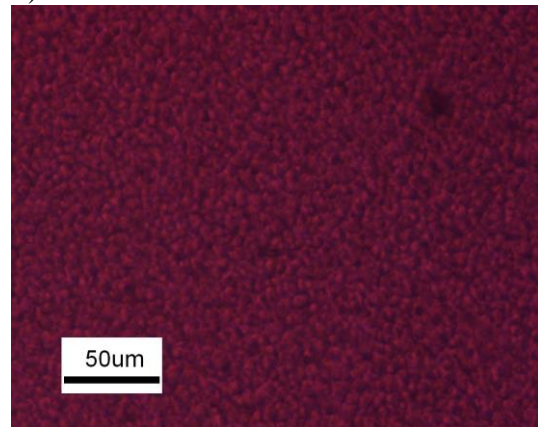
```

PLA/PBS_{70/30}

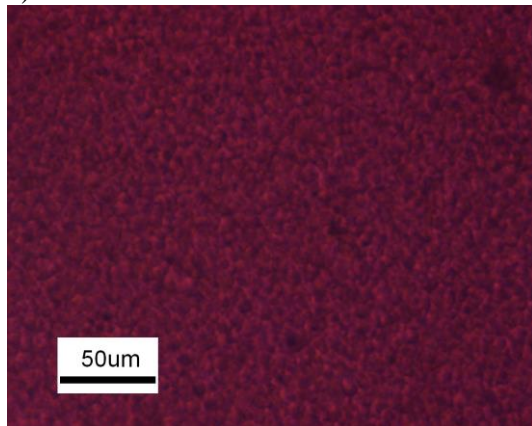
a) T = 170 °C



b) T = 130 °C



c) T = 95 °C



d) T = 85 °C

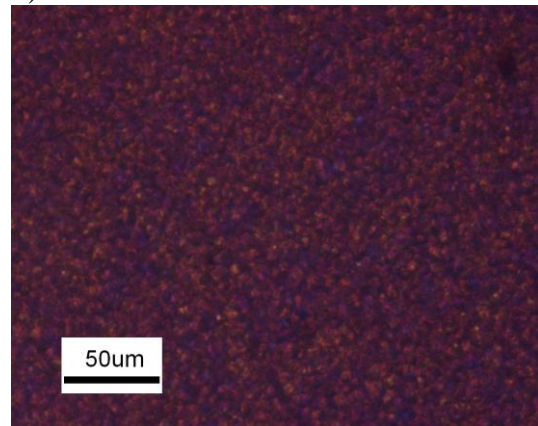


Abbildung 9.1: Optisch polarisierte Mikroskopieaufnahmen während der Abkühlung des PLA/PBS_{70/30} Polymerblends.

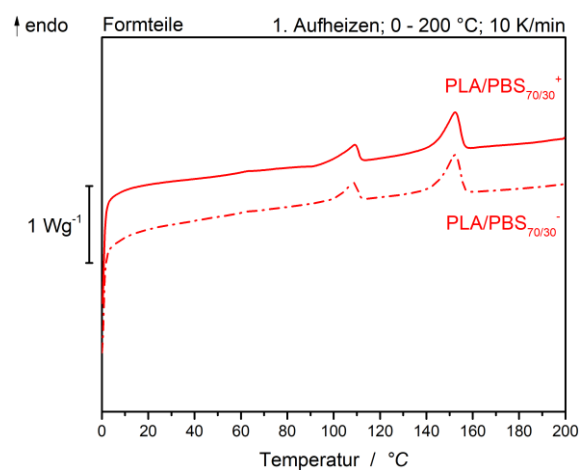


Abbildung 9.2: 1. DSC Aufheizkurve der PLA/PBS_{70/30} Formteile.

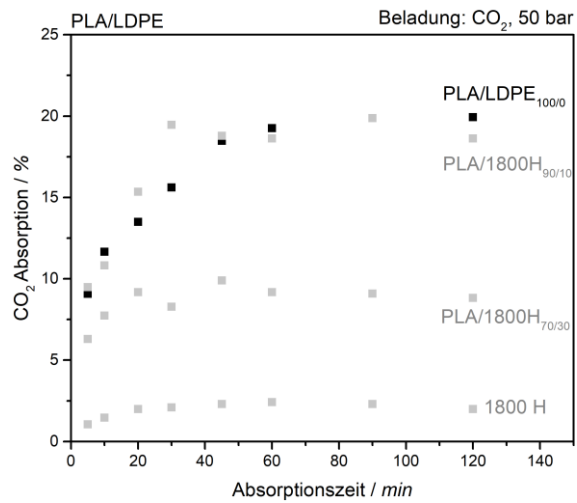


Abbildung 9.3: Absorption der amorphen PLA/LDPE_{100/0} und der PLA/1800H_{90/10} & _{70/30} Proben im Vergleich zum reinen LDPE beladen mit CO₂ bei 50 bar.

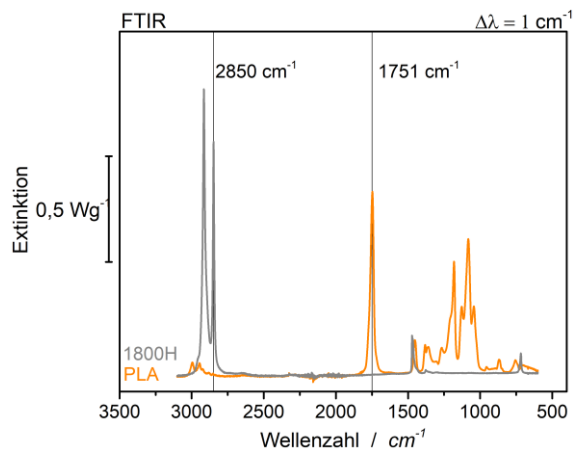


Abbildung 9.4: FTIR Spektrogramme der beiden Reinmaterialien PLA und LDPE 1800H.



Abbildung 9.5: PLA/1800H_{90/10} Partikel. Ungeschäumt, geschäumt und nach dem Formteilprozess.

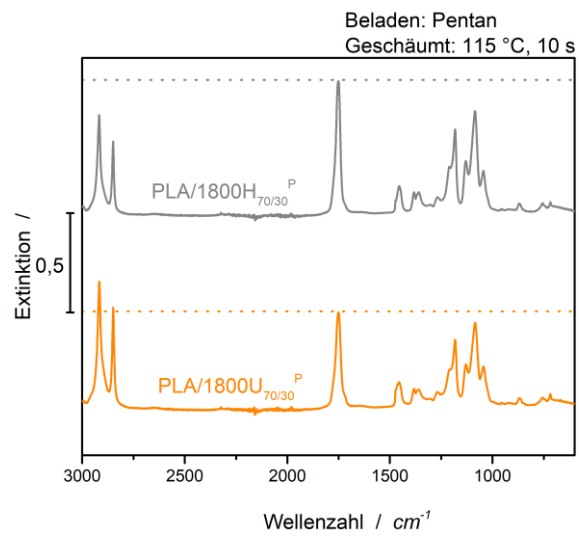


Abbildung 9.6: FTIR geschäumten PLA/1800H_{70/30}^P und der PLA/1800U_{70/30}^P Partikel.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Dominik Dörr

Geburtsdatum/Ort: 15.09.1990, Bonn

Nationalität: deutsch



Schulbildung

1997 – 2001: Gottfried-Kinkel-Grundschule, Bonn

2001 – 2010: Ernst-Kalkuhl-Gymnasium, Bonn

Abschluss: Abitur

Zivildienst

2010 – 2011: Evangelisches Seniorenheim Theresienau, Bonn

Studium

2011 – 2014: Hochschule Bonn Rhein-Sieg

Studiengang: Chemie mit Materialwissenschaften

Abschluss: Bachelor of Science

2014 – 2016: Universität Bayreuth

Studiengang: Polymer Science

Abschluss: Master of Science

Wissenschaftliche Berufstätigkeit

2017 – 2020: Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth

Berufstätigkeit

Seit 10/2020: BASF SE, Ludwigshafen

Laborleiter

Publikationen

Begutachtete Publikationen:

D. Dörr, D. Raps, D. Kirupantham, C. Holmes, V. Altstädt

Expanded Polyamide 12 Bead Foams (ePA) Thermo-Mechanical Properties of Molded Parts
AIP Conference Proceedings 2205 (1), 020037, 2020; DOI: 10.1063/1.5142952

D. Dörr, U. Kuhn, V. Altstädt

Rheological Study of Gelation and Crosslinking in Chemical Modified Polyamide 12 Using a
Multiwave Technique

Polymers 12 (4), 855, 2020; DOI: 10.3390/polym12040855

D. Dörr, T. Standau, S. M. Castelló, C. Bonten, V. Altstädt

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

Polymers 12 (5), 1108, 2020; DOI: 10.3390/polym12051108

T. Standau, R. Nofar, **D. Dörr**, H. Ruckdäschel, V. Altstädt

A Review on Multifunctional Epoxy-Based Joncryl® ADR Chain Extended Thermoplastics
Polymer Reviews, 2021; DOI: 10.1080/15583724.2021.1918710

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

Progress in the development of bead foams – A Review

Akzeptiert 02/2022 in Journal of Cellular Plastics

Vorträge auf nationalen und internationalen Konferenzen und Tagungen:

D. Dörr, D. Raps, D. Kirupantham, C. Holmes, V. Altstädt

Continuous Production and Final Part Properties of Expanded Polyamide 12 Beads (ePA)

PPS – 35, Çeşme-Izmir, Turkey, 2019