

Lösemittelfreies Extrusionsschäumen von Filtrationsmembranen und ihre Charakterisierung

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktorin der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation

von
Dipl.-Chem. Ulrike Schimroszyk

geboren am 31.12.1981
in Wernigerode

2009

Referent:

Prof. Dr. rer. nat. Thomas Scheper
Institut für Technische Chemie
Naturwissenschaftliche Fakultät
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

Korreferent:

Prof. Dr. rer. nat. Bernd Hitzmann
Institut für Technische Chemie
Naturwissenschaftliche Fakultät
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

Tag der Promotion: 11.05.2009

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig durchgeführt und verfasst, sowie die zu Hilfsleistungen herangezogenen Institutionen und die benutzten Hilfsmittel und Quellen vollständig angegeben habe.

Hannover, im Dezember 2008

Ulrike Schimroszyk

Meinen Eltern

H. und B. Schimroszyk

Kurzfassung

Lösemittelfreies Extrusionsschäumen von Filtrationsmembranen und ihre Charakterisierung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Entwicklung und Charakterisierung von Filtrationsmembranen, die durch ein lösemittelfreies, kontinuierliches Schaumextrusionsverfahren von Polymeren und physikalischen beziehungsweise chemischen Treibmitteln hergestellt werden. Aufgrund der komplexen, zeit- und kostenintensiven Membranherstellungsverfahren, die mit Lösemitteln durchgeführt werden, sind alternative Herstellungsverfahren ein Gegenstand der aktuellen Forschung. In den durchgeführten Extrusionsversuchen wurden die Schäume in der Form von Flachfolien extrudiert.

Das physikalische Extrusionsschäumen wurde ausgehend von Polypropylen mit Kohlenstoffdioxid und Talkum durchgeführt. Variiert wurden Versuchsparameter wie die Schmelzespindrehzahl, der Treibmittelanteil sowie Art und Anteil der verwendeten Zusatzpolymere und Nukleierungsmittel. Es konnte nachgewiesen werden, dass die untersuchten Parameter die Dichte, die Offenzelligkeit und die Struktur der Schäume maßgebend beeinflussen. Schaumstoffe mit niedrigen Dichtewerten ($0,08 \text{ g/cm}^3$) und hohen Offenzelligkeitswerten (80 %) wurden extrudiert. Aufgrund des Herstellungsverfahrens sind die Oberflächen der extrudierten Schaumstoffe geschlossen. Durch eine Flammbehandlung der Schaumstoffe konnten Öffnungen an deren Oberflächen erzielt und deren poröse Strukturen freigelegt werden. Anhand von Standzeitmessungen konnte weiterhin die filtrierende Eigenschaft dieser Schaumstoffe nachgewiesen werden. Ein anderer Aspekt der Arbeit war die Entwicklung von Charakterisierungsmethoden, mit denen die Schaumeigenschaften qualitativ und quantitativ beurteilt werden können. Zum einen wurde ein Modell für das Sorptionsverhalten poröser Materialien erstellt. Zum anderen wurde ein Bildverarbeitungsprogramm entwickelt, mit dem die Anzahl, die Größe und die Form von Schaumstoffzellen in rasterelektronischen Aufnahmen von Schaumstoffquerschnitten erfasst werden kann.

Das chemische Extrusionsschäumen wurde mit Mischungen aus wasserlöslichen und wasserunlöslichen Polymeren durchgeführt. Durch das anschließende Herauslösen der wasserlöslichen Komponente in einem Folgeschritt konnten geschäumte Folien mit porösen Strukturen erhalten werden. Variiert wurden Art und Anteil der verwendeten Polymere und der verwendeten chemischen Treibmittel. Die untersuchten Parameter sind maßgebend für die poröse Struktur, die nach dem Herauslösen des wasserlöslichen Polymers erhalten werden. Es ist denkbar, dass auch mit diesem lösemittelfreien, kontinuierlichen Schaumextrusionsprozess poröse Materialien hergestellt werden können, die zu Filtrationsmembranen weiterentwickelt werden könnten.

Schlagwörter:

Filtration
Schaumextrusion
Polypropylen

Key words:

Filtration
Foam Extrusion
Polypropylene

Abstract

Solvent-free foam extrusion process for membrane fabrication and the characterization of foamed filtration membranes

The objective of this research work is the development and characterization of filtration membranes, that are manufactured by a solvent-free continuous foam extrusion process with polymers and physical or chemical foaming agents. Filtration membranes are generally made by phase inversion processes, that are performed with organic solvents. These manufacturing processes can include a lot of expensive, complex and time-consuming process steps so that alternative processes are an object of the current research work. Within the extrusion process, the foam was manufactured in the form of thin sheets.

The physical foam extrusion process was carried out with polypropylene, carbon dioxide and talcum. The influence of test parameters such as the pump rotation speed, the blowing agent content as well as the type and the percentage of nucleating agents on the foam properties were investigated. It was determined that these test parameters have an impact on the density, the open-cell content and the morphology of the foam. Foams with a density of about $0,08 \text{ g/cm}^3$ and an open-cell content of about 80 % were achieved. The extruded foam sheets have closed surfaces due to their manufacturing process. An opening of the sheet surface and the exposing of the inner porous foam structure was achieved through a flame treatment of the surfaces. It was obvious on the basis of filtration durability measurement, that the extruded foams exhibit filtration properties. A further aspect of this research work was the development of characterization methods for the qualitative and quantitative evaluation of the foam properties. On the one hand a method for the determination of the sorption behavior of porous materials was developed. On the other hand a program for picture processing was created, that can be used for the detection of the number, the size and the shape of the foam cells in scanning electron micrograph that were made of the foam cross sections.

Additionally the chemical foam extrusion process was carried out with blends of water soluble and water insoluble polymers. Porous structures were obtained by dissolving away the water soluble polymer of the foamed sheet. Investigated parameters were for example the percentage and the type of used polymers and chemical foaming agents. Both of them are decisive for the porous structure that is left after the dissolving process. It is possible, that this solvent-free continuous foam extrusion process could lead to porous structures that can be used as a filtration material.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	XIII
Formelverzeichnis	XIV
1 Einleitung	1
2 Stand des Wissens	3
2.1 Polymerschäume	3
2.2 Herstellungsverfahren für Polymerschäume.....	5
2.2.1 Diskontinuierliche Verfahren.....	5
2.2.2 Kontinuierliche Verfahren	6
2.3 Prozessstufen der Thermoplastischen Schaumextrusion	7
2.4 Prüfverfahren und Charakterisierungsmethoden für Polymerschäume	10
2.5 Schaumextrusion als lösemittelfreies Herstellungsverfahren für Membranen	12
3 Material und Methoden	13
3.1 Material.....	13
3.2 Extrusionsanlagen.....	17
3.2.1 Anlagenkonzept zum Physikalischen Schäumen von Polymeren mit Kohlenstoffdioxid	17
3.2.2 Anlagenkonzepte zum Schäumen von Polymeren mit Chemischen Treibmitteln.....	19
3.3 Charakterisierungsmethoden	21
4 Experimente und Ergebnisse.....	29
4.1 Versuchsreihen Physikalisches Extrusionsschäumen.....	29
4.1.1 Einfluss von Pumpendrehzahl und Treibmittelanteil.....	29
4.1.1.1 Versuchsziel und –durchführung.....	29
4.1.1.2 Ergebnisse	30
4.1.1.3 Zusammenfassung	38
4.1.2 Einfluss der Abzugsgeschwindigkeit	39
4.1.2.1 Versuchsziel und -durchführung	39
4.1.2.2 Ergebnisse	39
4.1.2.3 Zusammenfassung	43
4.1.3 Einfluss von Polymeren mit unterschiedlichen Schmelzflussindizes (MFI)	43
4.1.3.1 Versuchsziel und -durchführung	44
4.1.3.2 Ergebnisse	44
4.1.3.3 Zusammenfassung	50
4.1.4 Einfluss des Nukleierungsmittels.....	50
4.1.4.1 Versuchsziel und -durchführung	51
4.1.4.2 Ergebnisse Nukleierungsmittel Kieselgur	54
4.1.4.3 Zusammenfassung Nukleierungsmittel Kieselgur.....	59

4.1.4.4	Ergebnisse Nukleierungsmittel Mikroillit	59
4.1.4.5	Ergebnisse Nukleierungsmittel Nanoillit	63
4.1.4.6	Zusammenfassung Nukleierungsmittel Mikro- und Nanoillit.....	66
4.1.5	Oberflächenbehandlung physikalisch geschäumter Membranen.....	66
4.1.5.1	Versuchsziel und -durchführung	66
4.1.5.2	Ergebnisse	70
4.1.5.3	Zusammenfassung	83
4.2	Entwicklung von Charakterisierungsmethoden für physikalisch geschäumte Membranen	83
4.2.1	Messung des Sorptionsverhaltens am Tensiometer	83
4.2.1.1	Versuchsziel und -durchführung	83
4.2.1.2	Ergebnisse	84
4.2.1.3	Zusammenfassung	104
4.2.2	Auswertung von REM-Bildern mittels Bildverarbeitung	106
4.2.2.1	Versuchsziel, -durchführung und Ergebnisse.....	106
4.2.2.2	Zusammenfassung	137
4.3	Versuchsreihen Chemisches Extrusionsschäumen	139
4.3.1	Versuchsziel und –durchführung	140
4.3.2	Ergebnisse	143
4.3.3	Zusammenfassung.....	148
5	Diskussion und Ausblick.....	151
6	Anhang	155
7	Literatur.....	164

Abkürzungsverzeichnis

CA	Celluloseacetat
CN	Cellulosenitrat
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
EVOH	Ethenylvinylalkohol
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
Gew.%	Gewichtsprozent
LDPE	eng.: Low Density Polyethylene
MFI	Melt Flow Index
MFR	Melt Flow Rate
PES	Polyester
PESU	Polyethersulfon
PC	Polycarbonat
PP	Polypropylen
PU	Polyurethan
Std.	Standard
TPU	Thermoplastisches Polyether-Polyurethan
upm	Umdrehungen pro Minute

Formelverzeichnis

Lateinische Zeichen

A	Fläche in μm^2
A_E	Aktivierungsenergie der Diffusion in J/mol
c	Kapillaritätskonstante des Schaumstoffs in cm^5
c_g	Gas-Sättigungskonzentration in mol/L
c_{gemessen}	am Tensiometer gemessene Kapillaritätskonstante des Schaumstoffs in cm^5
c_{norm}	dickennormierte Kapillaritätskonstante des Schaumstoffs in cm^5
C	Compactness (Objekt Formfaktor)
d	Dicke in μm bzw. cm
dc/ dx	Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von dem Ort
d_K	Kreisdurchmesser in cm
dm/ dt	Änderung des diffusen Masseflusses in Abhängigkeit von der Zeit
D	Diffusität
D_0	Diffusität bei 0 °C
F	Fläche eines Rechtecks, mit dem ein Objekt umschlossen werden kann
m	Masse in g
m_{trocken}	Masse eines Schaumstoff-Stanzlings in g
m_{benetzt}	Masse eines benetzten Schaumstoff-Stanzlings in g
$m(t)$	Masse in Abhängigkeit von der Zeit
m_0	sorbierte Teilmasse 0 in g
m_1	sorbierte Teilmasse 1 in g
m_2	sorbierte Teilmasse 2 in g
n_k	Anzahl der Kapillaren

p	hydrostatischer Druck in bar
r	Radius des Schaumstoff-Stanzlings in mm
r_k	Radius der Kapillare in μm bzw. mm
R	Allgemeine Gaskonstante in J/(kg K)
S	Sorptionsgleichgewichtskonstante
S_0	Sorptionsgleichgewichtskonstante bei 0 °C
t	Zeit in s
T	Temperatur in °C
V_g	geometrisches Volumen des Probekörpers in cm^3
V_i	gasdichtes Volumen des Probekörpervolumen in cm^3
V_s	Volumen des Schaumstoff-Stanzlings in cm^3

Griechische Zeichen

$\varepsilon_{benetzt}$	Porosität des benetzten Schaumstoff-Stanzlings in %
$\varepsilon_{trocken}$	Porosität des Schaumstoff-Stanzlings im trockenen, unbenetzten Zustand in %
η	Viskosität in Pa s
θ	Kontaktwinkel in °
ρ	Dichte in g/cm^3
ρ_s	Schaumdichte in g/cm^3
ρ_p	Dichte des Polymers in g/cm^3
ρ_{Fl}	Dichte des Benetzungsmittels in g/cm^3
σ	Oberflächenspannung der Flüssigkeit in N/m
τ_1	Zeitkonstante des idealen Rührkessels 1 in s
τ_2	Zeitkonstante des idealen Rührkessels 2 in s
ψ	Anteile geschlossener Schaumstoffzellen in %
ω	Anteil offener Schaumstoffzellen in %

1 Einleitung

In dem Geschäftsbereich Biotechnologie der Sartorius Stedim Biotech GmbH Göttingen stellen Membranen einen bedeutenden Umsatzträger dar [1]. Diese werden beispielsweise für die Sterilfiltration in der Pharmaindustrie beziehungsweise für die Filtration von Flüssigkeiten in der Getränkeindustrie eingesetzt. Übliche Herstellungsverfahren für diese Membranen sind unter anderen das Fällbad- und das Verdunstungsverfahren, die auf einer Phaseninversion von Polymer-Lösemittel-Gemischen beruhen. Ein Nachteil der genannten Verfahren ist die Verwendung von gesundheits- und umweltgefährdenden Lösemitteln. Weiterhin ist die Auswahl an möglichen Polymeren, die als Ausgangsmaterial für das Phaseninversionsverfahren eingesetzt werden können, begrenzt. Polyolefine, die sich aufgrund ihrer chemischen Beständigkeit als Membranmaterialien eignen würden, sind nur schwer durch das Phaseninversionsverfahren verarbeitbar. Zudem weisen die Phaseninversions-Verfahren eine hohe Anzahl von Prozessstufen auf, die kompliziert, zeitaufwendig und kostenintensiv sein können [2].

Ziel dieser Arbeit ist es daher, ein Herstellungsverfahren für poröse Filtrationsmembranen zu entwickeln, das ohne die Verwendung von Lösemitteln durchgeführt werden kann. Im Vergleich zu den herkömmlichen Verfahren soll das zu entwickelnde Verfahren weniger zeitaufwendig und kostenintensiv sein und zugleich die Verarbeitung von chemisch beständigen Polyolefinen ermöglichen.

In [3-5] ist beschrieben, dass mikrozelluläre, offenzellige Strukturen in Polyolefinen durch das Verschäumen dieser mit physikalischen beziehungsweise chemischen Treibmitteln in Extrusionsanlagen erzeugt werden können. Es soll erforscht werden, ob das als Extrusionschäumen bezeichnete Verfahren als alternatives Herstellungsverfahren für Flachmembranen geeignet ist. Hierfür soll einerseits untersucht werden, welchen Einfluss Parameter wie die Schmelzepumpendrehzahl, der Treibmittelanteil, die Abzugsgeschwindigkeit, Art und Anteil der verwendeten Nukleierungsmittel auf die Schaumstruktur haben. Andererseits sollen Charakterisierungsmethoden für die so extrudierten Schäume entwickelt werden, mit denen die Veränderung von Eigenschaften detektiert und beurteilt werden kann. Mit einer Charakterisierungsmethode soll das Sorptionsvermögen der Schaumstoffe an einem Tensiometer erfasst werden können. Eine weitere Charakterisierungsmethode soll entwickelt werden, um die Anzahl, die Größe und die Form von Schaumzellen in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Schaumstoffquerschnitte mittels digitaler Bildverarbeitung auswerten zu können.

2 Stand des Wissens

Die Physik versteht unter dem Begriff des Schaums ein Gemenge, bei dem gasgefüllte Hohlräume (Blasen) in einer Flüssigkeit oder einem Feststoff feinst verteilt vorliegen. Das Schäumen umfasst demzufolge alle Verfahren, die zur Erzeugung von Materialien mit einer Schaumstruktur, das heißt zur Bildung einer Poren- oder Zellstruktur im betreffenden Werkstoff führen [6].

2.1 Polymerschäume

Schäume können aus verschiedenen Werkstoffen, wie beispielsweise Metallen, Gläsern, Keramiken und Polymeren, hergestellt werden [7-9]. Grundsätzlich kann jedes Polymer für die Schaumstoffherstellung verwendet werden. Aus Gründen der Verfahrens- und Anwendungstechnik und aufgrund von wirtschaftlichen Aspekten ist die Auswahl an Polymertypen, die verschäumt werden, begrenzt. Bedeutend sind Schaumstoffe auf der Basis von Polyolefinen, Polyurethanen und Styrolpolymeren. Geschäumte Kunststoffe machen einen Anteil von 8 % an dem Gesamtverbrauch aller Kunststoffe aus [6, 10]. Ihnen kommt eine hohe wirtschaftliche Bedeutung zu, da durch geschäumte Polymere eine Gewichts- und Materialersparnis in unterschiedlichen Bauteilen erzielt werden kann [11, 12].

Schaumstoffklassen

Schaumstoffe können unterschiedliche Zellformen aufweisen. In [10] werden Modelle beschrieben, mit denen die Form von Schaumzellen wiedergegeben werden kann. Die Zellform kann einerseits quantitativ auf der Basis von Polyedern formuliert werden, wie beispielsweise durch einen abgestumpften Oktaeder (Abb. 2-1) oder einen Dodekaeder (Abb. 2-2).

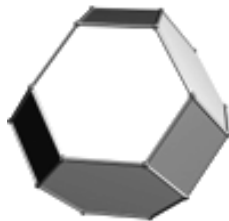


Abb. 2-1: Abgestumpfter Oktaeder mit einer Oberfläche aus 6 Quadraten und 8 Sechsecken, verändert nach [13]

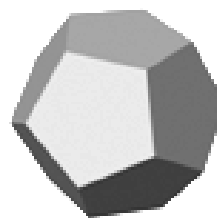


Abb. 2-2: Dodekaeder mit einer Oberfläche aus 12 Fünfecken, verändert nach [13]

Andererseits kann eine qualitative Beurteilung der Zellform anhand der folgenden Eigenschaften erfolgen: sphärische, elliptisch, polyedrisch. Reale Schaumstrukturen beinhalten Schaumzellen mit unterschiedlichen Formen und Dimensionen, so dass eine Modellierung des realen Zustands sehr kompliziert ist [14, 15].

Eine Unterteilung der Schaumstoffe wird weiterhin hinsichtlich ihrer Schaumzellgrößen vorgenommen. Mikrozelluläre Schäume weisen Zelldurchmesser unter 0,5 mm auf (Abb. 2-3 und Abb. 2-4). Als feinzellig werden Schäume mit Zelldurchmessern von circa 1 mm bezeichnet (Abb. 2-5). In grobzelligen Schäumen liegen Zellen in einer Größenordnung von 2 mm und größer vor [6]. Die Definition dieser Begrifflichkeiten ist nicht einheitlich festgelegt. Es existieren unterschiedliche Angaben zu der jeweiligen Zellgröße in der Literatur [16].

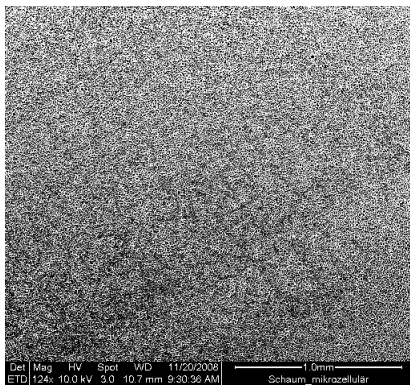


Abb. 2-3: Mikrozellulärer Schaum, REM-Aufnahme 120fach

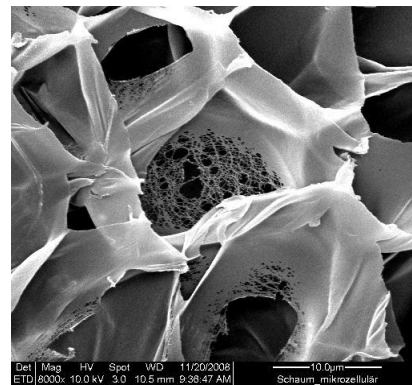


Abb. 2-4: Mikrozellulärer Schaum, REM-Aufnahme 8000fach

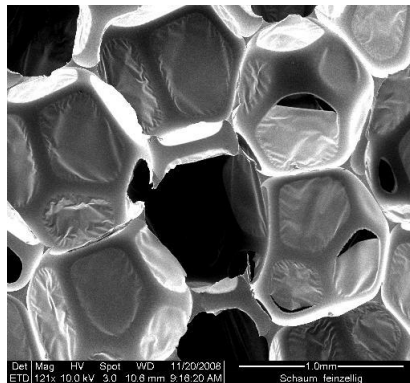


Abb. 2-5: Feinzelliger Schaum, REM 120fach

Anhand ihrer Dichte werden „leichte“ und „schwere“ Kunststoffschäume voneinander abgegrenzt. Die Dichte der „leichten“ Schaumstoffe liegt zwischen 0,01 und 0,20 g/cm³. Hingegen können „schwere“ Schaumstoffe eine Dichte zwischen 0,20 und 1,00 g/cm³ besitzen [6]. Kunststoffschäume werden zusätzlich nach der Beschaffenheit ihrer Zellen eingeteilt. Einerseits existieren Schaumstoffe mit allseits geschlossenen Zellen (Abb. 2-6), in denen keine offenen Zellwände vorhanden sind. Andererseits sind in den so genannten offenzelligen Schäumen (Abb. 2-7) die Zellen aufgrund partiell geöffneter Zellwände miteinander verbunden. Enthält ein Schaumstoff sowohl offene als auch geschlossene Zellen, so wird dieser als gemischtzellig bezeichnet [13].

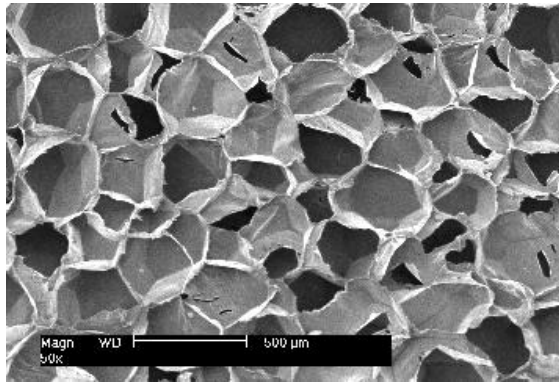


Abb. 2-6: Geschlossenzelliger Schaum

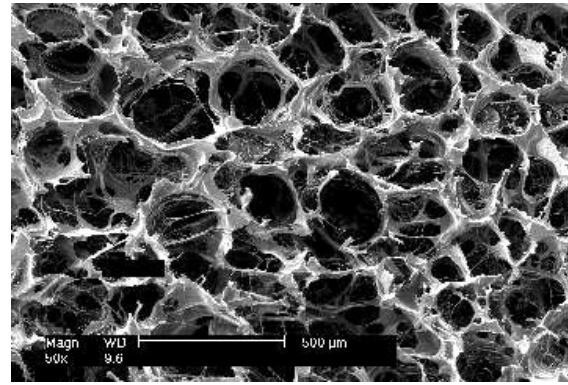


Abb. 2-7: Offenzelliger Schaum

Die Herstellung von Polymerschäumen kann nach unterschiedlichen Verfahren erfolgen. Einige dieser sollen nachfolgend vorgestellt werden.

2.2 Herstellungsverfahren für Polymerschäume

Für die Schaumherstellung können chemische oder physikalische Treibmittel, oder eine Kombination beider Treibmitteltypen zum Schäumen von Polymeren verwendet werden.

Chemische Treibmittel können aufgrund von chemischen Reaktionen oder thermischen Zersetzungsreaktionen gasförmige Produkte wie Wasserdampf, Stickstoff oder Kohlenstoffdioxid abspalten, welche als Treibmittel fungieren. Bezüglich ihres Zersetzungsverhaltens lassen sich chemische Treibmittel in exotherme (z.B. Azodicarbonamid, Phenyltetrazol, Semicarbazide) und endotherme Systeme (z.B. Natriumbicarbonat, Zitronensäure) unterteilen. Ein Nachteil der chemischen Treibmittel sind deren unterschiedliche Substanzen, die in einer Zersetzungsreaktion entstehen können. Diese können im betrachteten Prozess zu einem nicht angestrebten, inhomogenen Zellwachstum führen. Exotherm reagierende, chemische Treibmittel können hingegen eine ungewollte Temperaturerhöhung herbeiführen, die von dem jeweiligen System abgeführt werden müsste [17, 18].

Zu den physikalischen Treibmitteln zählen unter anderen niedrig siedende Flüssigkeiten wie FCKW, Isobutan, Isopentan und Inertgase wie Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und Helium. Im Jahr 1987 wurde aufgrund des Ozonabbau-Potenzials von FCKW beschlossen, deren Produktion und Verwendung bis zum Jahr 2000 in Europa einzustellen. Ökologisch und toxikologisch unbedenklich ist hingegen die Verwendung der Inertgase [18].

Die Herstellung von Polymerschäumen kann nach einer kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Prozessführung erfolgen [10, 19].

2.2.1 Diskontinuierliche Verfahren

Ein bekanntes diskontinuierliches Verfahren für die Schaumherstellung ist der zweistufige Batch-Prozess. Ein Polymer wird in einem Druckbehälter platziert, welches ein inertes Gas enthält. Dieser Verfahrensschritt wird bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Gas diffundiert

in das Polymer, bis eine gleichmäßige Konzentration im Polymernetz erreicht ist. Bei Entnahme des Netzes aus dem Druckbehälter wird ein mit Gas übersättigtes Polymer erhalten. Im zweiten Prozess-Schritt wird das Netz in einem Temperierbad auf eine Temperatur erwärmt, die oberhalb der Glasübergangstemperatur des Polymer-Gas-Gemisches liegt. Diese Temperatur entspricht der Schäumungs-Temperatur [19], die das Nucleieren und das Wachsen von Zellen einleitet. Aufgrund des festen Aggregatzustandes des Polymers im Verfahren, wird dieses als Festkörper-Batch-Prozess bezeichnet. Vorteilhaft ist, dass mikrozelluläre, einheitliche Strukturen erzeugt werden können. Nachteilig sind zum einen die Diskontinuität der Prozessführung und zum anderen die lange Diffusionszeit, die zur Sättigung des Polymernetzes mit Gas benötigt wird [20].

Die Herstellung von Polyurethan-Schäumen (PUR) erfolgt zumeist ebenso in einem diskontinuierlichen Prozess. Sie können durch eine chemische Vernetzungsreaktion von Polyol- und Polyisocyanat-Komponenten erzeugt werden. Die Vernetzungsreaktion kann nach unterschiedlichen Mechanismen verlaufen. Einerseits kann durch die chemische Reaktion eines Isocyanats mit Wasser Kohlenstoffdioxid gebildet werden, welches als Treibmittel fungiert. Diese Methode findet häufig Anwendung in der Herstellung von Weichschaumstoffen, welche überwiegend offenzellig sind und beispielsweise für Polster oder Turnmatten verwendet werden. Andererseits kann das exotherm reagierende Zwei-Komponenten-Gemisch durch den Zusatz einer niedrig siedenden Flüssigkeit und das Verdampfen des Treibmittels aufgeschäumt werden. Diese Methode wird besonders für die Herstellung von geschlossenzelligen Hartschaumstoffen angewandt. PUR-Hartschäume werden zum Beispiel als Isoliermaterial im Bauwesen benötigt. Vorteil des Verfahrens ist die hohe Variationsbreite der Schaumstoffeigenschaften (offenzellig, geschlossenzellig, Hartschaum, Weichschaum). Nachteilig sind die toxikologisch und ökologisch bedenklichen Ausgangskomponenten [13].

2.2.2 Kontinuierliche Verfahren

Zu den kontinuierlichen Verfahren zählt das Verstreckungsverfahren von dünnen Polymerfolien. Bei diesem mechanisch durchgeführten Verfahren werden dünne Folien aus teilkristallinen Polymeren mit hohen Verstreckungsgraden in Abzugsrichtung extrudiert. Durch das Abkühlen des Polymers unter Spannung entstehen in die Extrusionsrichtung orientierte, langgestreckte, kristalline Bereiche mit Rissen. Über den Verstreckungsgrad, die Materialzusammensetzung und die Temperatur können Anzahl und Größe der Risse beeinflusst werden. Die Fixierung der Struktur wird durch eine Wärmebehandlung vorgenommen. Nachteilig sind die Mehrstufigkeit des Verfahrens und die aufwändige Prozessführung [21].

Ein weiteres, häufig verwendetes kontinuierliches Herstellungsverfahren ist das Schaumextrusionsverfahren. Es beinhaltet die homogene Dispersion eines gasförmigen Treibmittels in einer flüssigen Polymerphase. Für die Schaumextrusion können sowohl chemische als auch physikalische Treibmittel verwendet werden. Die Dispersion des Treibmittels wird unter einem hohen Prozessdruck durchgeführt. Bei der anschließenden Entspannung des Polymer-

Gas-Gemischs auf den Normaldruck tritt das Aufschäumen des Polymers ein. Die Schaumextrusion ermöglicht, je nach verwendeter Werkzeugdüse, die Herstellung von geschäumten Platten, Strängen oder Folien. Extrudierte Schäume werden können zum Beispiel als Isolier- oder Verpackungsmaterial fungieren. Vorteilhaft an diesem Verfahren ist die kontinuierliche Prozessführung, welche einen hohen Durchsatz ermöglichen kann. Somit könnte im Vergleich zu den diskontinuierlichen Verfahren ein hoher Durchsatz bei gleichzeitig niedrigeren Kosten ermöglicht werden. Weiterhin können Ausgangsmaterialien für das Schaumextrusionsverfahren verwendet werden, die in der im Prozess vorliegenden Konzentration weder gesundheits- noch umweltgefährdend sind (zum Beispiel ein System aus Polypropylen und Kohlenstoffdioxid). Hinzu kommt, dass diese Ausgangsmaterialien kostengünstig sind [22, 23]. Mit dem Schaumextrusionsverfahren können offenzellige Schäume im mikrozellulären Bereich hergestellt werden [3-5, 24, 25]. Vielzählige Forschungsarbeiten thematisieren zudem den Einfluss verschiedener Parameter auf die Schaumstruktur. So wird in [26-29] der Einfluss des Nukleierungsmittels auf die Eigenschaften wie Schaumdichte und Schaumzelldurchmesser beschrieben. Die Nukleierung umfasst die Bildung eines stabilen Schaumzellkeims. Eine hohe Anzahl an Keimzellen begünstigt die Separierung des Treibmittels aus der Schmelze. Daher gilt die Nukleierung als ein wesentlicher Schritt in der Schaumentstehung [13] und ist Gegenstand der aktuellen Forschung [23, 29, 30]. Weiterhin wurde erforscht, dass die Eigenschaften der verwendeten Polymeren, wie die Struktur, das rheologische Verhalten und die Kristallinität [18, 27, 31-37] das Aufschäumverhalten beeinflussen. Ausschlaggebende Parameter sind zudem die eingesetzten Treibmitteln [13, 38, 39] und Additive. Einige Parameter beziehungsweise Additive können die Zellöffnung verstärken [22, 40, 41]. In [24, 25, 33, 35, 37, 42-45] wird die Optimierung der Schaumerzeugung durch die Variation verschiedener Prozessparameter (Schmelztemperatur, Schmelzedruck, Abzugsgeschwindigkeit) dargestellt.

2.3 Prozessstufen der Thermoplastischen Schaumextrusion

Zu den wichtigsten Prozessstufen der Schaumextrusion zählen [32, 46]:

- (I) die Bildung eines Polymer-Gas-Gemischs
- (II) die Nukleierung der Schaumzellen
- (III) das Wachstum der Schaumzellen
- (IV) das Stabilisieren der Schaumstruktur.

Bildung eines Polymer-Gas-Gemischs

Um eine homogene und feinzellige Schaumstruktur zu erzielen, sollte das für die Schaumextrusion verwendete Treibmittel gleichmäßig in der Schmelze gelöst und verteilt vorliegen. Dafür sind zwei Aspekte zu berücksichtigen: einerseits die Löslichkeit des Treibmittels in der Polymerschmelze und andererseits die Diffusionskinetik des Gases. Die Löslichkeit des Treibmittels in der Polymerschmelze bestimmt die maximale Treibmittelmenge, die für das Aufschäumen des Polymers zur Verfügung steht. Des weiteren ist die Sättigungskonzentration

des Treibmittels temperatur- und druckabhängig, sie steigt mit zunehmenden Druck und abnehmender Temperatur [42]. Für die Beschreibung der Sättigungskonzentration eines physikalischen Treibmittels in einer Polymerschmelze können unterschiedliche Modelle verwendet werden. Sie beruhen auf unterschiedlichen Annahmen und sind verschieden in ihrer Komplexität. An dieser Stelle soll das Sorptionsmodell anhand des Henry'schen Gesetzes beschrieben werden, welches von einem relativ einfachen Zusammenhang ausgeht [30]. Es besteht eine lineare Abhängigkeit der Sättigungskonzentration c des Gases (z.B. CO_2) vom hydrostatischen Druck p , der in dem zu beschreibenden System vorliegt:

$$c = \frac{m(\text{CO}_2)}{m(\text{Polymer})} = S(T) \cdot p \quad \text{Gleichung 2-1}$$

c : Sättigungskonzentration des Gases

m : Masse

$S(T)$: Sorptionsgleichgewichtskonstante

p : Hydrostatischer Druck

Die Sorptionsgleichgewichtskonstante S gibt das Gasaufnahmevermögen der polymeren Matrix wieder. Dieses nimmt mit steigender Temperatur T ab. Die Temperaturabhängigkeit der Sorptionsgleichgewichtskonstante kann in einem Arrhenius- Ansatz beschrieben werden:

$$S = S_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta A_E}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 2-2}$$

S : Sorptionsgleichgewichtskonstante

S_0 : Sorptionsgleichgewichtskonstante bei 0°C

ΔA_E : Aktivierungsenergie der Sorption

R : Allgemeine Gaskonstante

T : Temperatur

Neben der Löslichkeit ist auch die Kinetik der Sorption des Gases in der Schmelze entscheidend. Die Sorptionskinetik kann nach dem 1. Fick'schen Gesetz beschrieben werden:

$$\frac{dm}{dt} = -D \cdot A \cdot \rho \cdot \frac{dc}{dx} \quad \text{Gleichung 2-3}$$

dm/dt : Änderung des diffusen Masseflusses in Abhängigkeit von der Zeit

A : Fläche

ρ : Dichte

dc/dx : Konzentrationsänderung in Abhängigkeit vom Ort

Der für die Sorption charakteristische diffusive Massefluss (dm/dt) ist proportional zu der betrachteten Fläche (A), der Dichte (ρ) des betrachteten Mediums und proportional zu der

örtlich auftretenden Konzentrationsänderung (dc/ dx). Die Proportionalitätskonstante D wird als Diffusivität bezeichnet. Auch die Diffusivität D kann nach einem Arrhenius- Ansatz als Funktion von der Aktivierungsenergie A_E und Temperatur T dargestellt werden.

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta A_E}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 2-4}$$

D : Diffusivität

D_0 : Diffusivität bei 0 °C

A_E : Aktivierungsenergie der Diffusion

R : allgemeine Gaskonstante

T : Temperatur

Anhand Gleichung 2-2 und Gleichung 2-4 wird deutlich, dass die Temperaturerhöhung zwei gegenläufige Effekte bewirkt. Zum einen wird die Löslichkeit von Treibmitteln (CO_2) durch erhöhte Temperaturen verschlechtert. Andererseits erfolgt bei hohen Temperaturen eine schnelle Diffusion des Treibmittels in der Polymerschmelze. In der Praxis wird eine hohe Löslichkeit von CO_2 in der Polymerschmelze angestrebt. Dieses kann über die Prozessparameter während der Extrusion gesteuert werden. Es wird folglich zumeist mit hohen Prozessdrücken (ca. 200 bar) und bei tiefen Temperaturen (ca. 170°C) extrudiert [47].

Nukleierung von Schaumzellen

Während der Zellnukleierung (II) entstehen Blasenkeime, die in der anschließenden Prozessstufe (III) durch Aufnahme des Treibmittels zu Zellen heranwachsen. Die Zellnukleierung kann von unterschiedlichen Faktoren beeinflusst werden. Hierzu zählen die Treibmittelkonzentration, die Konzentration des Nukleierungsmittels, die Zellnukleierung, die Scherrate der Polymerschmelze und der Druckgradient in der Werkzeugdüse [48]. Die Abhängigkeit der Zelldichte von der Konzentration des Treibmittels wird in der Literatur von Xu [49] beschrieben. Durch Erhöhung der Treibmittelkonzentration kann die Anzahl der Blasenkeime gesteigert und somit die Zelldichte erhöht werden. Zusätzlich führt die Erhöhung der Nukleierungsmittelkonzentration (z.B. Talkum) zu einer gesteigerten Zelldichte [30]. Weiterhin zeigte Lee [50], dass die Scherrate auf die Zellnukleierung Einfluss nimmt. Je höher die Scherrate, desto mehr Zellkeimbildung findet statt. Park et al. [51] beschreiben den Einfluss des Druckgradienten in der Düse auf die Zellnukleierung. Die Zelldichte wird signifikant erhöht, wenn der Druckgradienten am Ende der Düse verstärkt wird. Der Druckgradient wird unter anderen durch die Düsengeometrie, den Durchsatz und die rheologischen Kennwerte der Schmelze (Schergeschwindigkeit und Viskosität) bestimmt [30].

Wachstum der Schaumzellen und Stabilisierung des Schaumstoffs

Während der Prozessstufen (I) und (II) ist die Schmelze einer Scherbelastung ausgesetzt [48]. Nach dem Werkzeugaustritt der Schmelze ist diese vielmehr einer Dehnbelastung ausgesetzt. Die Dehnviskosität der Schmelze hat einen entscheidenden Einfluss auf die Schaumstruktur [52]. Ist die Viskosität der Schmelze zu hoch, wird das Wachstum der Schaumzellen erschwert und keine ausreichende Expansion erreicht. Ist hingegen die Dehnviskosität zu niedrig, kann dies zu der Koaleszenz von Schaumzellen oder dem Kollabieren des Schaumstoffs führen [42]. Entscheidend für das gleichmäßige und stabile Zellwachstum ist außerdem die Schmelzefestigkeit der gasbeladenen Polymerschmelze [31, 35]. Die Schmelze sollte eine genügend hohe Schmelzefestigkeit besitzen, um das zuvor beschriebene Kollabieren zu verhindern. Durch das Abmischen von linearen Polypropylenen mit langkettenverzweigten Polypropylenen (eng.: High-Melt-Strength-Polypropylene = HMSPP) können die Kenngrößen Dehnviskosität und Schmelzefestigkeit in einem weiten Bereich kontrolliert und optimiert werden [42].

2.4 Prüfverfahren und Charakterisierungsmethoden für Polymer-schäume

Entsprechend den unterschiedlichen Einsatzgebieten von Schaumstoffen (Isolation, Verpackung, Gesundheitswesen) werden spezielle Prüfverfahren für die Beurteilung ihrer Einsatzmöglichkeiten, für den Vergleich und die Qualitätskontrolle angewandt [53].

Rohdichte

Die Rohdichte eines Schaumstoffs ist der Quotient aus seiner Masse und seinem Volumen, sie wird in kg/m^3 angegeben. Ermittelt wird die Rohdichte nach [54] durch Längenmessung und Gewichtsbestimmung.

Zellstruktur

Die Zellstruktur ist entscheidend für die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Schaumstoffe. Sie kann durch das Schäumverfahren und die Prozessparameter beim Schäumen beeinflusst werden. Die Größenverteilung, die Anordnung und die Form von Schaumzellen sowie die Anzahl der Zellen pro Längeneinheit in zwei zueinander senkrecht stehenden Richtungen kann nach [55] mit einem Messmikroskop bestimmt werden. Weiterhin kann die Struktur von Schaumstoffen mit einer Kombination aus Microcomputertomographie (CT) und Rasterelektronenmikroskopie genauer untersucht werden. In [56, 57] wird die Entwicklung von Bildverarbeitungsprogrammen beschrieben, mit denen REM-Aufnahmen von Schaumstrukturen erfasst werden sollen. Als problematisch wird die Erfassung von offenzelligen Strukturen beschrieben, da mit dem REM keine einzelnen Zellschichten erfasst werden können. In den dreidimensional analysierenden Computertomographen ist hingegen die Röntgen-

absorption der Polymerschäume gering. Die oftmals kontrastarmen Aufnahmen können nur unzureichend mit Bildverarbeitungsprogrammen ausgewertet werden [56, 57].

Offenzelligkeit

Die Offenzelligkeit wird bei weichen Schaumstoffen angestrebt. Geschlossene Zellen können hingegen in Hartschäumen die Wärmeleitfähigkeit reduzieren und deren mechanische Festigkeit steigern. Die Anteile offener Zellen ω beziehungsweise geschlossener Zellen ψ können nach [58] an quaderförmigen Schaumstoffproben in einem Gaspyknometer nach Remington gemessen werden.

$$\omega = \frac{V_g - V_i}{V_g} \cdot 100 \quad \text{Gleichung 2-5}$$

$$\psi = 100 - \omega \quad \text{Gleichung 2-6}$$

ω : Anteile offener Schaumstoffzellen in %

ψ : Anteile geschlossener Schaumstoffzellen in %

V_g : geometrisches Volumen des Probekörpers in cm^3

V_i : gasdichtes Volumen, d.h. Probekörpervolumen,
in das unter den Versuchsbedingungen kein Gas eindringt in cm^3

Als Maß für die Offenzelligkeit kann alternativ der Quotient der Drücke, die vor und hinter einem luftdurchströmten Probekörper vorliegen, verwendet werden [59].

Mechanische und physikalische Eigenschaften

Zusätzlich existieren Prüfmethode für das mechanische Verhalten von Schaumstoffen, wie beispielsweise der Druckversuch, der Biegeversuch und der Zugversuch. Prüfmethode für die Ermittlung von physikalischen Eigenschaften des Schaumstoffs sind die Messung der Luftschall-Absorption und der Wärmeleitfähigkeit [53].

Verhalten gegen Umwelteinflüsse - Wasserdampf-Durchlässigkeit und Wasser-Aufnahme

Die Messung der Wasserdampf-Durchlässigkeit und der Wasser-Aufnahme zählen zu den Prüfmethode für das Verhalten gegen Umwelteinflüsse. Nach [60] kann die Wasserdampfdurchlässigkeit an harten Schaumstoffen aus der Gewichtszunahme einer mit der Schaumstoffprobe abgeschlossenen Schale, die ein Trockenmittel enthält, bestimmt werden. Die Schale wird bei einer normierten Temperatur und Luftfeuchtigkeit gelagert.

Die Wasser-Aufnahme von offenzelligen, weich-elastischen Schaumstoffen erfolgt aufgrund ihrer Kapillarwirkung. Je nachdem, ob die Gerüstsubstanz hydrophil oder hydrophob ist, kann mehr oder weniger Wasser aufgenommen werden. In [61] wird die Vorgehensweise für die Ermittlung des kapillaren Haltevermögens und des kapillaren Aufstiegs von Wasser in

Schaumstoffproben beschrieben. Streifenförmige Proben werden mit Wasser gesättigt und anschließend für vier Stunden über einer Wasseroberfläche hängend austropfen gelassen. Danach wird der Streifen auf eine normierte Größe geschnitten und der Wassergehalt mit einer Waage bestimmt. Der Wassergehalt in Volumenprozent, aufgetragen über der Höhe der Entnahme, ergibt die Saugspannungs-Kurve.

2.5 Schaumextrusion als lösemittelfreies Herstellungsverfahren für Membranen

Forschungstätigkeiten auf dem Gebiet der lösemittelfreien Membran-Herstellung werden in [3, 4, 41, 62-66] thematisiert. Die Arbeiten von Q. Huang [4] beschreiben bereits die lösemittelfreie Herstellung poröser Polymermembranen durch ein Schaumextrusionsverfahren. Es konnten offenporige Hohlfäden aus PC, PES und LDPE und CO₂ als physikalischem Treibmittel hergestellt werden, die im Bereich der Mikrofiltration angewandt werden können. Als Werkzeug wurde ein Kabelummantelungswerkzeug verwendet. In der Arbeit wird beschrieben, dass die Schmelztemperatur, der Treibmittelanteil, die Werkzeugtemperatur und die Abzugsgeschwindigkeit Einfluss auf die Schaummorphologie haben [4].

Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, ob durch die Schaumextrusion poröse Flachfolien erzeugt werden können, die filtrierende Eigenschaften besitzen. Im Vergleich zu der zuvor beschriebenen Arbeit wird an Stelle einer Lochdüse eine Ringdüse [67] als Werkzeug verwendet. Die Herstellung soll, wie in der Einleitung erwähnt, von dem chemisch beständigen und zugleich kostengünstigen Thermoplasten Polypropylen ausgehen. Als Treibmittel soll Kohlenstoffdioxid angewandt werden, da es weniger gesundheits- und umweltgefährdend ist als die Lösemittel, die in bisherigen Herstellungsverfahren für Filtrationsmembranen zum Einsatz kommen.

3 Material und Methoden

Das folgende Kapitel beinhaltet die Beschreibung der Materialien, Extrusionsanlagen und Charakterisierungsmethoden, die im Rahmen der Dissertation verwendet wurden.

3.1 Material

Als Materialien wurden verschiedene Polymere, Treibmittel, Additive und Referenzmaterialien eingesetzt, die nachfolgend dargestellt werden.

Polymere

Für die verwendeten Polymere wird jeweils der Schmelzflussindex MFI in g/ 10 min angegeben, welcher nach [68] bestimmt werden kann. Anhand des MFI können die Fließfähigkeiten von Polymerschmelzen verglichen werden (Definition siehe Kapitel 4.1.3).

Tab. 3-1: Standardpolymermischung Physikalisches Schäumen

Bezeichnung	Polymertyp	Anteil in %	MFI in g/ 10 min	Firma, Standort
PF 814	Polypropylen, verzweigt	20	2,49 (230 °C/ 2,16 kg)	Basell Polyolefine, Rotterdam, NL
PPC 3660	Polypropylen, linear	80	1,30 (230 °C/ 2,16 kg)	Total Petrochemicals, Feluy, B

Das physikalische Extrusionsschäumen wird im Rahmen dieser Arbeit standardmäßig mit einem Gemisch aus 20 % verzweigtem Polypropylen und 80 % linearem Polypropylen durchgeführt (Tab. 3-1). Das lineare Polypropylen PPC 3660 begünstigt die Offenzelligkeit im Produktschaum, das verzweigte Polypropylen PF 814 unterstützt das stabile Zellwachstum beim Aufschäumen des Materials. Die Kombination aus beiden Polymeren soll einen Kunststoffschäum liefern, der die zuvor beschriebenen Eigenschaften vereint [1, 31].

Tab. 3-2: Polymertypen mit unterschiedlichen Schmelzflussindizes (MFI)

Bezeichnung	Polymertyp	MFI in g/10min	Firma, Standort
PPH 9081	Polypropylen Homopolymer	25,00 (230 °C/ 2,16 kg)	Total Petrochemicals, Feluy, B
PP 576P	Polypropylen Homopolymer	19,00 (230 °C/ 2,16 kg)	Sabic Europe, Sittard, NL
PPC 2660	Polypropylen Heterophasisches Copolymer	0,80 (230 °C/ 2,16 kg)	Total Petrochemicals, Feluy, B
71 EK 71 PS	Polypropylen Blockcopolymer	0,30 (230 °C/ 2,16 kg)	Sabic Europe, Sittard, NL

Wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben, wurden Versuchsreihen zum physikalischen Extrusions-schäumen mit Zusatzpolymeren durchgeführt, die unterschiedliche Schmelzflussindizes aufweisen (Tab. 3-2). Weiterhin wurden Mischungen aus wasserlöslichen (Tab. 3-3) und was-serunlöslichen Polymertypen (Tab. 3-4) mit chemischen Treibmitteln (Tab. 3-5) verschäumt.

Tab. 3-3: Wasserlösliche Polymertypen

Bezeichnung	Polymertyp	MFI in g/10min	K-Wert*	Firma, Standort
Plasdone K-29/32	Polyvinylpyrrolidon (pulverförmig)	-	29-32	ISP, Köln, D
Mowiflex TC 232	Polyvinylalkohol	39,00 (190 °C/ 21,6 kg)	-	Kuraray, Frankfurt, D

*Da der MFI nicht verfügbar ist, wird der K-Wert angegeben. Der K-Wert (nach Fikentscher) wird auch als Eigenviskosität bezeichnet, er ist ein Maß für die mittlere Molmasse von Poly-meren. Die Bestimmung erfolgt nach [69].

Tab. 3-4: Wasserunlösliche Polymertypen

Bezeichnung	Polymertyp	MFI in g/10min	Firma, Standort
HG 245 FB	PP-Homopolymer	26,00 (230 °C/ 2,16 kg)	Borealis AG, Wien, A
HG 265 FB	PP-Homopolymer	26,00 (230 °C/ 2,16 kg)	Borealis AG, Wien, A
PF 814	PP-Homopolymer	2,49 (230 °C/ 2,16 kg)	Basell Polyolefine, Rotterdam, NL
BC 250 MO	PP-Heterophasisches Blockcopolymer	4,00 (230 °C/ 2,16 kg)	Borealis AG, Wien, A
RA 130 E - 1498	PP-Random Copoly- mer	0,25 (230 °C/ 2,16 kg)	Borealis AG, Wien, A
Elastollan 1185 A	Thermoplastisches Polyether-Polyurethan	-	BASF, Ludwigshafen, D
Grilon F 40 NL	Polyamid	28,50 (230 °C/ 2,16 kg)	EMS-Chemie AG, Dormat/ Ems, CH

Treibmittel

Als physikalisches Treibmittel wird Kohlenstoffdioxid verwendet. Kohlenstoffdioxid kommt in verflüssigter Form in Stahlflaschen – unter einem Druck von 57,5 bar bei 20°C (Dichte $\text{CO}_2 = 0,766 \text{ g/cm}^3$) – in den Handel [70]. Im Vergleich zu anderen physikalischen Treibmitteln ist CO_2 preiswert und ökologisch beziehungsweise toxikologisch unbedenklich [18]. Der Preis einer 30 kg Steigrohrflasche beträgt circa 60 € (Air Liquide Deutschland GmbH, Düsseldorf).

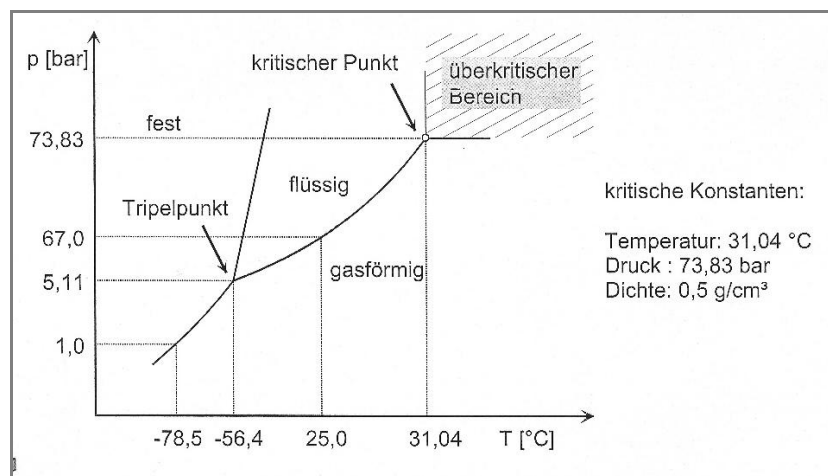


Abb. 3-1: Phasendiagramm Kohlenstoffdioxid [18]

Die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid in Polymerschmelzen erhöht sich mit steigendem Druck und tieferen Temperaturen, dieses wird in Abschnitt 2.3 näher erläutert. Ein Phasendiagramm des Kohlenstoffdioxids wird in Abb. 3-1 gezeigt. Im Extrusionsprozess wird das Kohlenstoffdioxid über eine Membranpumpe direkt in die Kunststoffschmelze des Extruders injiziert (siehe Abschnitt 3.2.1). Die Zugabe des Gases erfolgt bei einem Druck von 190 bar in den auf 220°C aufgeheizten Extruderzylinder. Daher liegt das Kohlenstoffdioxid im überkritischen Zustand vor.

Die verwendeten chemischen Treibmittel reagieren endotherm. Sie wurden von der Clariant Masterbatches GmbH in Ahrensburg zur Verfügung gestellt und sind in Tab. 3-5 verzeichnet. Die chemischen Treibmittel werden in Form von Masterbatches über den Trichter der Extrusionsanlage (siehe Abschnitt 3.2.1) zugegeben.

Tab. 3-5: Chemische Treibmittel, Clariant Masterbatches GmbH, Ahrensburg

Bezeichnung	Hauptbestandteil	Zersetzungstemperatur
Hydrocerol PEX 5015	Natriumhydrogencarbonat	150°C
Hydrocerol PEX 5025	Natriumhydrogencarbonat + Zitronensäurederivat	ab 150 °C
Hydrocerol PEX 5055	Zitronensäurederivat	240°C

Nukleierungsmittel

Als Standard-Nukleierungsmittel wird ein Talkum (NUC 5515, Clariant Masterbatches GmbH, Ahrensburg) für das physikalische Extrusionsschäumen verwendet. Zusätzlich wurden von der Clariant unterschiedliche Masterbatches mit den Rohstoffen Kieselgur, Mikroillit und Nanoillit hergestellt, welche verwendet wurden, um den Einfluss unterschiedlicher Nukleierungsmittel im physikalischen Extrusionsschäumen zu untersuchen (siehe 4.1.4).

Additive

Im physikalischen Extrusionsprozess wurde das Gleitmittel Cesa slip PEA0025148 d von der Clariant Masterbatches GmbH in Ahrensburg eingesetzt (siehe 4.1).

Referenzmaterialien

Für die Entwicklung der Charakterisierungsmethode „Sorption“ (siehe 4.2.1) wurden Referenzmaterialien verwendet, die in Tab. 3-6 zusammengestellt sind.

Tab. 3-6: Referenzmaterialien Charakterisierungsmethode "Sorption"

Materialart	Firma, Standort
Celluloseacetat-Membranen	Sartorius Stedim Biotech GmbH, Göttingen
Cellulosenitrat-Membranen	Sartorius Stedim Biotech GmbH, Göttingen
Polypropylen-Vliesstoffe	Johns Manville, Richland, USA
Polyethersulfon-Hohlfasern	Toyobo Co., Ltd, Osaka, Japan
Polyurethan-Schäume	Ligamed Medical Care GmbH, Cadolzburg

3.2 Extrusionsanlagen

3.2.1 Anlagenkonzept zum Physikalischen Schäumen von Polymeren mit Kohlenstoffdioxid

In Abb. 3-2 ist ein Schema der Extrusionsanlage dargestellt, wie sie für das physikalische Extrusionsschäumen (siehe 4.1) verwendet wurde. In Abb. 3-4 ist die Extrusionsanlage in einer Fotografie gezeigt. Die Durchführung der physikalischen Extrusionsversuche erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Institut für Kunststoffverarbeitung der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule in Aachen beziehungsweise dem Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe der Universität in Bayreuth und dem Institut für Neue Materialien in Bayreuth.

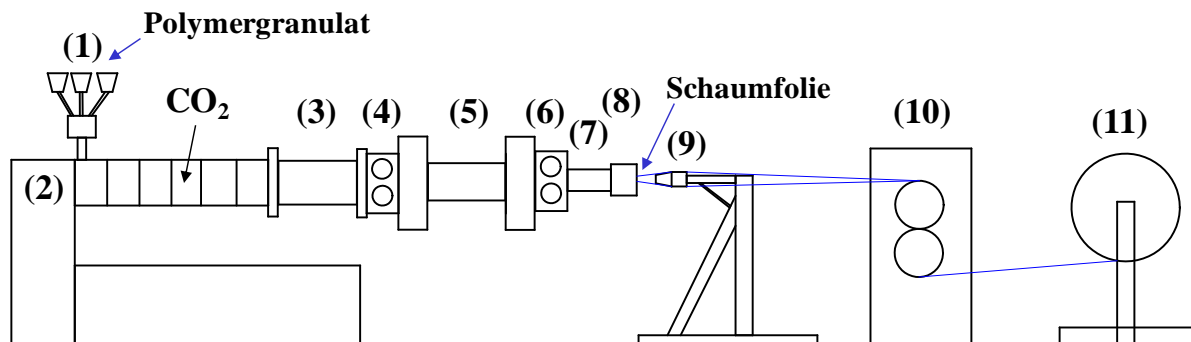


Abb. 3-2: Schematischer Anlagenaufbau für das Physikalische Schäumen von Polymeren mit Kohlenstoffdioxid

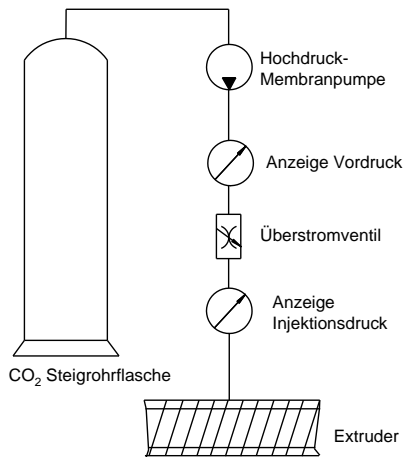


Abb. 3-3: Gasdosiereinheit Kohlenstoffdioxid



Abb. 3-4: Extrusionsanlage Physikalisches Schäumen

Über einen Trichter mit Dosiereinheit (1) werden die als Granulat vorliegenden Polymere, Nukleierungsmittel beziehungsweise Additive in den Extruder (2) gegeben. Mit der gravimetrischen Dosiereinheit kann das prozentuale Verhältnis zwischen den verwendeten Materialien vorgegeben werden. Im Extruder erfolgt zunächst das Aufschmelzen der Materialien. Hierfür ist der verwendete Einschneckenextruder mit sechs elektrischen Heizzonen ausgestattet. Eine Beschreibung der Extruderabmessungen wird allgemein über das L/D-Verhältnis vorgenommen. Dieses gibt das Verhältnis von der Länge zu dem Durchmesser des Extruders an. Der für das physikalische Schäumen verwendete Extruder weist ein L/D-Verhältnis von 27 auf. Die verwendete 3-Zonen-Schnecke (Einzug, Kompression, Metering) ist zudem mit verschiedenen Misch- und Knetelementen ausgerüstet, ihr Durchmesser beträgt 60 mm. In der vierten Heizzone, auf einer Länge von 16 D, ist die Injektionsdüse zum Einbringen des Treibmittels Kohlenstoffdioxid (CO₂) angebracht. Dieses wird in flüssiger Form aus der Vorratsflasche entnommen, mittels Kolbenmembranpumpen komprimiert und über eine Injektionsdüse bei einem Druck von 190 bar in den auf 220°C geheizten Extruderzylinder eingespritzt. Über die Steuerung der Gasdosiervorrichtung (Abb. 3-3) kann der Massestrom des Kohlenstoffdioxids eingestellt werden. Ein Flansch verbindet den Extruder mit einer druckwassertemperierten Kühlverlängerung (3), die für die grobe Verteilung des Kohlenstoffdioxids in der Polymer-schmelze verwendet wird. Am Ausgang der Kühlverlängerung endet die Schnecke. Nach einem weiteren Flansch folgt eine Schmelzepumpe (4). Mit dieser wird das Polymer/Gas-Gemisch in einen statischen Wendelmischer (5) gefördert. Zudem kann mit dieser Schmelzepumpe (Schmelzepumpe A) ein vom Extruder unabhängiger Druck für den statischen Mischer vorgegeben werden. Der statische Mischer erfüllt im Produktionsprozess folgende Aufgaben:

- Erhöhung der Löslichkeit des Gases durch das Einstellen eines hohen Prozessdrucks am Ausgang der Schmelzepumpe A und das Kühlen der Polymerschmelze
- Homogenisieren des Polymer/Gas-Gemisches zu einer einphasigen Schmelze

Die Mischelemente des statischen Wendelmischers bestehen aus abwechselnd links- und rechtsgängigen Wendeln mit einem Verdrillungswinkel von 90°. Die Kanten der jeweils auf-

einanderstoßenden Wendeln bilden einen Winkel von 90° . Ein Beispiel für einen statischen Wendelmischer und den damit erzeugten Strömungsverlauf wird in Abb. 3-5 gezeigt.

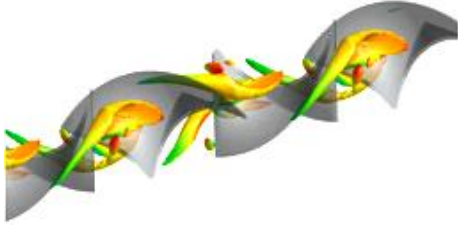


Abb. 3-5: Statischer Wendelmischer mit schematisch dargestelltem Strömungsverlauf, nach [71]



Abb. 3-6: Statischer Mischer Typ SMX

Am Ausgang des statischen Wendelmischers wird mit einer weiteren Schmelzepumpe (6) der Durchsatz der treibmittelhaltigen Polymerschmelze eingestellt. Dieser kann über die Drehzahl der Schmelzepumpe B vorgegeben werden. Im Anlagenkonzept folgt im Anschluss an die Pumpe B ein statischer SMX-Mischer (7) mit sechs Mischelementen. Im Inneren besteht der statische SMX-Mischer aus einem Gerüst gegeneinander geneigter Stege. Die Mischelemente des SMX sind hintereinander, jeweils um 90° verdreht, in einem Rohr angeordnet (Abb. 3-6). Durch das aufeinanderfolgende Aufteilen und Zusammenführen von Schmelzeströmen führt der SMX-Mischer zu einer weiteren Homogenisierung der von dem Wendelmischer bereitgestellten gasbeladenen Schmelze. Nach dem SMX-Mischer folgt ein Ringwerkzeug (8) mit einem Dornhalter, aus dem die gasbeladene Schmelze in Schlauchform austritt. Hierbei kann der Spalt des Ringwerkzeugs zwischen null und einem Millimeter variiert werden, um den Werkzeugdruck und die Schaumdicke einstellen zu können. Der geschäumte Polymerschlauch wird über einen temperierbaren Kühldorn (9) mit einem Durchmesser von 70 mm beziehungsweise 120 mm gezogen. Nach diesem ist ein Messer angebracht, welches den Polymerschlauch zu einer Folie aufschneidet. Mit einem automatischen Abzug (10) wird die geschäumte Polymerfolie abgezogen, die Abzugsgeschwindigkeit kann manuell eingestellt werden. Das Sammeln der Folie erfolgt auf einem Wickler (11).

3.2.2 Anlagenkonzepte zum Schäumen von Polymeren mit Chemischen Treibmitteln

Die Versuche zum Schäumen von Polymeren mit chemischen Treibmitteln (Kapitel 4.3) wurden an zwei unterschiedlichen Laborextrusionsanlagen (Abb. 3-7 bis Abb. 3-10) im Technikum der Clariant Masterbatches GmbH in Ahrensburg durchgeführt.

Brabender Laborextrusionsanlage

Der Brabender-Extruder des Typs 25D (D = 19 mm) ist mit einer 75 mm Breitschlitzdüse und einem Bandabzug versehen. Über vier elektrische Heizzonen am Extruder beziehungsweise die am Werkzeug angebrachten Heizplatten kann die Schmelzetemperatur vorgegeben werden. Eine Heizplatte ist kurz vor dem Austrittsspalt des Werkzeugs angebracht, so dass hier eine Temperierung der Schmelze bis zum Schmelzeaustritt aus dem Werkzeug möglich ist. Die Folien können mit einem Bandabzug abgezogen werden.



Abb. 3-7 Brabender Laborextrusionsanlage (Mit freundlicher Genehmigung der Clariant Masterbatches GmbH Ahrensburg)



Abb. 3-8: Brabender Laborextruder (Mit freundlicher Genehmigung der Clariant Masterbatches GmbH Ahrensburg)

Collin Laborextrusionsanlage

Die Schneckenlänge des Collin-Extruders beträgt 30D (D = 25 mm), er ist mit einer 150 mm Breitschlitzdüse und einem Walzwerk ausgestattet. Die Temperierung erfolgt über vier Heizzonen des Extruders, eine weitere Heizzone des Extruder-Werkzeug-Adapters und drei Heizelemente, die an der Breitschlitzdüse (Links, Mitte, Rechts) angebracht sind. Das Werkzeug der Collin-Anlage ist mit einer nicht temperierbaren Lippe ausgestattet. Die Heizung endet daher kurz vor Beginn des Düsenpaltts.



Abb. 3-7: Collin Laborextrusionsanlage,
(Mit freundlicher Genehmigung der Clariant Masterbatches GmbH Ahrensburg)



Abb. 3-10: Ausgang des Collin Laborextruders
mit Breitschlitzdüse, (Mit freundlicher Genehmigung der Clariant Masterbatches GmbH Ahrensburg)

3.3 Charakterisierungsmethoden

Für die Durchführung der Charakterisierungsmethoden erfolgte eine einheitliche Probenahme, die nachfolgend beschrieben ist.

Probenahme

Der Schaumstoff wird in Extrusionsrichtung entrollt. Die Luftseite befindet sich oben. Anschließend wird die Rollenquerseite von links nach rechts in Zonen unterteilt (Abb. 3-8).

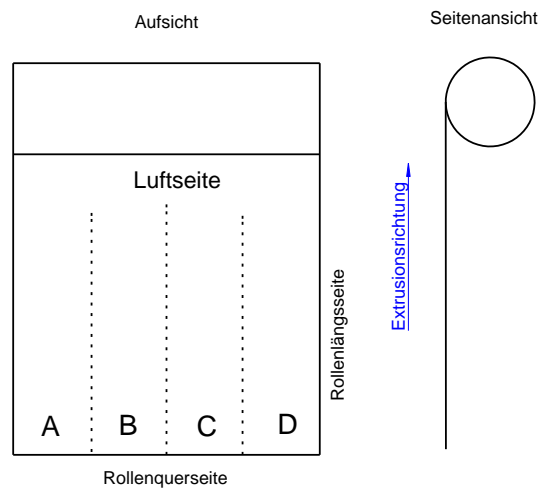


Abb. 3-8: Aufsicht einer Schaumfolienrolle

Die Anzahl der Zonen richtet sich nach der Größe des Kühldorns, der für die Stabilisierung der Folien im Extrusionsprozess verwendet wird:

- Kühldorndurchmesser 70 mm: 4 Zonen (A bis D)
- Kühldorndurchmesser 120 mm: 7 Zonen (A bis G)

Für die Durchführung der Charakterisierungsmethoden werden kreisrunde Proben mit einem Stanzeisen, das einen Durchmesser von 47 mm (Luftdurchflussmessung Stanzeisendurchmesser 142 mm) aufweist, aus jeweils einer Zone im Abstand von 10 cm entnommen.

Schaumdicke

Die Dickenmessung erfolgt mit einem mechanischem Bügel-Dickenmessgerät (Hahn + Kolb Werkzeuge GmbH, Stuttgart). Es werden Messwerte an 5 Stellen des kreisrunden Stanzlings detektiert (oben, unten, rechts, links, mitte). Aus diesen 5 Messwerten wird der Mittelwert in Mikrometer erfasst.

Schaumdichte

Die Bestimmung der Schaumdichte ρ_s erfolgt aus der Masse $m_{trocken}$ und der Dicke d eines Stanzlings mit einem Radius r . Die Schaumdichte ρ_s in der Einheit g/cm^3 berechnet sich nach Gleichung 3-1.

$$\rho_s = \frac{m_{trocken}}{\pi r^2 d} = \frac{m_{trocken}}{V_s} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

ρ_s : Schaumdichte in g/cm^3

$m_{trocken}$: Masse des Stanzlings in g

r : Radius des Stanzlings in cm

d : Dicke des Stanzlings in cm

V_s : Volumen des Stanzlings in cm^3

Offenzelligkeit

Die Offenzelligkeit soll den Anteil an geöffneten Zellen beschreiben, der in einem Schaumstoff vorliegt. Berechnet wird die Offenzelligkeit aus dem Verhältnis der Porosität einer benetzten Schaumstoffprobe $\varepsilon_{benetzt}$ zu der Porosität einer trockenen, unbenetzten Probe $\varepsilon_{trocken}$ (Gleichung 3-2). Die Porosität beschreibt jeweils einen Volumenanteil der Schaumstoffprobe. Hierbei charakterisiert die Porosität $\varepsilon_{trocken}$ den gesamten Hohlraumanteil, auch die abgeschlossene Hohlräume des Schaumstoffs. Die Porosität $\varepsilon_{benetzt}$ beschreibt hingegen den offenporigen, zugänglichen Hohlraumanteil, in den ein Benetzungsmedium eindringen kann.

$$\text{Offenzelligkeit (in \%)} = \frac{\varepsilon_{benetzt}}{\varepsilon_{trocken}} \cdot 100 \quad \text{Gleichung 3-2}$$

$\varepsilon_{benetzt}$: Porosität des benetzten Schaumstoff-Stanzlings

$\varepsilon_{trocken}$: Porosität des Schaumstoff-Stanzlings im trockenen, unbenetzten Zustand

Porosität $\varepsilon_{trocken}$

Für die Messung der Porosität $\varepsilon_{trocken}$ wird an einem Stanzling mit dem Radius r und der Dicke d auf einer Waage die Masse $m_{trocken}$ bestimmt. Im Falle einer trockenen Membran ist das Porensystem mit Luft ausgefüllt, deren Masse im Vergleich zur Feststoffmasse vernachlässigt werden kann. Für die Porosität $\varepsilon_{trocken}$ gilt dann (siehe Anhang)

$$\varepsilon_{trocken} = 1 - \frac{m_{trocken}}{\pi r^2 d \rho_P} \quad \text{Gleichung 3-3}$$

$\varepsilon_{trocken}$: Porosität des Schaumstoff-Stanzlings im trockenen, unbenetzten Zustand

$m_{trocken}$: Masse des Stanzlings in g

r : Radius des Stanzlings in cm

d : Dicke des Stanzlings in cm

ρ_P : Dichte des verwendeten Polymers

Für die Polymere der Standardpolymermischung (Tab. 3-1) liegen die folgenden Dichtewerte vor:

- PF 814 0,902 g/ cm³
- PPC 3660 0,905 g/ cm³

Bei einem Mischungs-Verhältnis von PF 814/ PPC 3660 = 20/80 ergibt sich ein Dichtewert von 0,9044 g/ cm³.

Porosität $\varepsilon_{benetzt}$

Die Bestimmung der Porosität $\varepsilon_{benetzt}$ erfolgt aus der Differenz zwischen dem Trockengewicht $m_{trocken}$ und dem Nassgewicht $m_{benetzt}$ eines mit einer Flüssigkeit der Dichte ρ_{Fl} benetzten Schaumstoff-Stanzlings mit der Dicke d . Die Porosität $\varepsilon_{benetzt}$ berechnet sich nach:

$$\varepsilon_{benetzt} = \frac{(m_{benetzt} - m_{trocken})}{\rho_{Fl} \pi r^2 d} \quad \text{Gleichung 3-4}$$

$\varepsilon_{benetzt}$: Porosität des benetzten Schaumstoff-Stanzlings

$m_{benetzt}$: Masse des benetzten Schaumstoff-Stanzlings in g

$m_{trocken}$: Masse des Stanzlings in g

r : Radius des Stanzlings in cm

d : Dicke des Stanzlings in cm

ρ_{Fl} : Dichte des verwendeten Benetzungsmittels in g/cm³

Als Benetzungsmittel wird Galden HT 230 von Solvay Solexis (Bollate, Italien) verwendet. Es hat eine Dichte von 1,855 g/cm³. Wie zuvor erwähnt, ergibt sich die Offenzelligkeit aus dem Verhältnis von $\varepsilon_{benetzt}$ zu $\varepsilon_{trocken}$ (Gleichung 3-2).

Luftdurchfluss

Die für die Luftdurchflussmessung verwendeten Proben werden mit einem Stanzeisen gestanzt, welches einen Durchmesser von 142 mm besitzt. Die Messung des Luftdurchflusses erfolgt nach EN ISO 9237 am TEXTTEST FX3300 (Texttest AG, Schwerzenbach, Schweiz). Bei einem Prüfdruck von 100 Pa Druckdifferenz über der Probe, wird zeitabhängig gemessen, wieviel Luft durch eine definierte Fläche des Schaumstoffstanzlings strömt. Die Luftdurchflusswerte werden in der Einheit $l / (m^2 s)$ erfasst.

Wasserdurchfluss

Ein Schaumstoff-Stanzling des Durchmessers 47 mm wird unbenetzt in eine Testzelle für Wasserdurchflussmessungen (Sartorius Stedim Biotech GmbH, Göttingen) eingespannt und das über dem Stanzling befindliche Volumen mit Wasser aufgefüllt. Die hydrophobe Probe wird zunächst bei einem Druck von 2 bar zwangsbenetzt, der Druck kann an dem verwendeten Durchflussmessgerät eingestellt werden. Anschließend wird das Volumen des Voratsbehälters auf über 100 ml aufgegossen und die Durchflussmessung bei 1 bar Differenzdruck gestartet. Der normierte Wasserdurchfluss berechnet sich aus der Durchflusszeit t_{Fluss} in s/ 100 ml für einen Stanzling mit dem Durchmesser 47 mm mit der Dicke d und einem Differenzdruck von $\Delta p = 1$ bar nach Gleichung 3-5:

$$Normfluss \left[\frac{ml \cdot 1000 \mu m}{cm^2 s bar} \right] = \frac{100 \cdot d (in \mu m)}{t_{Fluss} (in s / 100 ml) \cdot 12,5 cm^2 \cdot 1 bar \cdot 1000} \quad \text{Gleichung 3-5}$$

Standzeitmessung

Während einer Filtration nimmt die Filtrationsleistung eines Filters aufgrund von Siebeffekten und der Ausbildung eines Filterkuchens bis hin zur Verblockung ab [2]. Die Messung der Filtratmenge in Abhängigkeit von der Zeit bis zu dem Zeitpunkt der Verblockung eines Filters wird als Standzeitmessung bezeichnet. Sie ist eine wichtige Prüfmethode für die Bewertung der Kapazität von Filtern und wird unter standardisierten Bedingungen durchgeführt. In Abb. 3-9 ist eine Prinzipskizze des verwendeten Versuchsaufbaus dargestellt.

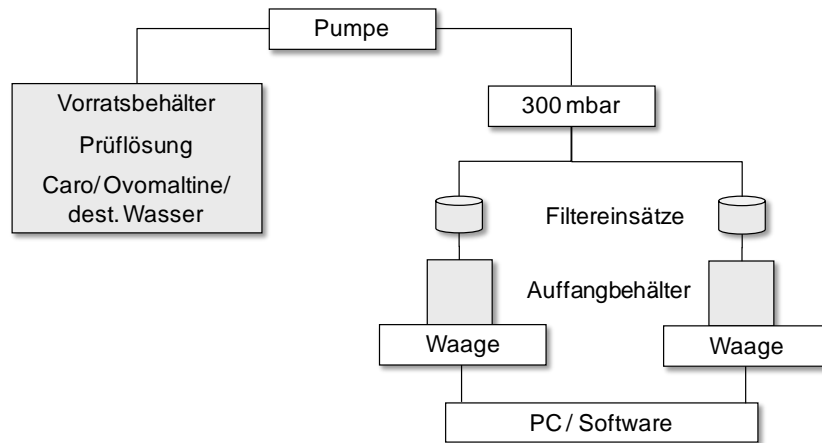


Abb. 3-9: Schematischer Versuchsaufbau Standzeitmessung

Die Prüflösung wird mit 2,0 % Caro-Kaffee (Nestlé S.A., Vevey, Schweiz) und 0,25 % Ovomaltine (Wander AG, Neuenegg, Schweiz) in destilliertem Wasser angesetzt. Sie ist gut reproduzierbar und besitzt eine Partikelgrößenverteilung, bei der circa 80% der Partikel einen Durchmesser zwischen 2 μm und 60 μm besitzen. Von der Prüflösung wird die Trübung mit einem Trübungsmessgerät (Typ Hach 2100 N, Schütt Labortechnik, Göttingen) gemessen. Anschließend wird die Prüflösung in einen Vorratsbehälter gegeben und bis zum Ende der Messung mit einem Magnetrührer gerührt, um dem Absetzen der Feststoffpartikel entgegenzuwirken. Zwei kreisrunde Stanzlinge der Schaumproben (Durchmesser = 47 mm) werden vollständig mit RO-Wasser benetzt und in die entsprechenden Einsätze gelegt. Die Luftseite des Schaumstoffs liegt oben. Mittels Pumpe wird die Prüflösung mit einem konstanten Druck zu den beiden Filtereinsätzen gefördert. Diese werden zentriert, von oben angeströmt. Die Schaumproben sind in den Filtereinsätzen so abgedichtet, dass die Prüflösung nur durch sie hindurchströmen kann. Das Filtrat, welches die Filtereinsätze durchströmt, wird in zwei Behältern aufgefangen. Die Auffangbehälter stehen jeweils auf einer Waage, die elektronisch mit einem PC verknüpft sind. Auf diesem wird die Masse des Filtrats in Abhängigkeit von der Zeit detektiert. Die Messung wird im Fall des Schaumstoffs nach einer Messzeit von 600 Sekunden gestoppt. Abschließend wird die Trübung des Filtrats der Prüflösung mit dem Trübungsmessgerät bestimmt.

Schaummorphologie - Rasterelektronenmikroskopie

Von den Schaumfolien werden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (Typ XL 20 beziehungsweise Typ Quanta 200 F, beide: FEI Company, Hillsboro, USA) angefertigt, um deren Schaummorphologie im Querschnitt und Tangentialschnitt beurteilen zu können. Weiterhin wird das Rasterelektronenmikroskop verwendet, um Aufnahmen von den Oberflächen der Schaumfolien zu erhalten.

Bildverarbeitung

Für die Auswertung der REM-Bilder, die von den Schaumquerschnitten aufgenommen werden, wird bisher mit dem Programm Scion Image for Windows – SCN (Scion Corporation, Maryland, USA) gearbeitet. Mit SCN Image können die folgenden numerischen Werte der Schaumstoffquerschnitte erfasst werden:

- die jeweilige Fläche A_0 des auszuwertenden Messbereichs des REM-Bilds in μm^2
- die Anzahl N der gezählten Schaumzellen innerhalb der Fläche A_0
- die jeweiligen Fläche A_i der einzelnen Schaumzellen in μm^2 als Zahlenreihe

Hierfür werden die REM-Bilder zunächst durch manuelles Abpauschen auf eine Klarsichtfolie übertragen. Das gepauschte Bild wird anschließend eingescannt und als Bitmap-Datei gespeichert. Die Größe des Bildes wird mit dem Programm Microsoft Photo Editor (Microsoft Deutschland GmbH, Unterschleißheim) um 50 % verkleinert. Diese größenreduzierte Datei wird in das Programm SCN Image geladen. Die Vorgehensweise für die Auswertung wird im Anhang stichpunktartig dargestellt.

Da bei der so beschriebenen Vorgehensweise zur Bildverarbeitung mit SCN Image Fehler durch den subjektiven Arbeitsschritt (manuelles Abpauschen) entstehen können, soll ein alternatives Bildverarbeitungsprogramm entwickelt werden. Die Vorgehensweise und die Ergebnisse werden in Kapitel 4.2.2 beschrieben.

Messung des Sorptionsverhaltens am Tensiometer

An einem Tensiometer (Typ K12, Krüss GmbH, Hamburg) wird die vom Schaumstoff sorbierte Masse m einer vollständig benetzenden Flüssigkeit (hier: n-Heptan, Merck, Darmstadt) pro Zeit t detektiert. Basierend auf der theoretischen Grundlage der modifizierten Washburne-Gleichung (Gleichung 3-6) kann aus der Steigung der Messkurve die Kapillaritätskonstante c des Schaumstoffs bestimmt werden.

$$c = \frac{m^2}{t} \cdot \frac{\eta}{\rho^2 \sigma \cos \theta} \quad \text{Gleichung 3-6}$$

c : Kapillaritätskonstante des Schaumstoffs in cm^5

m : Masse des sorbierten n-Heptans in g

t : Zeit in s

η : Viskosität des n-Heptans in Pa s

ρ : Dichte der Flüssigkeit in g/cm^3

σ : Oberflächenspannung der Flüssigkeit

θ : Kontaktwinkel zwischen Schaumstoff und n-Heptan

(für vollständig benetzende Flüssigkeiten gilt $\theta = 0$, $\cos \theta = 1$)

Für die Sorptionsmessung werden Proben des Schaumstoffs mit einer Abmessung von 35× 35 mm mit einer Rasierklinge zugeschnitten. Die Dicken der Proben werden, wie im Kapitel Material und Methoden beschrieben, ermittelt. Anschließend wird auf dem PC des Tensiometers das Programm KRÜSS Laboratory Desktop 3.1 (Krüss GmbH, Hamburg) geladen. In diesem sind Vorlagen für die Messung der Kapillaritätskonstanten mittels vollständig benetzenden Flüssigkeit hinterlegt. Die jeweilige Probe wird in den länglichen Spezialprobenhalter (Abb. 3-10) eingespannt, in das Tensiometer eingesetzt und die Einhängung für die Waage entriegelt.

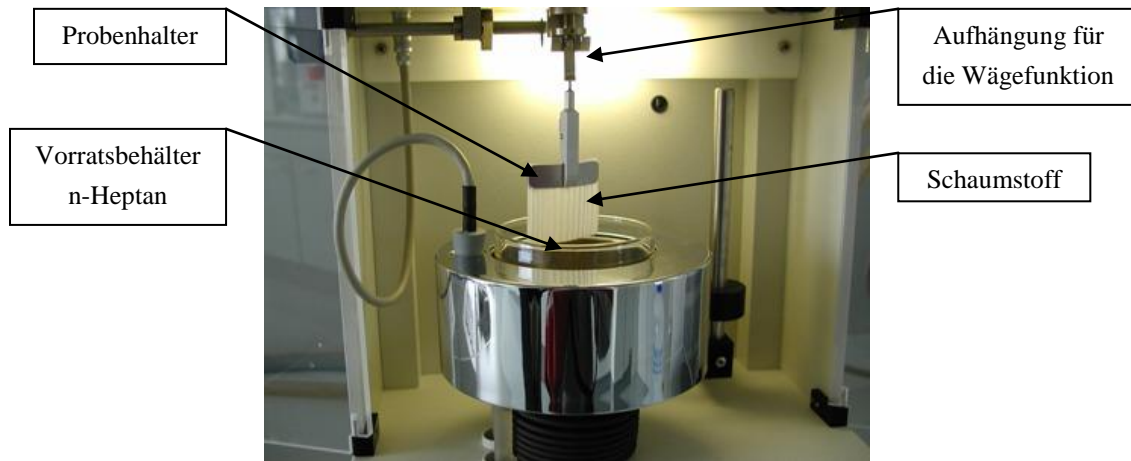


Abb. 3-10: Tensiometer- Probenhalter mit Schaumstoff, Vorratsgefäß n-Heptan

Für die Messung können die folgenden Parameter vorgegeben werden:

- Geschwindigkeit der Oberflächendetektion: 6 mm/ min
Mit dieser wird vorgegeben, wie schnell das Vorratsgefäß in Richtung der Schaumstoffprobe gefahren wird.
- Empfindlichkeit der Oberflächendetektion: 0,005 g
Dieser Wert gibt an, ab welcher Masse des sorbierten n-Heptans die Aufnahme der Messkurve erfolgen soll.
- Maximale Messdauer: 600 s
Sie entspricht der Gesamtmesszeit. Nach dieser Zeit wird die Messung automatisch gestoppt.
- Anzahl der detektierten Werte: 1500 Werte
Die Anzahl der detektierten Werte wird auf die Maximale Messzeit bezogen (hier: 1500 Werte in 600 Sekunden)
- Datenaufnahme: logarithmisch
Die Art der Datenaufnahme, der resultierenden Messkurve kann vorgegeben werden
- Maximale Datenaufnahme: 0 s
Mit dieser Einstellung kann die Zeit für die Aufnahme von Messpunkten vorgegeben werden, die mit der Einstellung „0 s“ mit maximaler Geschwindigkeit erfolgt.

Anschließend wird die Sorptionsmessung gestartet. Nach einer linearen Regression der detektierten Messkurve (Masse²/ Zeit) kann die Kapillaritätskonstante c in cm^5 abgelesen werden. Um den Vergleich der einzelnen Schaumproben (35*35 mm) zu ermöglichen, wird zusätzlich eine Dickennormierung (Gleichung 3-7) auf eine Dicke von 1000 μm vorgenommen:

$$c_{norm} = \frac{c_{gemessen}}{d} * 1000 \mu\text{m} \quad \text{Gleichung 3-7}$$

c_{norm} : dickennormierte Kapillaritätskonstante des Schaumstoffs in cm^5

$c_{gemessen}$: am Tensiometer gemessene Kapillaritätskonstante des Schaumstoffs in cm^5

d : Dicke des Schaumstoffs in μm

Nach der vorgenommenen Dickennormierung bezieht sich die Kapillaritätskonstante [cm^5] folglich auf einen Schaumstoffquader mit den Abmessungen 3500*3500*1000 μm . Da während der so beschriebenen Vorgehensweise zur Messung des Sorptionsverhaltens Fehler durch das manuelle Anlegen der Regressionsgeraden entstehen können, soll diese Charakterisierungsmethode weiter entwickelt werden. Die Vorgehensweise und die Ergebnisse werden in Kapitel 4.2.1 beschrieben.

4 Experimente und Ergebnisse

4.1 Versuchsreihen Physikalisches Extrusionsschäumen

Mit der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Extrusionsanlage werden Versuchsreihen durchgeführt, um den Einfluss verschiedener Parameter auf die Schaumstruktur zu ermitteln. Zum einen sollen Parameter der Prozesstechnik (Pumpendrehzahl, Abzugsgeschwindigkeit variiert werden. Zum anderen sollen unterschiedliche Materialarten und -anteile getestet werden. Hierfür werden Polymere mit unterschiedlichen Melt Flow Indizes zu der Standardpolymermischung gemischt und im Extrusionsprozess verschäumt. Die Wirkungsweise unterschiedlicher Nukleierungsmittel (Talkum, Nanoillit, Mikroillit) wird getestet, beziehungsweise der Einfluss von Additiven untersucht. Weiterhin soll der Einfluss des Treibmittelanteils erfasst werden.

4.1.1 Einfluss von Pumpendrehzahl und Treibmittelanteil

Im aktuellen Anlagenkonzept erfolgt der Schmelzetransport über zwei Zahnradpumpen, die dem Statischen Mischer vor- und nachgeschaltet sind. Über die Drehzahl der nachgeschalteten Schmelzepumpe (Pumpe B) kann der Durchsatz des Polymer-Gas-Gemischs vorgegeben werden. In den bisherigen Extrusionsversuchen hat sich gezeigt, dass die Eigenschaften der Schaummembran u.a. durch die eingestellte Drehzahl bzw. den so vorgegebenen Durchsatz beeinflusst werden können. Ein weiterer maßgebender Parameter kann der in der Schmelze vorliegende prozentuale Treibmittelanteil an Kohlendioxid sein [4, 42, 48].

4.1.1.1 Versuchsziel und –durchführung

Der Einfluss von den Parametern Drehzahl (Pumpe B [1/min]) und Treibmittelanteil (CO₂ [%]) auf die Schaumeigenschaften (Dicke [μm], Dichte [g/cm^3], Offenzelligkeit [%], Luftdurchfluss [$\text{l}/\text{m}^2\text{s}$], Wasserdurchfluss [$\text{ml}\cdot 1000 \mu\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{bar}$]) soll in einer kombinierten Versuchsreihe getestet werden. Des Weiteren sollen optimale Einstellungen für Drehzahl und Treibmittelanteil ermittelt werden, mit denen eine gleichmäßige, poröse Schaummembran extrudiert werden kann.

Für eine jeweils konstante Drehzahl der Pumpe B (7.5; 10.5 1/min) wurden jeweils zwei unterschiedliche prozentuale Treibmittelanteile Kohlendioxid (ca. 3.2 und 3.7 %) eingestellt. Während der Extrusionsversuche wurde folglich nur jeweils ein Parameter, entweder die Drehzahl oder der Anteil des Treibmittels, variiert. Die Rezeptur der Schäume und weitere Parameter der Extrusionsanlage, wie z.B. der Werkzeugdruck (ca. 205 bar) wurden konstant gehalten (Tab. 4-1).

Tab. 4-1: Versuchsübersicht Drehzahl- und Treibmitteloptimierung (4 Versuchspunkte)

Drehzahl Pumpe B [1/min]	7.5		10.5	
Durchsatz [kg/h]	5.6		7.7	
Treibmittelanteil [%]	3.4	3.7	3.2	3.6
Rezeptur	20% verzweigtes PP (PF 814) 80% lineares PP (PPC 3660) 2% Nukleierungsmittel.(NUC 5515)			

Anschließend wurden die Eigenschaften der Schäume anhand von Dicke [μm], Dichte [g/cm^3], Offenzelligkeit [%], Luftdurchfluss [$\text{l}/\text{m}^2\text{s}$], Wasserdurchfluss [$\text{ml} \cdot 1000 \mu\text{m}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}$], Kapillarität [cm^5] und REM-Aufnahmen miteinander verglichen. Vor der Messung von Offenzelligkeit, Luft- und Wasserdurchfluss wurde die Oberfläche der Schaummembranen mit tesa®-Klebeband behandelt, um deren poröse Struktur freizulegen (siehe 4.1.5).

4.1.1.2 Ergebnisse

In den nachfolgenden Diagrammen werden die Schaumeigenschaften Dicke, Dichte, Offenzelligkeit, Luftdurchfluss, Wasserdurchfluss und Kapillarität der vier verschiedenen Schaummembranen (Tab. 4-1) ausgewertet und diskutiert. In den Diagrammen werden jeweils die Mittelwerte aus fünf Wiederholungsmessungen mit der entsprechenden Standardabweichung dargestellt. Um die Ergebnisse besser zu veranschaulichen, sind einige Diagramme mit REM-Aufnahmen der jeweiligen Schaummembranen versehen. Die Querschnitte werden senkrecht zu der Extrusionsrichtung in 50facher Vergrößerung angefertigt. Parallel zur Oberfläche und in Extrusionsrichtung werden die Tangentialschnitte in 20facher Vergrößerung aufgenommen. In Abb. 4-1 ist die Abhängigkeit der Dicke der Schaummembranen von dem prozentualen Treibmittelanteil bzw. von der eingestellten Pumpendrehzahl dargestellt. Mit der Erhöhung des Treibmittels von dem niedrigen prozentualen Anteil (ca. 3.2% CO_2) auf den hohen prozentualen Anteil (ca. 3.7% CO_2) geht eine Zunahme der Dicke einher. Der erhöhte Anteil an Treibmittel verursacht ein stärkeres Aufschäumen, da die Anzahl der vorhandenen Nukleierungsstellen (Gasblasen) zunimmt und den Schaumzellen beim Wachstum insgesamt mehr Gas zur Verfügung steht. Auch die Drehzahlerhöhungen (bei jew. konst. Treibmittelanteilen) bewirkt eine Zunahme der Dicke, denn bei schnelleren Drehzahlen wird ein höherer Durchsatz der Gas-Polymer-Schmelze eingestellt. Zwischen dem Versuchspunkt 1 (7.5 upm, 3.4% CO_2) und dem Versuchspunkt 4 (10.5 upm, 3.6% CO_2) kann insgesamt eine Dickezunahme um ca. 750 μm festgestellt werden.

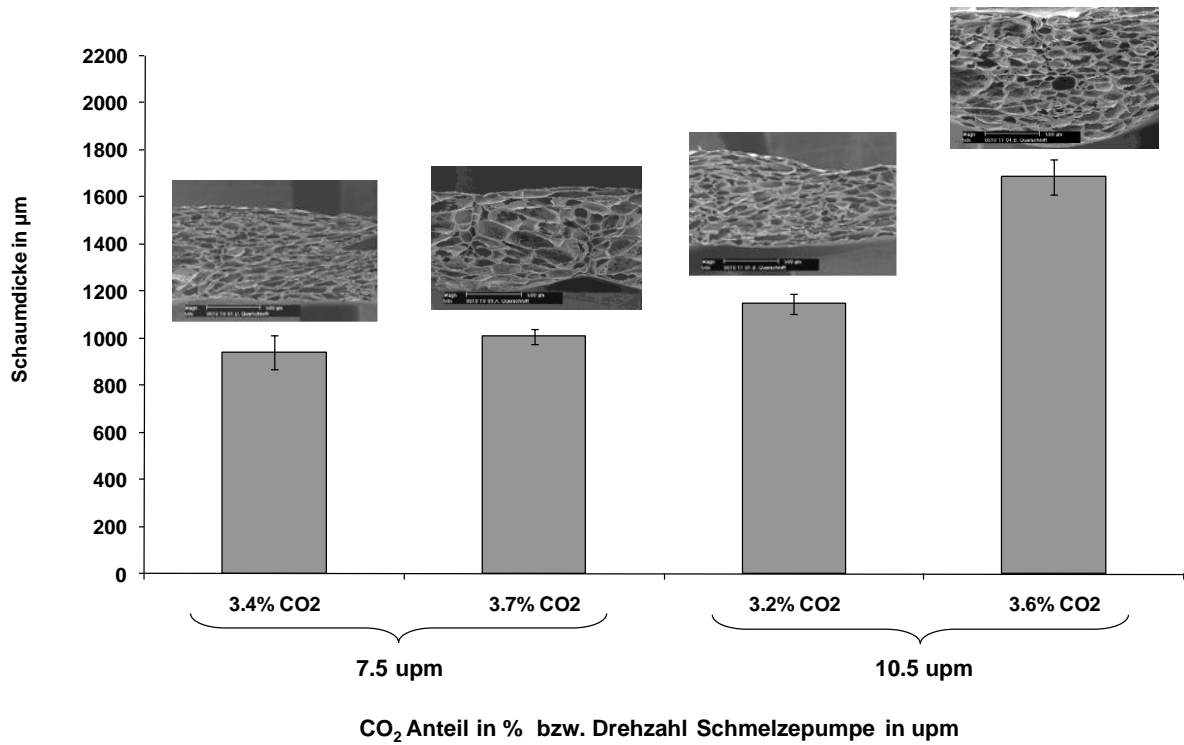


Abb. 4-1: Abhängigkeit der Dicke der Schaummembran von Treibmittelanteil und Drehzahl, REM-Aufnahmen der PP-Schaumquerschnitte mit 50facher Vergrößerung

Die Abhängigkeit der Schaumdichte von Treibmittelanteil bzw. Drehzahl ist in Abb. 4-1 dargestellt.

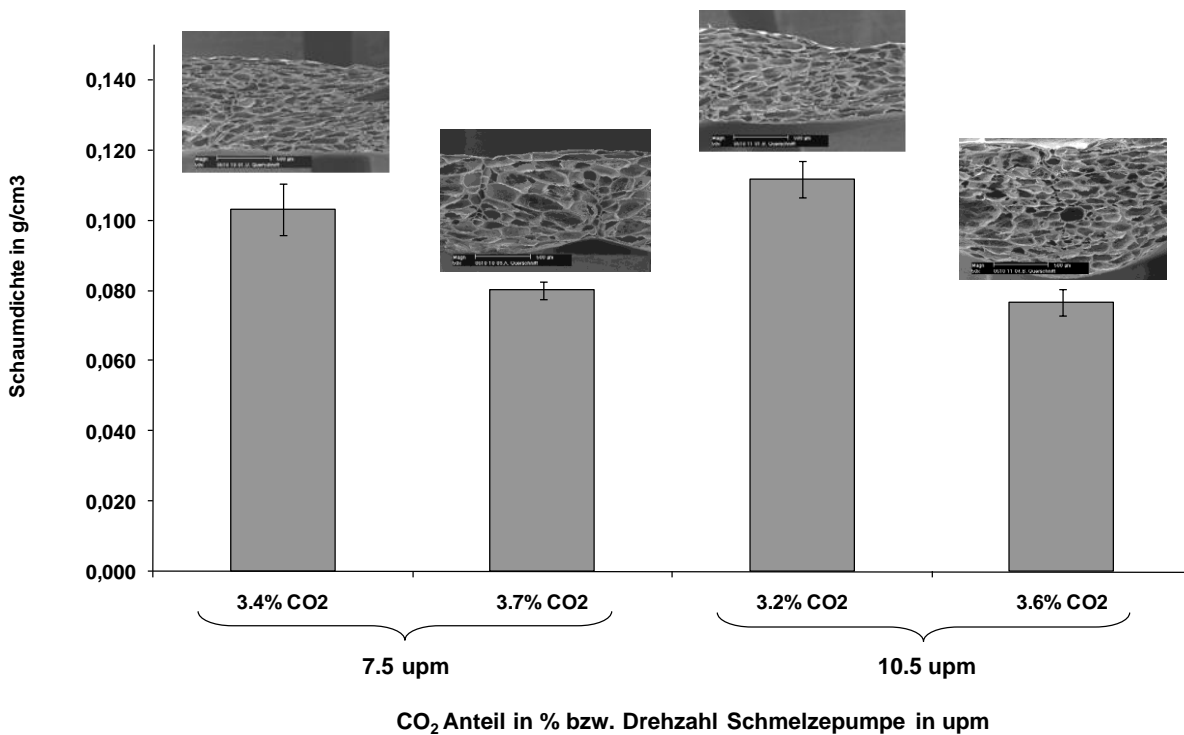


Abb. 4-2: Abhängigkeit der Schaumdichte von Treibmittelanteil bzw. Drehzahl, REM-Aufnahmen der PP-Schaumquerschnitte mit 50facher Vergrößerung

Korrelierend zur Dickenzunahme ist hier eine Abnahme der Schaumdichte für die Treibmittel-erhöhung und das damit verbundene stärkere Aufschäumen ersichtlich. Durch die Erhöhung des Treibmittels kann die Dichte um 20% (konst. Drehzahl 7.5 upm) bzw. 30% (konst. Drehzahl 10.5 upm) reduziert werden. Für die Drehzahlerhöhungen treten bezüglich der Dichte in diesem Bereich keine eindeutigen Auswirkungen auf, weil weiterhin ein konstanter Treibmittelanteil in der Schmelze vorliegt. Das Konstanthalten ist möglich, indem bei erhöhter Drehzahl ebenfalls ein erhöhter Massestrom Kohlendioxid eingestellt wird. Demnach verlässt pro Zeiteinheit zwar mehr Masse an gasbeladener Schmelze die Düse (erhöhte Drehzahl), ihre Zusammensetzung und das Aufschäumverhalten sind jedoch gleich (konstanter Treibmittelanteil). Daraus resultieren ähnliche Dichten bei den jeweils unterschiedlichen Drehzahlen. Die Schaummembranen wurden hinsichtlich ihrer prozentualen Offenzelligkeit untersucht. Der Offenzelligkeitswert beschreibt das frei zugängliche Hohlraumvolumen einer Schaummembran. Für die Messung wird ein vollständig benetzendes Medium verwendet (Galden HT 230, Solvay Solexis S.p.A., Italien). Der für die Schaummembran gemessene Offenzelligkeitswert ist hoch, wenn eine hohe Menge an Benetzungsmedium in die Hohlräume der Probe eindringen kann. In Abb. 4-3 ist die Offenzelligkeit der verschiedenen Schaummembranen graphisch dargestellt.

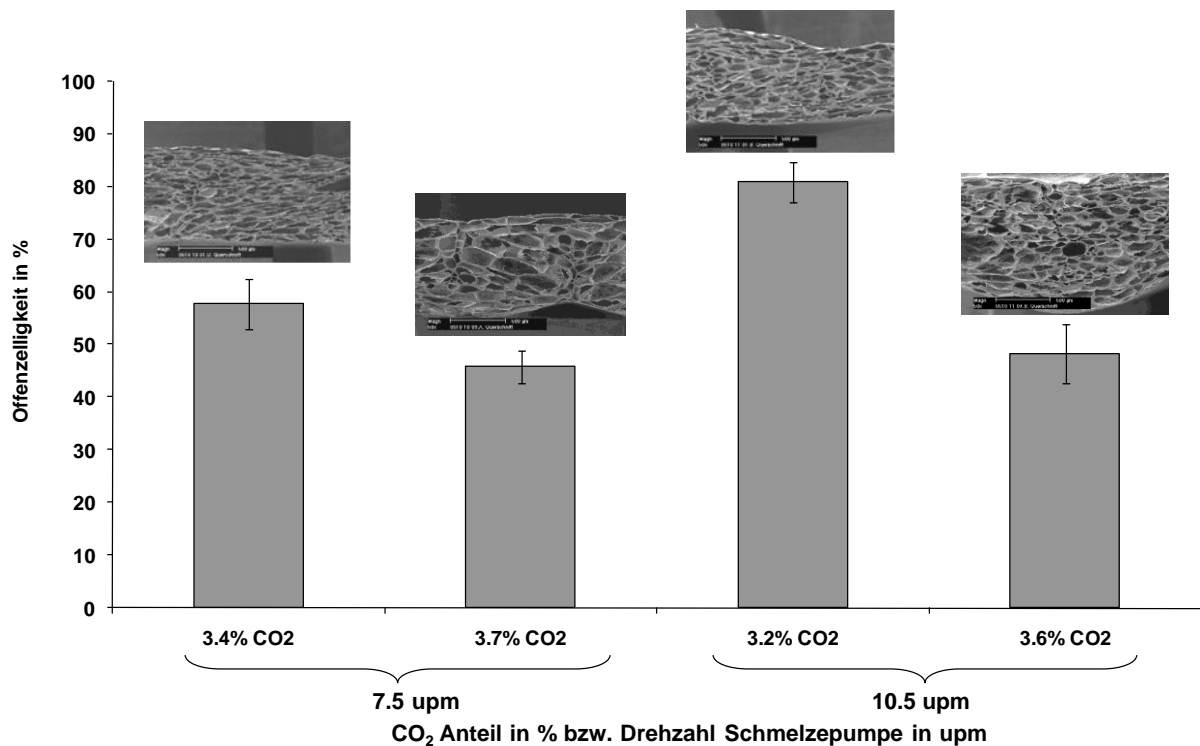


Abb. 4-3: Abhängigkeit der Offenzelligkeit der Schaummembran von Treibmittelanteil bzw. Drehzahl, REM-Aufnahmen der PP-Schaumquerschnitte mit 50facher Vergrößerung

Innerhalb einer konstant eingestellten Drehzahl (z.B. konst. 10.5 1/min) nimmt die Offenzelligkeit mit Erhöhung des Treibmittels ab. Dieses könnte auf die Bildung von Schaumfalten bei hohem Treibmittelanteil zurückgeführt werden, die teilweise ins Innere der Membran hineinwachsen und dort Lufteinschlüsse bilden (Abb. 4-4).

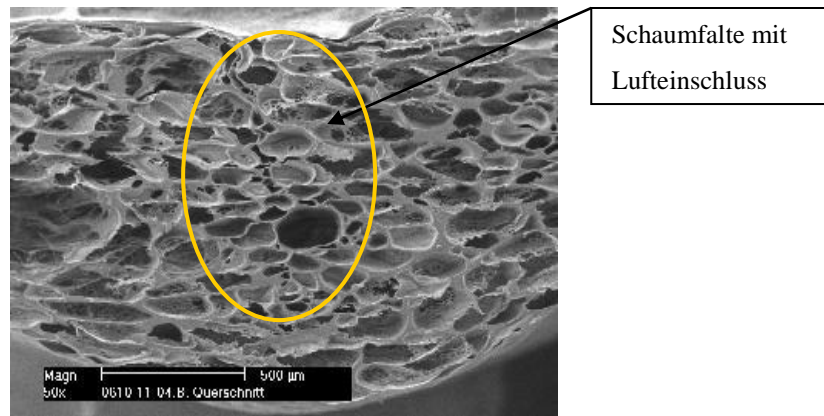


Abb. 4-4: REM-Aufnahme PP-Schaumquerschnitt 50fache Vergrößerung, Drehzahl 10.5 1/min, Treibmittelanteil 3.6 %

Da die Oberfläche der ausgebildeten Schaumfalten geschlossen zellig ist, könnte das Eindringen des Benetzungsmediums verhindert werden, welches für die Messung der Offen zelligkeit benutzt wird. Zudem sind die Schaumfalten meistens von relativ kleinen, geschlossen zelligen Zellen umgeben, die ebenfalls eine „Barriere“ gegenüber dem Benetzungsmittel bilden können. Daher würde sich insgesamt ein niedriger Offen zelligkeitswert ergeben. Für die Erhöhung der Drehzahlen bei jeweils konstantem Treibmittelanteil kann eine leichte Erhöhung der Offen zelligkeit festgestellt werden (Abb. 4-3). Dieser Effekt könnte auf die stärkeren Scherkräfte zurückgeführt werden, die bei höheren Drehzahlen auftreten. Die unterschiedlichen Eigenschaften der Schaummembranen können ebenfalls durch den Vergleich ihrer Durchflusswerte für Luft (Abb. 4-5) bzw. Wasser (Abb. 4-6) verifiziert werden. In den beiden Diagrammen ist ersichtlich, dass die Durchflusswerte von Luft und Wasser korrelieren. Die Erhöhung der Drehzahl führt zu höheren Durchflusswerten, welches mit stärkeren Scherkräften und der damit verbundenen Offen zelligkeitserhöhung (Abb. 4-3) erklärt werden könnte. Eine Korrelation der Durchflusswerte zu den Werten der Schaumdichte (Abb. 4-2) kann für die Drehzahl 10.5 upm festgestellt werden. Die Werte für den Durchfluss und die Schaumdichte könnten aufgrund des stärkeren Aufschäumens und der Faltenbildung bei hohen Treibmittelanteilen abnehmen. Ein hoher Durchflusswert (z.B. für Drehzahl 10.5 1/min, 3.2% CO₂) könnte aufgrund von Defekten der Schaummembran gemessen werden. Defekte treten beispielsweise auf, wenn die nach innen ausgebildeten Schaumfalten die benachbarten Zellen zerstören. Dieser Effekt könnte durch die eingestellte hohe Drehzahl von 10.5 1/min und die damit verbundene Zunahme der Schmelzedehnung verstärkt werden.

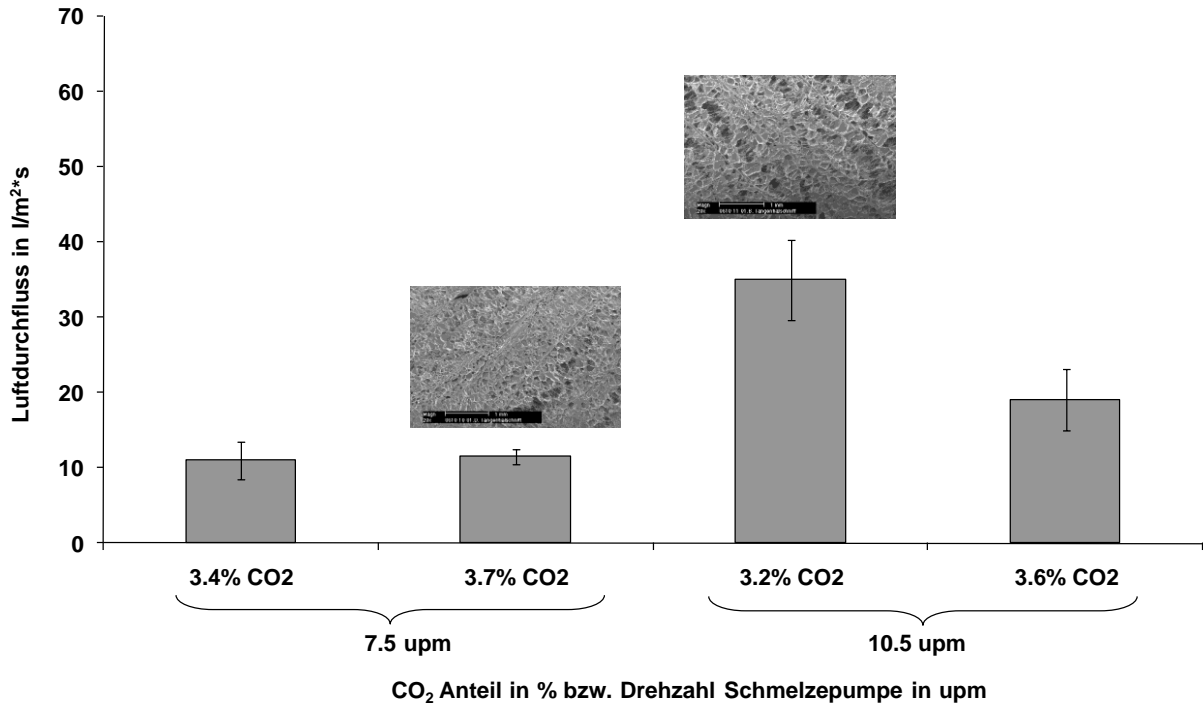


Abb. 4-5: Luftdurchfluss der PP-Schaummembranen in Abhängigkeit von Treibmittelgehalt und Drehzahl, REM-Aufnahmen der PP-Schaumtangentialschnitte mit 20facher Vergrößerung

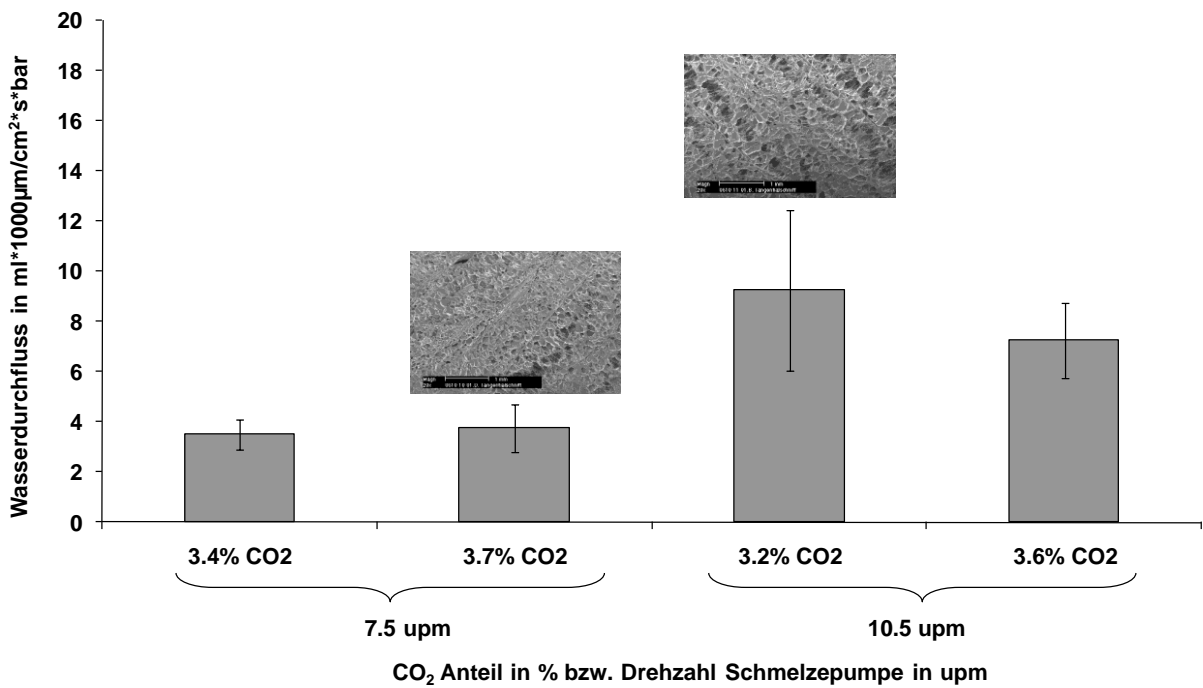


Abb. 4-6: Wasserdurchfluss der PP-Schaummembranen in Abhängigkeit von Treibmittelanteil und Drehzahl, REM-Aufnahmen der PP-Schaumtangentialschnitte mit 20facher Vergrößerung

In der REM-Aufnahme (Abb. 4-7) für die Drehzahl 10.5 1/min und 3.6% CO₂ sind faserige Öffnungen ersichtlich, die sich kanalförmig durch den Schaumquerschnitt ziehen. Im Tangentialschnitt (Abb. 4-8) wird ebenfalls deutlich, dass die Defekte jeweils entlang der Schaumfalten verlaufen. Insgesamt könnten die Defekte also einen hohen Durchfluss von Luft bzw. Wasser erlauben.

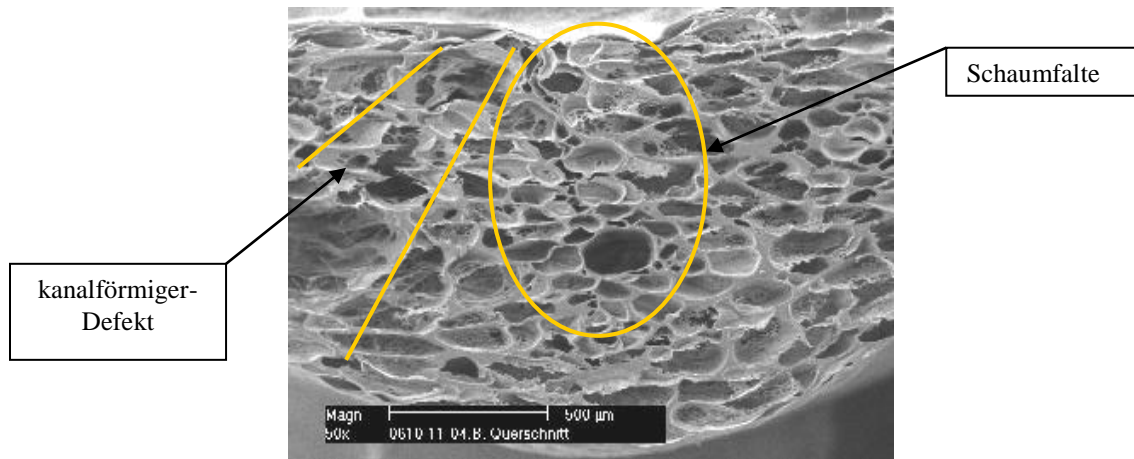


Abb. 4-7: REM-Aufnahme 50fache Vergrößerung, PP-Schaumquerschnitt mit kanalförmigem Defekt, Drehzahl 10.5 1/min und Treibmittelanteil 3.6 % CO₂

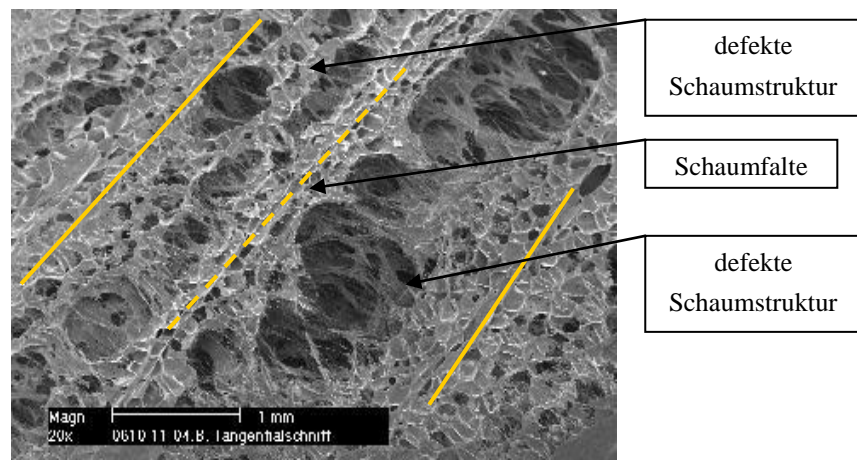


Abb. 4-8: REM-Aufnahme 50fache Vergrößerung, PP-Schaumtangentialschnitt mit Defekten, Drehzahl 10.5 1/min und Treibmittelanteil 3.6% CO₂

Ein niedriger Durchflusswert (z.B. bei Drehzahl 7.5 1/min, 3.4% CO₂) könnte aufgrund einer dichteren Schaumstruktur gemessen werden. Daher sollen Querschnitt und Tangentialschnitt der Schaummembran für diesen Versuchspunkt betrachtet werden. Verglichen zu der zuvor diskutierten Schaummembran (Abb. 4-7 und Abb. 4-8) weist die Schaumstruktur mit niedrigen Durchflusswerten (Abb. 4-9 und Abb. 4-10) weniger Defekte und kleinere, geschlossene Zellen auf. Die diskutierten REM-Aufnahmen unterstützen folglich die Vermutung, dass die gemessenen Durchflusswerte von der vorliegenden Schaumstruktur bzw. derer Defekte abhängig sind.

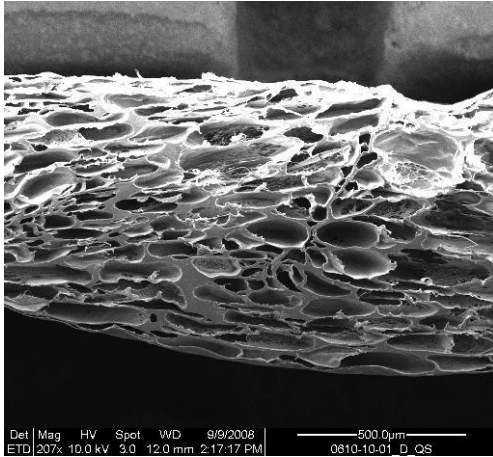


Abb. 4-9: REM-Aufnahme 50fache Vergrößerung, PP-Schaumquerschnitt mit wenigen Defekten und kleinen Schaumzellen, Drehzahl 7.5 1/min und Treibmittelanteil 3.4% CO₂



Abb. 4-10: REM-Aufnahme 50fache Vergrößerung, PP-Schaumtangentialschnitt mit wenigen Defekten, Drehzahl 7.5 1/min und Treibmittelanteil 3.4% CO₂

Abschließend sind in Abb. 4-11 die Kapillaritätskonstanten der unterschiedlichen Schaumstoffe dargestellt, die mittels Tensiometer (siehe Kapitel 3) gemessen wurden. Es wurden Kapillaritätskonstanten im Bereich von $0,4 \cdot 10^{-06}$ bis $4,0 \cdot 10^{-06}$ cm⁵ ermittelt. Die Erhöhung des Treibmittelanteils bzw. der Drehzahl geht mit einer Zunahme der Kapillaritätskonstante einher.

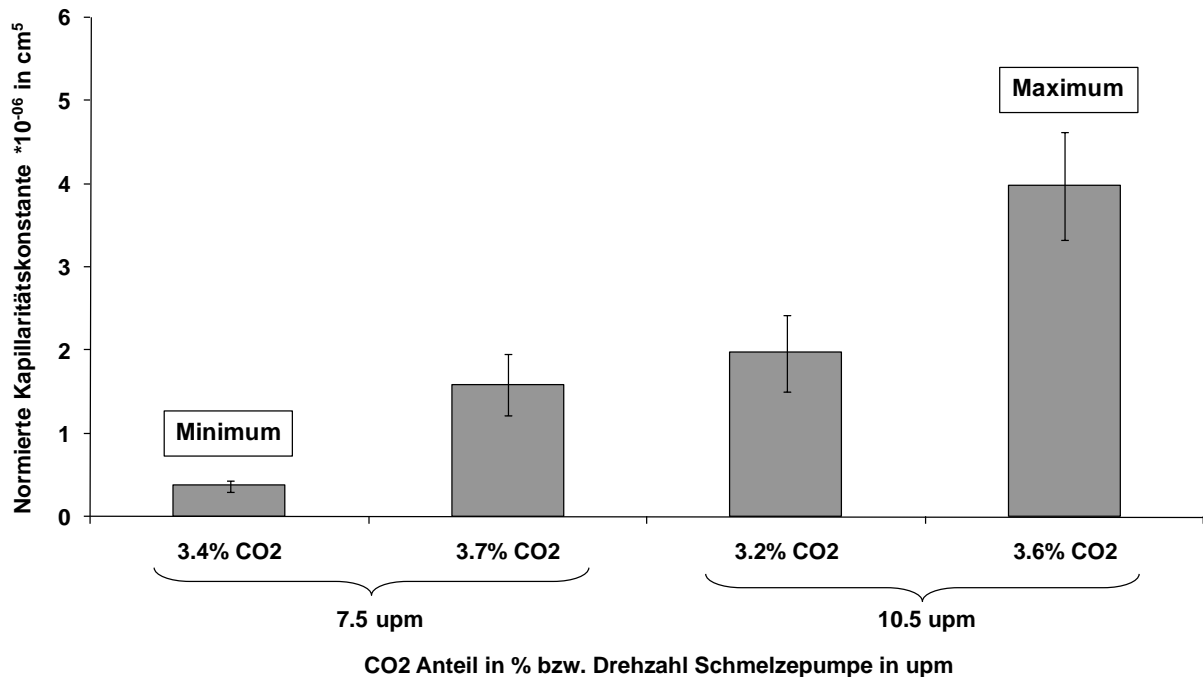


Abb. 4-11: Kapillaritätskonstanten der Schaummembranen in Abhängigkeit von Treibmittelgehalt bzw. Drehzahl; Normiert auf 1000 µm Schaumdicke; Probengröße 35*35 mm²

Es ist ersichtlich, dass ein Minimum der Kapillaritätskonstante bei der Drehzahl 7.5 1/min kombiniert mit dem Treibmittelanteil 3.4 % CO₂ vorliegt. Ein Maximum der Kapillaritätskonstante tritt hingegen bei einer Drehzahl von 10.5 1/min und 3.6% CO₂ auf. Wie Gleichung 4-1 zeigt, ist die Kapillaritätskonstante c proportional zu der sorbierten Menge an benetzender Flüssigkeit (n-Heptan) und umgekehrt proportional zu dem betrachteten Zeitintervall.

$$c \propto \frac{m^2_{(n\text{-Heptan})}}{t} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

c : Kapillaritätskonstante

m : sorbierte Masse n-Heptan

t : Zeitintervall

Die Kapillaritätskonstante beschreibt folglich die „Saugfähigkeit“ eines Materials. Je höher der Wert der Kapillaritätskonstante ist, desto „schneller“ erfolgt die Flüssigkeitsaufnahme. Abhängig ist die Kapillaritätskonstante von dem Radius (r) und der Anzahl (n_k) der im Material enthaltenen Kapillaren. Dieses ist in Gleichung 4-2 dargestellt:

$$c = \frac{1}{2} \cdot \pi^2 \cdot r^5 \cdot n_k^2 \quad \text{Gleichung 4-2}$$

c : Kapillaritätskonstante

r : Kapillarradius

n_k : Anzahl der gemessenen Kapillaren

Die Kapillaritätskonstante steigt für größer werdende Kapillardurchmesser beziehungsweise mit zunehmender Anzahl an Kapillaren. Die im Schaumstoff enthaltenen zellulären Strukturen können vereinfacht als Kapillaren aufgefasst werden, die in Extrusionsrichtung verlaufen. In Abb. 4-12 und Abb. 4-13 sind Querschnittsflächen der Schaummembranen mit den zuvor dargestellten Kapillaritätsminimum bzw. -maximum (Abb. 4-11) abgebildet. Die Querschnitte wurden in Extrusionsrichtung, also in Richtung der Kapillaren angefertigt. Der in Abb. 4-12 dargestellte Schaumquerschnitt weist, verglichen zu Abb. 4-13, eine geringe Anzahl von kleinen „Kapillarflächen“ auf. Dieses könnte ein Grund für die niedrige Kapillaritätskonstante sein. Hingegen ist in Abb. 4-13 eine hohe Anzahl von großen Kapillarflächen ersichtlich, die eine hohe Kapillaritätskonstante bedingen könnten.

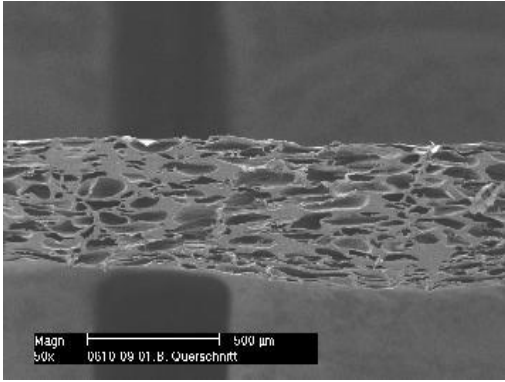


Abb. 4-12: REM-Aufnahme 50fache Vergrößerung
PP-Schaumquerschnitt mit niedriger Kapillarität,
 $c = 0.37 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^5$, Drehzahl 7.5 1/min und
Treibmittelanteil 3.4 % CO₂

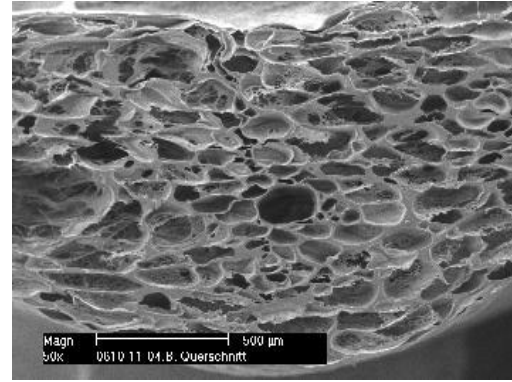


Abb. 4-13: REM-Aufnahme 50fache Vergrößerung
PP-Schaumquerschnitt mit hoher Kapillarität,
 $c = 3.98 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^5$, Drehzahl 10.5 1/min und
Treibmittelanteil 3.6 % CO₂

4.1.1.3 Zusammenfassung

Die dargelegten Ergebnisse bestätigen, dass sowohl die Drehzahleinstellung der Schmelzepumpe B [1/min] als auch der prozentuale Treibmittelanteil an Kohlendioxid in der Polymereschmelze die Struktur und die Eigenschaften der Schaummembranen (Dicke, Schaumdichte, Offenelligkeit, Luft- bzw. Wasserdurchfluss) signifikant beeinflussen. Teilweise korrelierten die Schaumeigenschaften mit den eingestellten Parametern. Innerhalb des durchgeführten Versuchsplans (Tab. 4-1) führte die Erhöhung des Treibmittelanteils (Drehzahlen = konst.) zu einer Zunahme der Schaumdicke (Abb. 4-1), Abnahme der Schaumdichte (Abb. 4-2) und Abnahme der Offenelligkeit (Abb. 4-3). Die betrachtete Drehzahlerhöhung bedingte die Zunahme der gemessenen Schaumdicke (Abb. 4-1). Ansatzweise nimmt mit Erhöhung der Drehzahl die Offenelligkeit zu (Abb. 4-3). Wasser- und Luftdurchflusswerte (Abb. 4-5, Abb. 4-6) der Schaummembranen sind in ihren Verläufen tendenziell ähnlich. Eine deutlich hohe Kapillarität wies der Schaumstoff auf, der bei einer hohen Drehzahl von 10.5 1/min und einem hohen Treibmittelanteil von 3.6 % Kohlendioxid extrudiert wurde. Es kann vermutet werden, dass sowohl die Offenelligkeit als auch die Durchflusswerte des Schaums u.a. mit der Anzahl an Defekten in der Schaumstruktur korrelieren. Da diese Defekte auch aufgrund der Faltenbildung entstehen können, sollte einer Faltenbildung entgegengewirkt werden. Dieses könnte durch einen optimierten Abzugsprozess des geschäumten Polymerschlauchs erreicht werden. Nach dem Aufschäumen des Polymers am Düsenaustritt sollte dieses innerhalb kurzer Zeit auf einen passenden Kühldorn gezogen werden. Der Kühldorn sollte so beschaffen sein, dass ein Auseinanderziehen der gebildeten Schaumfalten erfolgt. Für die in diesem Kapitel beschriebene Versuchsreihe (Tab. 4-1) wurde ein Kühldorn mit einem Durchmesser von 70 mm verwendet. Es steht ein weiterer Kühldorn mit größerem Durchmesser (120 mm) zur Verfügung. Der geschäumte Polypropylenschlauch könnte durch Verwendung des größeren Kühldorns insgesamt auf eine größere Fläche ausgedehnt werden, so dass die Falten weniger stark ausgeprägt sind. Entscheidend für den Abzugsprozess des geschäumten Polymers ist

weiterhin die Dehnfähigkeit der Schmelze. Diese kann, je nach verwendetem Polymer, unterschiedlich hoch sein. Eine hohe Schmelzedehnfähigkeit wird mit dem Polypropylen Blockcopolymer 71 EK 71 PS erzielt. Durch Zugabe von 10 % 71 EK 71 PS ist es möglich, den Polymerschlauch auf den Kühldorn mit 120 mm Durchmesser zu ziehen (siehe Abschnitt 4.1.3). Im folgenden Kapitel 4.1.2 werden die Ergebnisse der Versuchsreihe beschrieben, die durchgeführt wurde, um den Einfluss der Abzugsgeschwindigkeit, unter anderem auf die Entstehung von Schaumfalten, zu untersuchen.

4.1.2 Einfluss der Abzugsgeschwindigkeit

Der Abzug der Schaumfolie erfolgt mit einer Abzugsvorrichtung mit gummierten Walzen. Hierbei kann die Abzugsgeschwindigkeit manuell von 0 – 10 m/min eingestellt werden. In [44] wird erwähnt, dass die Abzugsgeschwindigkeit Einfluss auf die Schaummorphologie haben kann.

4.1.2.1 Versuchsziel und -durchführung

Es soll festgestellt werden, welchen Einfluss die eingestellte Abzugsgeschwindigkeit der im Extrusionsprozess verwendeten Abzugsvorrichtung auf folgende Schaumeigenschaften hat:

- Schaummorphologie
- Schaumdicke in μm
- Schaumdichte in g/cm^3
- Kapillarität des Schaums in cm^5

Für die Extrusionsversuche wurde eine Polymermischung aus 75 % linearem Polypropylen (PPC 3660), 15 % verzweigtem Polypropylen (PF 814) und 10 % Polypropylen Blockcopolymer (71EK71PS) verwendet. Der Nukleierungsmittelanteil lag bei 2 % (NUC 5515). Während der Schaumextrusion wurde ein Treibmittelanteil von 3,2 %, eine Schmelzetemperatur von 173 °C und ein Werkzeugdruck von ca. 100 bar eingestellt. Anschließend erfolgte die Einstellung unterschiedlicher Abzugsgeschwindigkeiten von 4 m/min, 5 m/min, 6 m/min, 7 m/min. Von den extrudierten Schaumfolien wurden REM-Aufnahmen angefertigt sowie Dicke, Dichte und Kapillarität gemessen.

4.1.2.2 Ergebnisse

In den Abb. 4-14 bis Abb. 4-21 sind die REM-Bilder der Querschnitte der mit unterschiedlichen Abzugsgeschwindigkeiten extrudierten Schaumfolien mit jeweils 50facher Vergrößerung dargestellt. Es ist ersichtlich, dass mit zunehmender Abzugsgeschwindigkeit dünnere Folien extrudiert werden. Dieses stimmt mit den in Abb. 4-22 dargestellten Messwerten für die Schaumdicke überein.

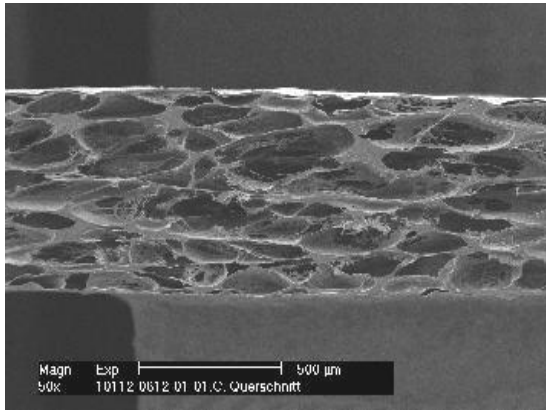


Abb. 4-14: Querschnitt Abzug 4 m/min

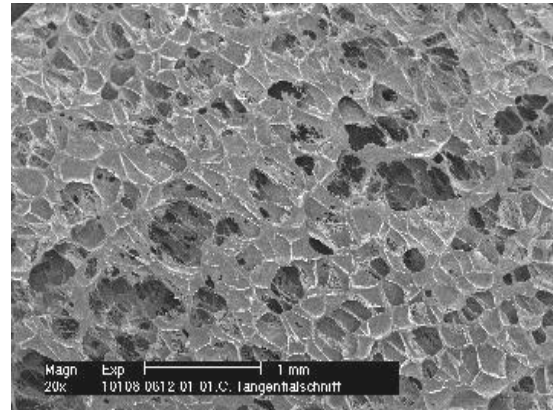


Abb. 4-15: Tangentialschnitt Abzug 4 m/min

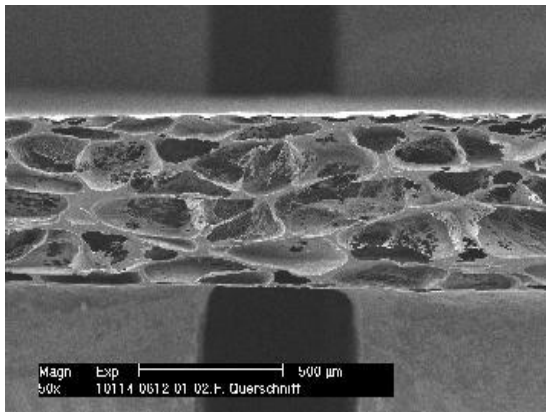


Abb. 4-16: Querschnitt Abzug 5 m/min

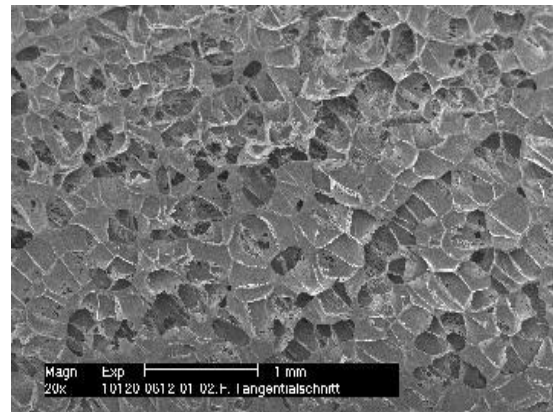


Abb. 4-17: Tangentialschnitt Abzug 5 m/min

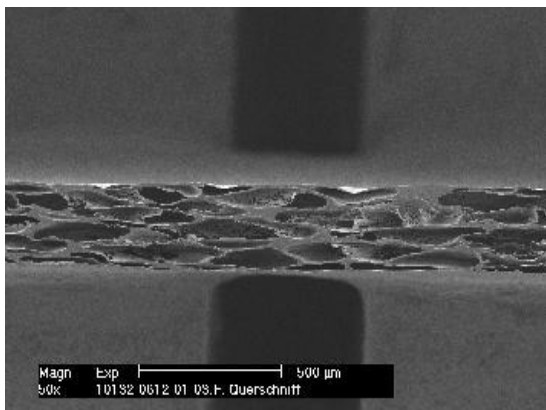


Abb. 4-18: Querschnitt Abzug 6 m/min

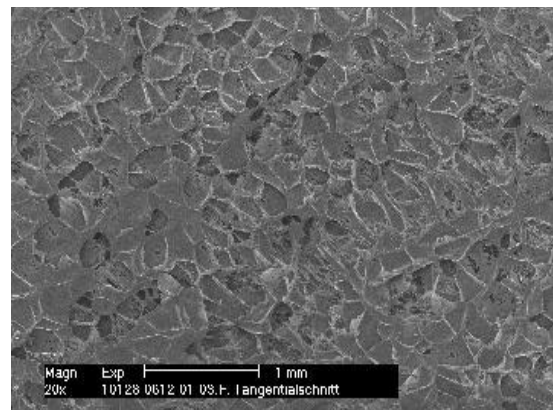


Abb. 4-19: Tangentialschnitt Abzug 6 m/min

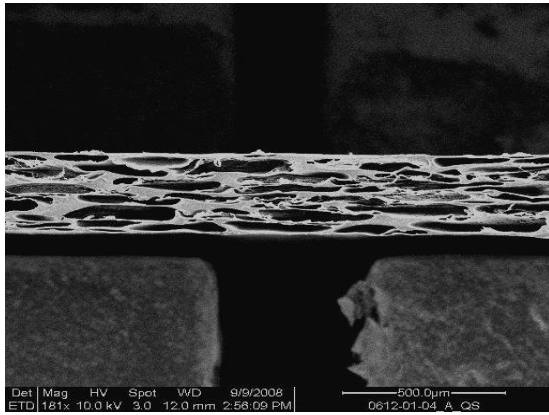


Abb. 4-20: Querschnitt Abzug 7 m/min

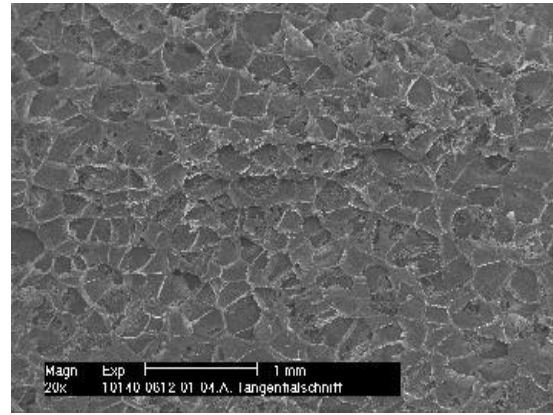


Abb. 4-21: Tangentialschnitt Abzug 7 m/min

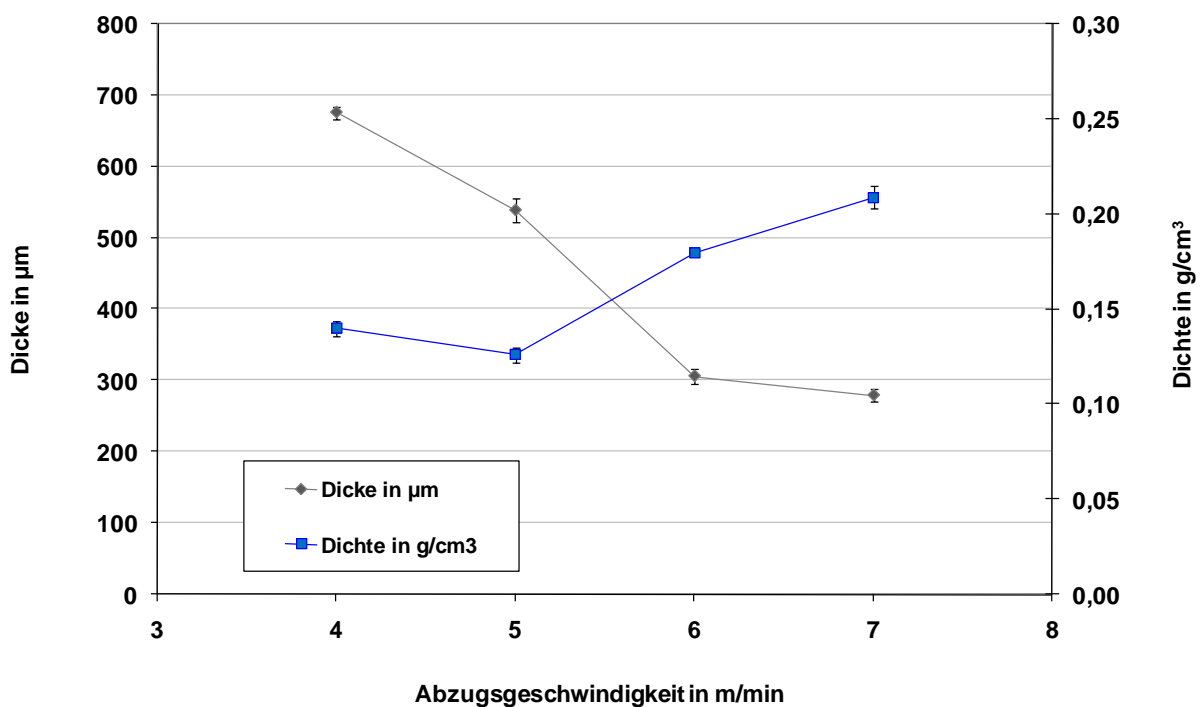


Abb. 4-22 Abhängigkeit der Schaumdicke bzw. Schaumdichte von der eingestellten Abzugsgeschwindigkeit, Mittelwerte aus 5 Wiederholungsmessungen

Für die Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit von 4 auf 7 m/min wird eine Abnahme der Schaumdicke von 680 auf 280 μm festgestellt, dies entspricht 42 %. Mit der Abnahme der Schaumdicke geht eine Zunahme der Schaumdichte einher (Abb. 4-22). Hier wird für die Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit von 4 auf 7 m/min eine Dichteerhöhung um 33 % von 0,140 auf 0,209 g/cm^3 festgestellt. Bei einer hohen Abzugsgeschwindigkeit wird folglich ein kompakterer Schaum extrudiert. Dieses wird auch bei dem Vergleich von Abb. 4-20 (Abzug 7 m/min) mit Abb. 4-14 (Abzug 4 m/min) deutlich.

In dem Tangentialschnitt der Schaumfolie, die bei niedriger Abzugsgeschwindigkeit extrudiert wurde (4 m/min) ist eine hohe Anzahl an offenen Zellen aber auch an defekten Stellen ersichtlich. Hingegen treten bei höheren Abzugsgeschwindigkeiten (5 m/min, 6 m/min, 7 m/min) weniger defekte Strukturen in Erscheinung. Eine mögliche Ursache könnte eine Verfestigung der Polymerkettenstruktur sein. Während des Abziehens der Schaumfolie findet eine Orientierung in Abzugsrichtung statt. Zudem kühlt die Schaumfolie ab. Daher könnte eine gleichmäßige Fixierung der Polymerketten in Längsrichtung oder Abzugsrichtung erfolgen, die insgesamt zu einer mechanischen Verfestigung führt [72]. Diese Verfestigung könnte einerseits der Entstehung von Defekten entgegenwirken und so eine unbeschädigten Schaumstruktur (Abb. 4-21) begünstigen. Andererseits könnte aufgrund der zunehmenden Verfestigung die Offenzelligkeit abnehmen, da die Schaumzellen weniger stark wachsen bzw. „platzen“ würden. Die Messung der Offenzelligkeit der diskutierten Proben (Abb. 4-14 bis Abb. 4-21) war nicht möglich, da ihre geschlossene Hautoberfläche nicht entfernt werden konnte, ohne die Schaumstruktur zu beschädigen. Das schnelle Aufreißen und Zerstören der Oberfläche könnte durch die geringe Anzahl von Zellschichten verursacht werden, die in den Querschnitten der Schäume ersichtlich sind.

Um einen Eindruck von der Saugfähigkeit der Proben zu bekommen, wurden zusätzlich deren Kapillaritätskonstanten ermittelt (Abb. 4-23).

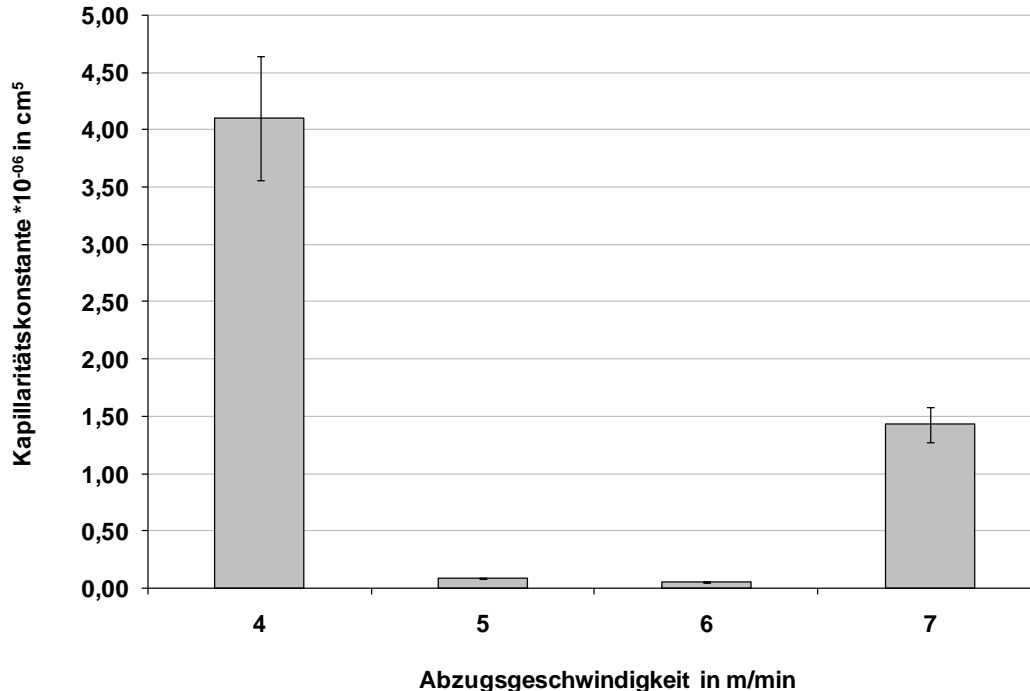


Abb. 4-23 Kapillaritätskonstante in Abhängigkeit von der eingestellten Abzugsgeschwindigkeit, Mittelwert aus 5 Wiederholungsmessungen

Wie in Abschnitt 4.2.1 erwähnt, ist die Kapillaritätskonstante abhängig von der Anzahl und dem Durchmesser der vorliegenden Kapillaren. Für die niedrigste Abzugsgeschwindigkeit (4

m/min) wurde die höchste Kapillaritätskonstante von $4.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^5$ detektiert. Eine hohe Anzahl offener Zellen könnte hier der Grund für große Kapillardurchmesser im Schaum und die daraus resultierende hohe Kapillarität sein. Mit weiterer Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit (5 bzw. 6 m/min) treten Kapillaritätskonstanten auf, die um zwei Zehnerpotenzen niedriger liegen (8 bzw. $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^5$). Das heißt, die Anzahl und der Durchmesser der in diesen Proben vorliegenden Kapillaren müsste geringer sein. Erst bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 7 m/min steigt die Kapillaritätskonstante erneut an ($1.4 \cdot 10^{-6}$). Es wäre denkbar, dass hier erneut ein Optimum der Abzugsgeschwindigkeit erreicht wird, bei dem eine hohe Anzahl an Kapillaren in Extrusionsrichtung gebildet wird.

4.1.2.3 Zusammenfassung

Die zuvor beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass die Variation der Abzugsgeschwindigkeit für konstant eingestellte Anlagen- und Materialparameter zu einer Veränderung der Schaumeigenschaften (Dicke, Dichte, Kapillarität) führt und Auswirkungen auf die Anzahl von offenen Zellen und Defekten hat. Innerhalb des untersuchten Prozessfensters liegen weniger Defekte bei den höheren Abzugsgeschwindigkeiten (5-7 m/min) vor. Für einen späteren Produktionsprozess könnte es nützlich sein, dass über die Abzugsgeschwindigkeit geringe Korrekturen bezüglich Schaumdicke und Schaumdichte vorgenommen werden können. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass eine weitere Auswertung der Abzugsgeschwindigkeit in Abschnitt 4.2.2 vorgenommen wird, welches die Entwicklung eines Bildverarbeitungsprogrammes für die Auswertung von REM-Aufnahmen beinhaltet.

4.1.3 Einfluss von Polymeren mit unterschiedlichen Schmelzflussindizes (MFI)

Für die Schaumextrusion wird ein Standardpolymergemisch aus 80% linearem Polypropylen (PPC 3660) und 20% verzweigtem Polypropylen (PF 814) verwendet. Die Polymere weisen unterschiedliche Schmelzflussindizes (MFI) auf. Anhand des Vergleichs der MFI können Aussagen über die Fließfähigkeit von Formmassen getroffen werden. Der Schmelzflussindex (MFI) gibt diejenige Masse in Gramm an aufgeschmolzener Formmasse an, die während 10 Minuten bei einer bestimmten Temperatur und unter einer bestimmten Last durch eine normierte Kapillare gedrückt wird [6]. Das lineare Polypropylen weist einen MFI von 2,49 g/ 10 min auf. Es ist im Vergleich zum verzweigtem Polypropylen fließfähiger, denn dieses weist einen niedrigeren MFI von 1,3 g/ 10 min auf. In vorangegangenen Untersuchungen wurde bereits festgestellt, dass der MFI von Polymeren Auswirkungen auf die Schaumstruktur haben kann [73]. Je nach MFI des Polymers hat die Schmelze unter anderem eine bestimmte Dehnfähigkeit. Ist die Schmelzedehnfähigkeit hoch, so können die Schaumzellen bis zu einem hohen Radius wachsen, ohne dass Zellwände zerstört werden. Ist die Schmelzedehnfähigkeit gering, entstehen schneller Öffnungen oder Risse in den Zellwänden. Daher hat der MFI unter anderem Einfluss auf das Aufschäumverhalten des Polymers. Zudem ist denkbar, dass durch

eine hohe Schmelzedehnfähigkeit allgemein ein verbessertes Aufweiten des geschäumten Polymerschlauchs möglich ist. Somit könnte das Ziehen des Polymerschlauchs von dem Werkzeugaustritt auf den Kühldorn erleichtert werden.

4.1.3.1 Versuchsziel und -durchführung

Durch die Zugabe von Polymeren mit unterschiedlichen MFI soll deren Einfluss auf die Schaumdichte, die Offenzelligkeit und die Homogenität der Schäume untersucht werden. Ziel ist es, einen homogenen Schaum mit hoher Offenzelligkeit und niedriger Dichte zu extrudieren. Weiterhin soll beobachtet werden, wie sich die Polymerzugabe auf die Dehnfähigkeit des Polymerschlauchs auswirkt. Um Schaumfalten zu reduzieren, soll versucht werden, den Polymerschlauch auf einen Kühldorn mit einem Durchmesser von 120 mm zu ziehen. Bisher wurde ein kleinerer Kühldorn mit einem Durchmesser von 70 mm verwendet. Für die Versuchsreihe wurden Polypropylene mit unterschiedlichen MFI in verschiedenen prozentualen Anteilen (Tab. 4-2) zu der Standardpolymermischung gegeben. Die Standardpolymermischung beinhaltet 20 % eines verzweigten Polypropylens mit MFI 1.30 g/ 10 min und 80% eines linearen Polypropylens mit MFI 2.49 g/ 10 min (siehe Material und Methoden). Konstant gehalten wurden die Prozessparameter Temperatur, Druck, Drehzahl, Treibmittel- und Nukleierungsmittelanteil (Protokolle siehe Anhang). Anschließend wurden die Eigenschaften dieser Schäume hinsichtlich Morphologie, Dichte, Offenzelligkeit, Luftdurchfluss und Wasserdurchfluss untersucht.

Tab. 4-2: Versuchsübersicht - Polypropylene mit unterschiedlichen MFI

MFI [g/10min]	Polymertyp	Bezeichnung	Anteil [%]		
25.00	Homopolymer	PPH 9081	5	10	20
19.00	Homopolymer	PP 576 P	5	10	20
0.80	Heterophasisches Co- polymer	PPC 2660	5	10	20
0.30	Blockcopolymer	71 EK71 PS	5	-	20

4.1.3.2 Ergebnisse

In Abb. 4-24 wird die Schaumdichte als Funktion des zugegebenen Polymeranteils graphisch dargestellt. Zudem ist in den nachfolgenden Diagrammen jeweils ein Datenpunkt abgebildet, der die Schaumeigenschaft der Standardprobe (Polymermischung 80% lineares PPC3660, 20% verzweigtes PF814) aufzeigt.

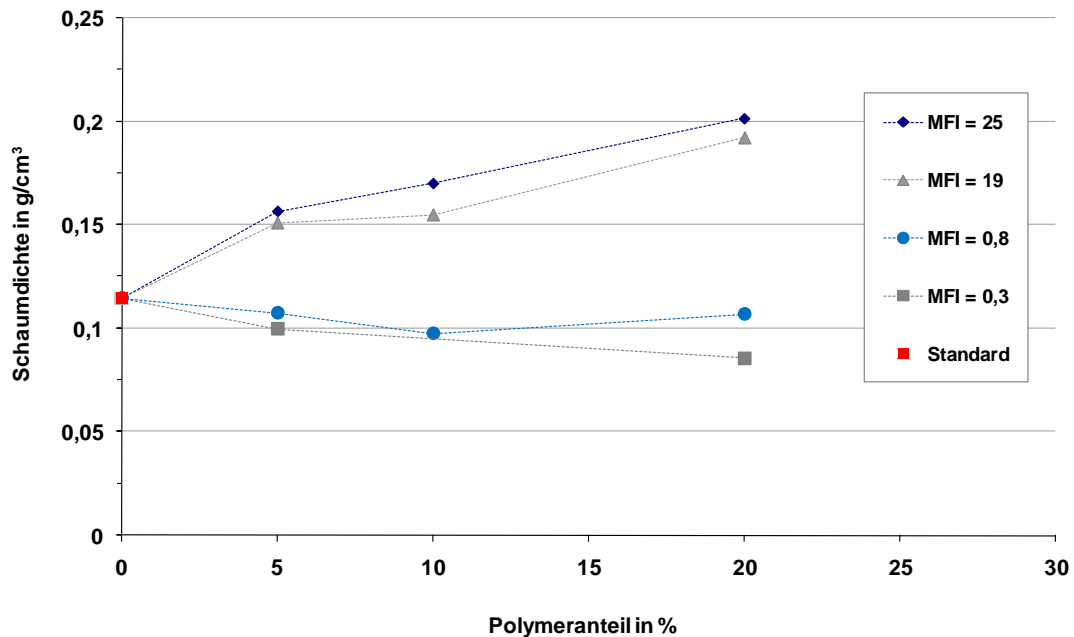


Abb. 4-24: Schaumdichte als Funktion des zugegebenen Polymeranteils, Mittelwert aus 5 Messungen

Das Diagramm veranschaulicht, dass bereits geringe Mengen der Zusatzpolymere (5 %) die Schaumdichte beeinflussen können. Polypropylene mit hohem MFI erhöhen die Schaumdichte. Hingegen kann die Schaumdichte durch Zugabe von Polypropylenen mit niedrigem MFI reduziert werden. Ein hoher MFI kennzeichnet niedrigviskose, fließfähige Schmelzen. Wenn die gasbeladene Polymerschmelze zu fließfähig ist, kann dies einerseits zum Kollabieren der gewachsenen Schaumzellen führen und somit eine kompakte Schaumstruktur bedingen. Andererseits ist es möglich, dass die Schmelze so „flüssig“ ist, dass das Blasenwachstum generell gehemmt ist. Gleiches gilt für eine zu hochviskose Schmelze, in der aufgrund ihrer hohen Zähigkeit die Schaumzellen nur erschwert wachsen könnten. Befindet sich die Schmelze jedoch in einem Viskositätsoptimum, können die Zellen gleichmäßig wachsen und es können Öffnungen in den Zellwänden entstehen. Dieses könnte zu der Abnahme der Dichte führen, wie in Abb. 4-24 zu sehen ist. In den Querschnitten der entsprechenden Schaumprobe (Abb. 4-26, Abb. 4-27) ist ersichtlich, dass wenig Kompaktmaterial vorliegt. Die Schaumzellen sind gut ausgebildet und weisen Öffnungen in ihren Zellwänden auf. Mit einem Zusatz von 20 % der hochviskosen Polymere (MFI 0.8/ MFI 0.3) kann die Schaumdichte von 0.12 g/cm^3 auf ca. 0.08 g/cm^3 gesenkt werden, welches prozentual einer Dichteabnahme um 34 % entspricht. Eine Polypropylenschaumdichte von $0,08 \text{ g/cm}^3$ ist, verglichen zu anderen Schäumen (siehe Kapitel 2) sehr niedrig.

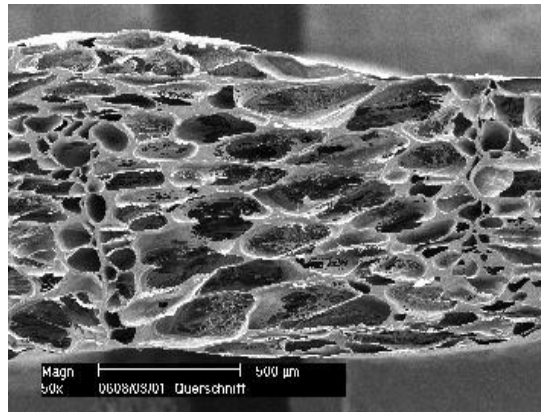


Abb. 4-25: Standardpolymermischung, REM Querschnitt 50fach Schaumdichte 0,115 g/cm³

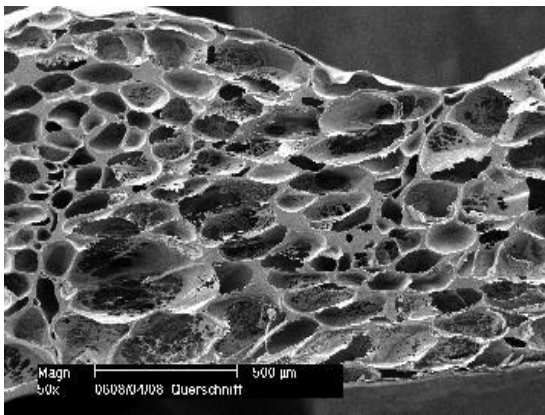


Abb. 4-26: 20% PP MFI 0.8, REM Querschnitt 50fach Schaumdichte 0,107 g/cm³

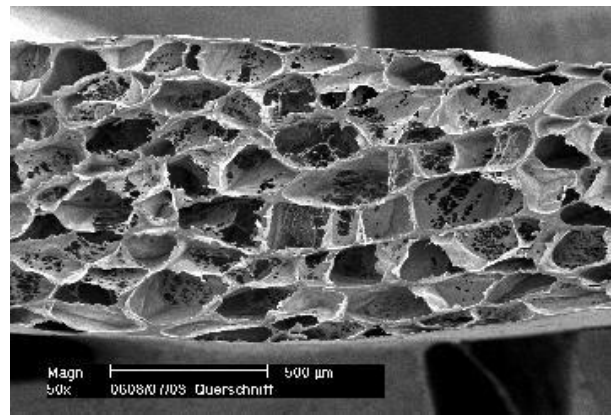


Abb. 4-27: 20% PP MFI 0.3, REM Querschnitt 50fach Schaumdichte 0,086 g/cm³

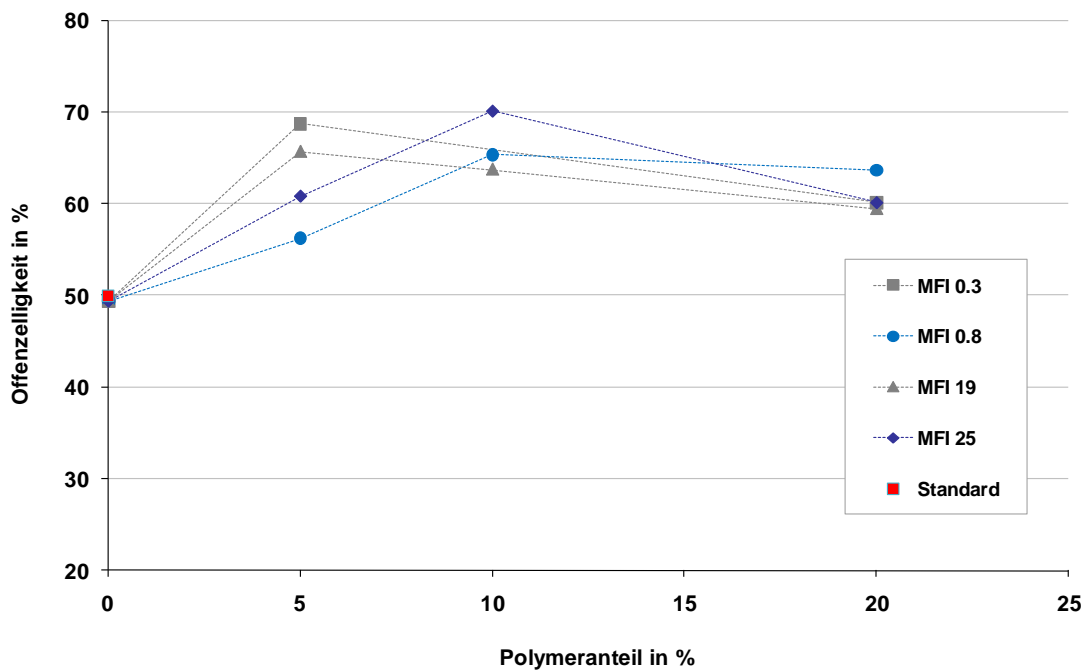


Abb. 4-28: Offenzelligkeit als Funktion des zugegebenen Polymeranteils, Mittelwert aus 5 Messungen

Abb. 4-28 zeigt die Offenzelligkeit als Funktion des Anteils des jeweiligen Zusatzpolymers. Bis zu einem Polymerzusatz von 5 % steigt die Offenzelligkeit für die in Abb. 4-28 betrachteten Proben an. Ein weiterer Anstieg der Offenzelligkeit ist anschließend nur für die Polymere mit den MFI 0.8 und 25 bis zu einem Anteil dieser von 10 % ersichtlich. Für einen prozentualen Anteil von 20 % der jeweiligen Polymere nehmen die Werte für die Offenzelligkeit ab. Insgesamt kann jedoch festgestellt werden, dass alle Schaumproben, die mit Zusatzpolymer extrudiert wurden, eine höhere Offenzelligkeit im Vergleich zu der Standardprobe aufweisen. Ein hoher Offenzelligkeitswert belegt, dass die Schaumstoffprobe nach Entfernung der Oberflächen (siehe 4.1.5) eine hohe Menge an Benetzungsmittel aufnehmen kann (siehe Kapitel 3). Hierfür müsste eine hohe Anzahl an Öffnungen in Extrusionsrichtung, aber auch senkrecht zur Extrusionsrichtung vorliegen. Durch die Zusatzpolymere mit unterschiedlichen MFI könnte die Viskosität der Schmelze so verändert werden, dass sich die Zellwände der Schaumzellen öffnen, diese jedoch trotzdem so stabil sind, dass sie nicht kollabieren. In den REM-Querschnitten, die von den Proben mit 5 % der Zusatzpolymere mit MFI 0.3 und MFI 0.8 angefertigt wurden (Abb. 4-29, Abb. 4-30), sind Öffnungen der Zellwände ersichtlich.

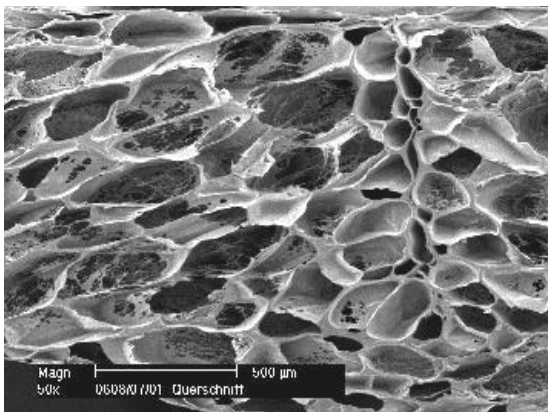


Abb. 4-29: 5 % PP MFI 0.3 REM Querschnitt 50fach

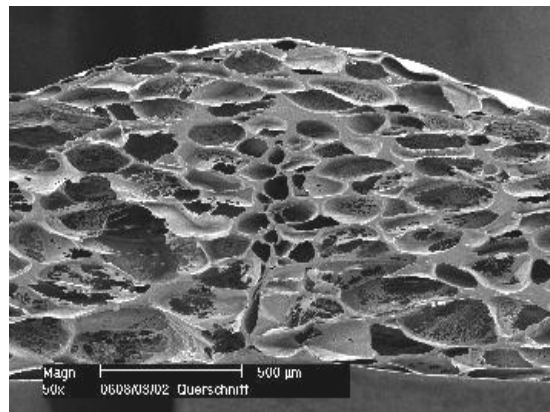


Abb. 4-30: 5% MFI 0.8 REM Querschnitt 50fach

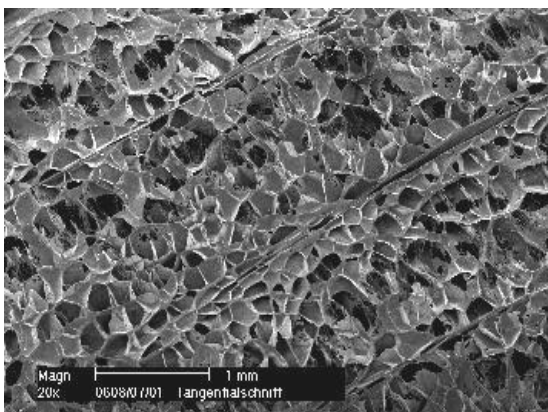


Abb. 4-31: 5% PP MFI 0.3 REM Tangential 20fach

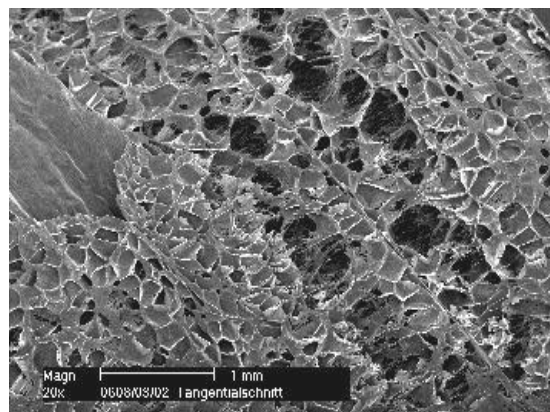


Abb. 4-32: 5% PP MFI 0.8 REM Tangential 20fach

In den entsprechenden Tangentialschnitten können einige defekte Stellen festgestellt werden, die eine hohe Aufnahme des Benetzungsmittels verursacht haben könnten (Abb. 4-31, Abb. 4-32). Zusätzlich muss erwähnt werden, dass das verwendete hochviskose Polypropylen

71EK71PS mit dem MFI 0.3 g/10 min ein Blockcopolymer ist, das auch Polyethylen enthält und insgesamt ein hohes Molekulargewicht aufweist. Das Polyethylen könnte der Schmelze aufgrund des hohen Molekulargewichtes eine zusätzliche Schmelzefestigkeit verleihen, die ab einem hohen Anteil des Zusatzpolymers das Aufschäumverhalten beeinflusst. Zum Beispiel könnte es dadurch zu der geringen Offenzelligkeit kommen, die in Abb. 4-28 für 20 % des verwendeten 71EK71PS mit MFI 0.3 ersichtlich ist.

Der Luftdurchfluss der Schaumproben ist ebenfalls von Art und Anteil der Zusatzpolymere abhängig (siehe Abb. 4-33). Signifikant ist der Anstieg des Luftdurchflusses bei Zugabe des hochviskosen Polymers mit einem MFI von 0.8 g/10 min. Durch Zugabe von 20 % dieses Polymers wird der Luftdurchfluss verdoppelt. Einen erhöhenden Effekt auf den Luftdurchfluss weist auch das zweite hochviskose Polymer (MFI 0.3) auf. Bei Zugaben bis zu 10 % erhöht sich auch hier der Luftdurchfluss um ca. 50 %. Der Luftdurchfluss wird nach Entfernen der Schaumoberflächen senkrecht zu der Extrusionsrichtung gemessen.

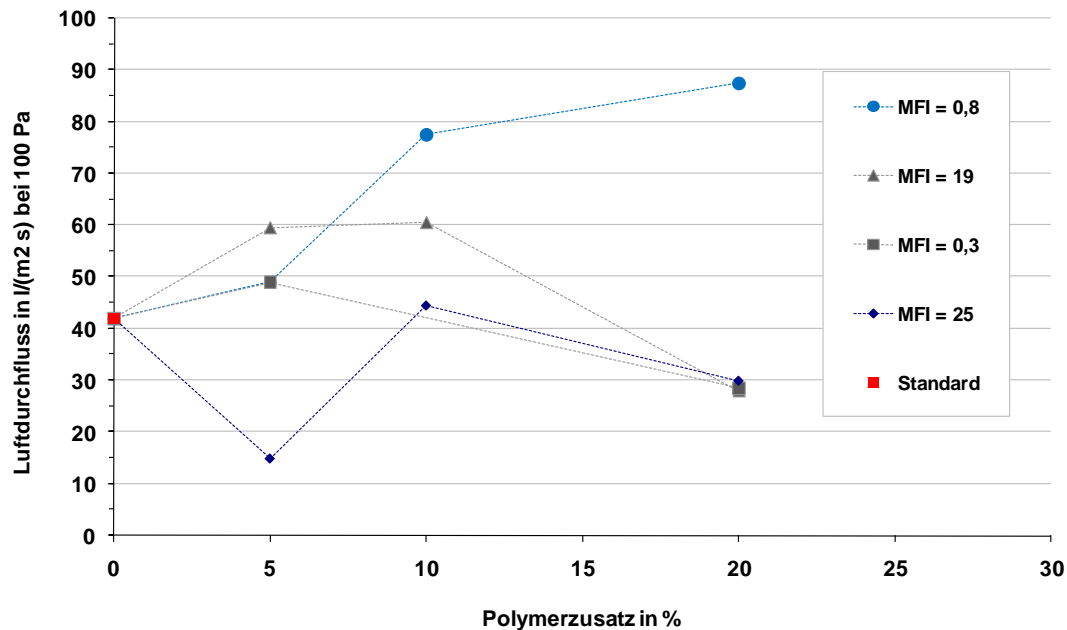


Abb. 4-33: Luftdurchfluss in Abhängigkeit vom zugegebenen Polymeranteil, Mittelwert aus 5 Messungen

Ein hoher Luftdurchfluss ergibt sich für Proben, die eine hohe Durchlässigkeit senkrecht zu der Extrusionsrichtung aufweisen. Dies können geöffnete Zellwände (Abb. 4-28), aber auch defekte Stellen sein. Der Tangentialschnitt der Schaumprobe, die den höchsten Luftdurchfluss besitzt (Abb. 4-35), zeigt im Vergleich zu der Standardprobe (Abb. 4-34) größere Defektflächen. Bei einer weiteren Zugabe oberhalb von 10 % kehrt sich dieser Effekt um, was darauf zurückzuführen sein könnte, dass die Bildung von offenen Zellwänden beziehungsweise von Defekten in einer hochviskosen, dehnfähigen Schmelze geringer ist. Dementsprechend wurde im Tangentialschnitt der Probe mit 20 % des hochviskosen Polymers (MFI 0.3) eine engere Zellstruktur festgestellt (Abb. 4-36). Eine Begründung hierfür könnte wiederum das im

Blockcopolymer enthaltene Polyethylen sein, das aufgrund der höheren Dehnfestigkeit zu weniger defekten Strukturen führt.

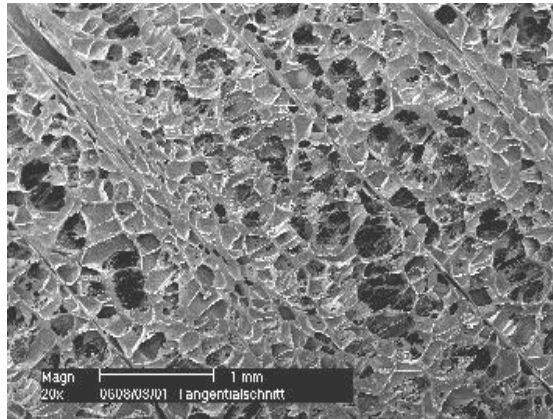


Abb. 4-34: Standardpolymermischung, REM Querschnitt 50fach

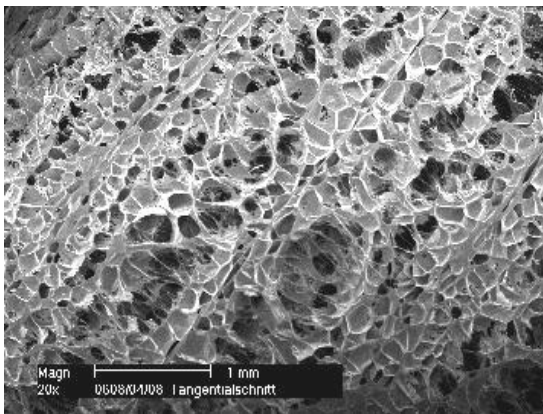


Abb. 4-35: 20% PP MFI 0.8, REM Querschnitt 50fach

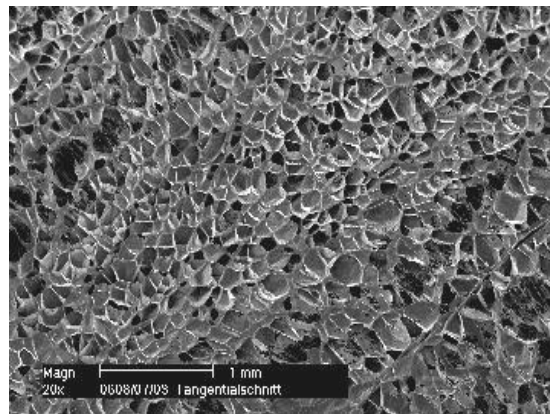


Abb. 4-36: 20% PP MFI 0.3, REM Querschnitt 50fach

Zum Stabilisieren der Standardmischung bestehend aus 80 % linearem PPC 3660 und 20 % verzweigtem PF 814 wird ein Kühldorn mit einem Durchmesser von 70 mm verwendet. Hier kommt es zu der Bildung von Schaumfalten (Abb. 4-37), da der geschäumte Schlauch nicht genügend auseinander gezogen wird. Es ist jedoch nicht möglich, den aus der Standardmischung extrudierten Schlauch über einen größeren Kühldorn zu ziehen (Durchmesser = 120 mm), ohne Risse oder Beschädigungen zu verursachen, da die Polymermischung eine zu geringe Festigkeit aufweist. Durch die Zugabe des Polymer mit einem MFI von 0.3 g/10 min kann die Schmelzfestigkeit erhöht werden. Somit ist es möglich, den aus dem Werkzeug austretenden Polymerschlauch über einen Kühldorn mit einem Durchmesser von 120mm zu ziehen.

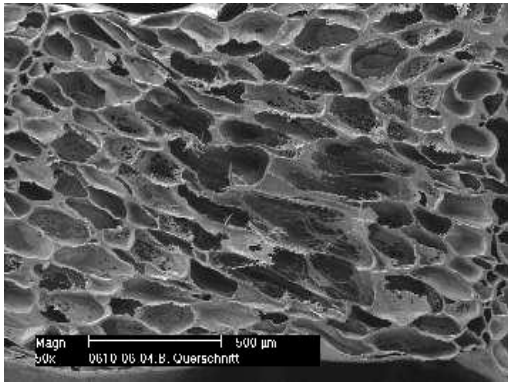


Abb. 4-37: Kühldorndurchmesser 70 mm Schaumquerschnitt 50fach

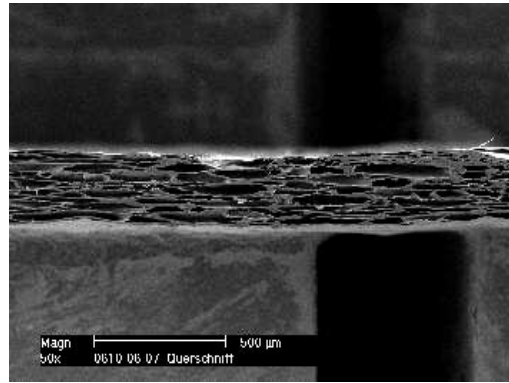


Abb. 4-38: Kühldorndurchmesser 120 mm Schaumquerschnitt 50fach

In Abb. 4-37 und Abb. 4-38 sind zwei Schaumquerschnitte dargestellt, die mit einem Kühldorn vom Durchmesser 70 mm beziehungsweise 120 mm aus der gleichen Polymermischung hergestellt wurden. Die Polymermischung beinhaltete 70 % lineares Polypropylen, 10 % verzweigtes Polypropylen und 20 % des hochviskosen Polymers (MFI 0.3). Durch die Verwendung des größeren Kühldorns (Abb. 4-38) werden die Schaumfalten reduziert und eine homogenere Struktur erreicht. Die Oberfläche des Schaumquerschnitts ist aufgrund der geringeren Faltenanzahl glatter.

4.1.3.3 Zusammenfassung

Es konnte nachgewiesen werden, dass der MFI der verwendeten Polymere unter anderem maßgebend für die Schaumeigenschaften ist. Durch die Zugabe von Polymeren mit niedrigen MFI (0.3 bzw. 0.8 g/10 min) kann die Schaumdichte reduziert werden (Abb. 4-24). Die Offenporigkeit und der Luftdurchfluss können innerhalb eines bestimmten prozentualen Bereichs der hochviskosen Polymere (zwischen 5 und 10 %) erhöht werden. Sehr bedeutend ist zudem, dass durch Zugabe des Polymers mit MFI 0.3 die Schmelzdehnfähigkeit erhöht wird. Der Polymerschlauch kann somit nach Austritt aus der Düse auf einen Kühldorn mit einem Durchmesser von 120 mm gezogen werden.

4.1.4 Einfluss des Nukleierungsmittels

Zum Schäumen von Polymeren können unterschiedliche Nukleierungsmittel eingesetzt werden. Form und Eigenschaften der hierfür verwendeten Rohstoffe können maßgebend für den resultierenden Schaumstoff sein [26-29]. Für die Extrusion der Schaummembranen wird im Rahmen dieser Arbeit Talkum als Standard-Nukleierungsmittel eingesetzt (NUC 5515, Clariant Masterbatches GmbH, Ahrensburg). Das als Masterbatch verwendete NUC 5515 (Abb. 4-39) beinhaltet fünfzig Gewichtsprozent des Rohstoffs Talkum und fünfzig Gewichtsprozent Polyethylen-Trägermaterial. Talkum ist ein plättchenförmiges Schichtsilikat mit der chemischen Formel $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ [74]. Wie in Abb. 4-40 ersichtlich ist, weist der Rohstoff Talkum Partikelgrößen von ca. 10 µm und größer auf. Vergleichend zum Standardnukleierung-

smittel Talkum (siehe Kapitel 3) sollen weitere Nukleierungsmittel mit anderen Eigenschaften getestet werden. Ausgewählt wurde hierfür ein Kieselgurtyp. Kieselgur besteht zu großen Teilen aus den porösen Siliziumdioxidschalen fossiler Kieselalgen (Diatomeen). Aufgrund seiner porösen Struktur wird es für die Tiefenfilter-, aber auch in der Anschwemmfiltration verwendet [75, 76]. Ergänzend wurden zwei Illite mit unterschiedlichen Partikelgrößen als Nukleierungsmittel erprobt. Illite sind plättchenförmige Tonminerale mit der chemischen Formel $K_{0,65}Al_{2,0}Al_{0,65}Si_{3,35}O_{10}(OH)_2$ [77, 78].

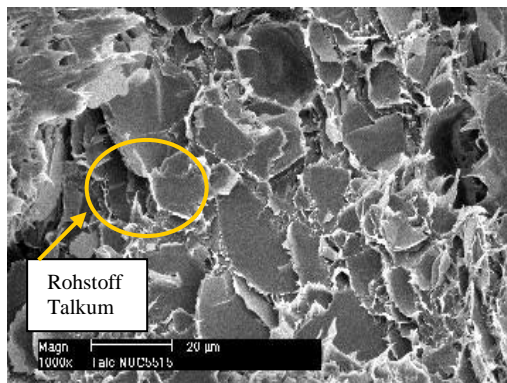


Abb. 4-39: Talkum Masterbatch NUC 5515 REM 1000fach

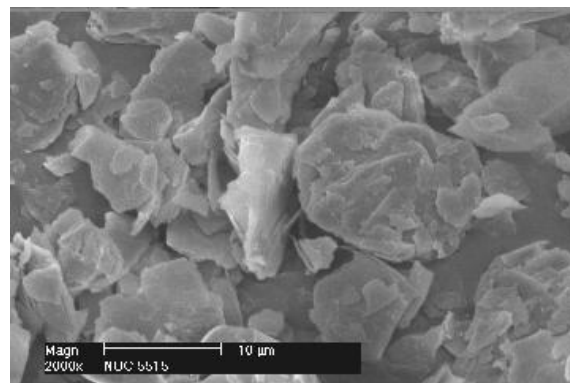


Abb. 4-40: Talkum Rohstoff REM 2000fach

4.1.4.1 Versuchsziel und -durchführung

Kieselgur soll als Nukleierungsmittel getestet werden, um den Einfluss der porösen Struktur des Rohstoffs auf die Schaumstruktur zu untersuchen. Ziel ist es weiterhin, die Porosität des Schaumstoffs zu erhöhen. Die Wirkung von Illiten, welche kleinere Partikelgrößen und eine gleichmäßigere Partikelgrößenverteilung als das im NUC 5515 verwendete Talkum (Abb. 4-40) aufweisen, soll untersucht werden. Aufgrund der hohen Anzahl fein verteilter, kleiner Partikel soll eine Erhöhung der Nukleierungsrate und somit eine feine, gleichmäßige Zellstruktur erreicht werden. Die geschäumten Membranen sollen hinsichtlich ihrer Oberflächenbeschaffenheit, Schaumstruktur, Dicke und Dichte untersucht werden. Für die Prinzipversuche wurden von der Clariant Masterbatches GmbH (Ahrensburg) spezielle Masterbatches der jeweiligen Rohstoffe angefertigt. Die Kieselgur wurde zu einem Masterbatch verarbeitet, das vierzig Gewichtsprozent des Rohstoffs Kieselgur und sechzig Gewichtsprozent des Trägermaterials Polypropylen (PPC 3660, MFI 1.3 g/10min) beinhaltet. Um die eventuelle Zerstörung von Kieselgurstrukturen durch Compoundierung zu beurteilen, wurden Bilder mit dem Rasterelektronenmikroskop von dem Masterbatch angefertigt. Die Bilder (Abb. 4-41, Abb. 4-42) zeigen, dass die Strukturen der Kieselgur unbeschädigt vorliegen.



Abb. 4-41: Kieselgur Masterbatch 1500fach

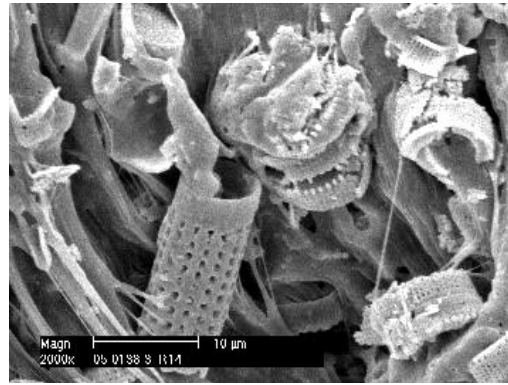


Abb. 4-42: Kieselgur Masterbatch 200fach

In den Illit-Masterbatches liegen jeweils vierzig Gewichtsprozent des Rohstoffs Illit und sechzig Gewichtsprozent eines Polypropylen Homopolymers als Trägermaterial vor. Die Masterbatches unterscheiden sich aufgrund der Partikelgrößen des Rohstoffs Illit. Folgende Masterbatches wurden getestet:

- Mikroillit-PP-Masterbatch (Abb. 4-43) mit dem Rohstoff Mikroillit (Abb. 4-44)
Partikelgrößen im Mikrometerbereich (10^{-6} m)
- Nanoillit-PP-Masterbatch (Abb. 4-45) mit dem Rohstoff Nanoillit (Abb. 4-46)
Partikelgrößen im Nanometerbereich (10^{-9} m)

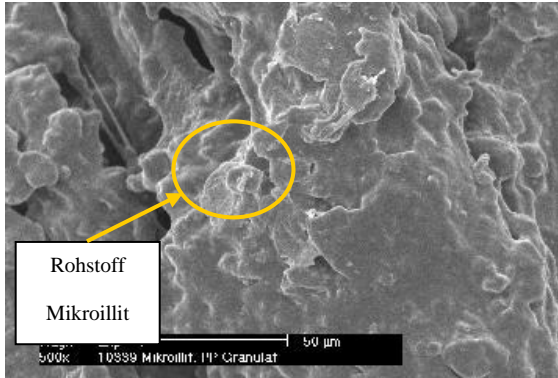


Abb. 4-43: Mikroillit Masterbatch REM 500fach

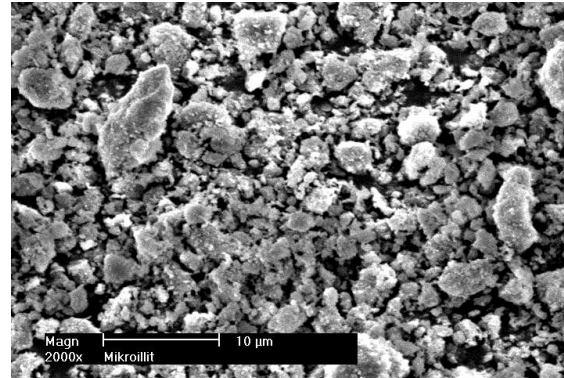


Abb. 4-44: Mikroillit Rohstoff REM 2000fach

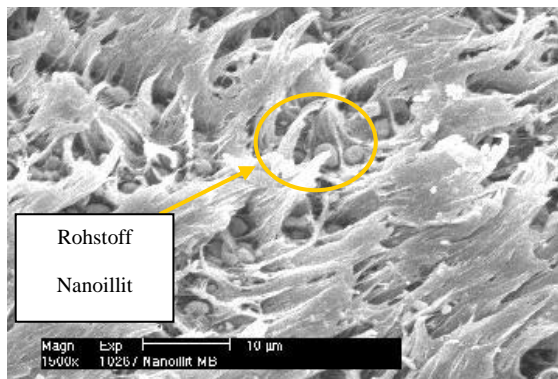


Abb. 4-45: Nanoillit Masterbatch REM 1500fach

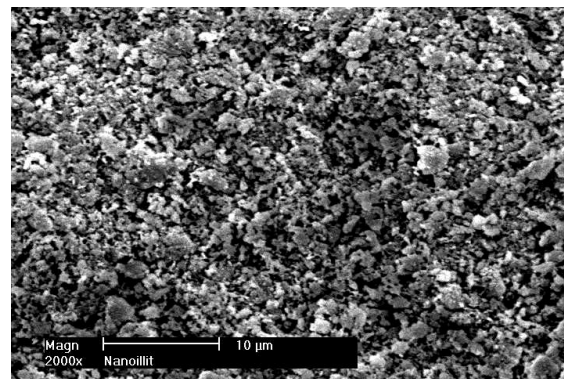


Abb. 4-46: Nanoillit Rohstoff REM 2000fach

In Abb. 4-44 und Abb. 4-46 ist ersichtlich, dass Mikro- und Nanoillit kleinere Partikelgrößen und sphärischere Partikelformen im Vergleich zum Talkum (Abb. 4-40) aufweisen. In den Masterbatches (Abb. 4-43; Abb. 4-45) liegen die Rohstoffe jedoch teilweise koaguliert vor.

Die mit Mikroillit, Nanoillit bzw. Kieselgur angefertigten Masterbatches (siehe Kapitel 3) wurden in unterschiedlichen prozentualen Anteilen als Nukleierungsmittel zu einer Standardpolymermischung dosiert (Tab. 4-3). Kieselgur wurde als Nukleierungsmittel zum Schäumen von 80 % linearem Polypropylen (PPC 3660) und 20 % verzweigtem Polypropylen (PF 814) verwendet. Die Stabilisierung der Kieselgurschäume wurde auf einem Kühldorn mit einem Durchmesser von 70 mm vorgenommen. Der Treibmittelanteil wurde für diese Versuchsreihe konstant auf 5 % CO₂ eingestellt. Für konstante Kieselguranteile wurden die Prozessparameter Schmelztemperatur, Werkzeugdruck und Drehzahl variiert (Tab. 4-3).

Tab. 4-3: Versuchsübersicht Nukleierungsmittel Kieselgur

Versuchsnummer	Anteil Kieselgur	Schmelztemperatur	Werkzeugdruck	Drehzahl SP _B
	in %	in °C	in bar	in 1/min
1	0	172	72	5.7
2	0.8	172	71	5.7
3	0.8	172	77	5.7
4	1.6	172	65	9.0
5	1.6	172	78	9.0
6	1.6	171	67	9.0
7	10.0	171	71	9.0

Die für die Illite verwendete Standardmischung beinhaltet zusätzlich zu den linearen und verzweigten Polypropylenen 10 % eines PP-Blockcopolymers (71EK71PS), welches die Schmelzfestigkeit erhöht. Daher wurden die Illit-Schäume auf einem Kühldorn mit einem Durchmesser von 120mm stabilisiert (siehe Abschnitt 4.1.3). Für jeweils konstant eingestellte Anteile der Nano- und Mikroillite wurden bestimmte Prozessparameter variiert, um die Wirkung der Nukleierungsmittel in unterschiedlichen Prozessfenstern beurteilen zu können (Tab. 4-4, Tab. 4-5).

Tab. 4-4: Versuchsübersicht Nukleierungsmittel Mikroillit

Anteil Mikroillit lit in %	Werkzeugdruck in bar	Abzugsgeschwindigkeit in m/min	Kühldorndurchmesser in mm	Kühldorntemperatur in °C
0	113	5.0	120	30
1.0	122	5.0	120	30
1.0	114	6.0	120	30
1.0	112	6.6	120	30
1.0	118	5.0	120	27
1.0	118	5.0	120	25
1.0	118	5.0	120	23
1.0	143	5.0	120	30
1.0	165	4.8	120	30

Tab. 4-5: Versuchsübersicht Nukleierungsmittel Nanoillit

Anteil Nanoillit in %	Werkzeugdruck in bar	Abzugsgeschwindigkeit in m/min	Kühldorndurchmesser in mm	Kühldorntemperatur in °C
0	113	5.0	120	30
0.5	122	5,0	120	30
0.5	122	6,0	120	30
0.5	114	6,4	120	30
0.5	145	6,1	120	30
0.5	166	6,1	120	30

4.1.4.2 Ergebnisse Nukleierungsmittel Kieselgur

Die REM-Aufnahmen der Querschnitte (Abb. 4-47 bis Abb. 4-53) verdeutlichen, dass zelluläre Strukturen in den extrudierten Folien vorhanden sind.

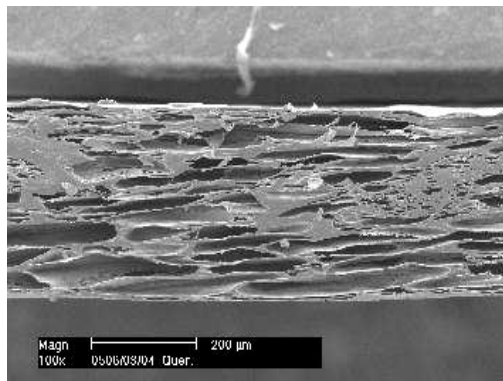


Abb. 4-47: Standard ohne Kieselgur

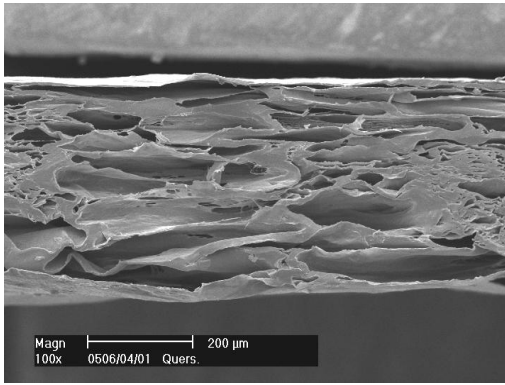


Abb. 4-48: Kieselguranteil 0.8%

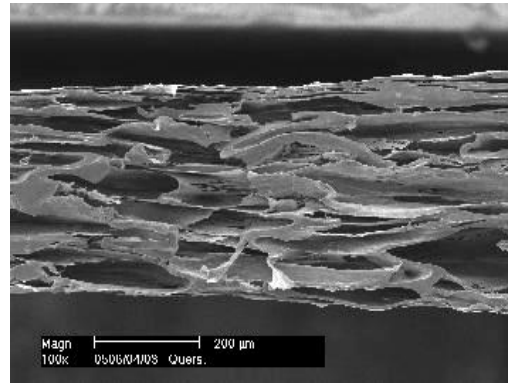


Abb. 4-49: Kieselguranteil 0.8%, Werkzeugdruckerhöhung

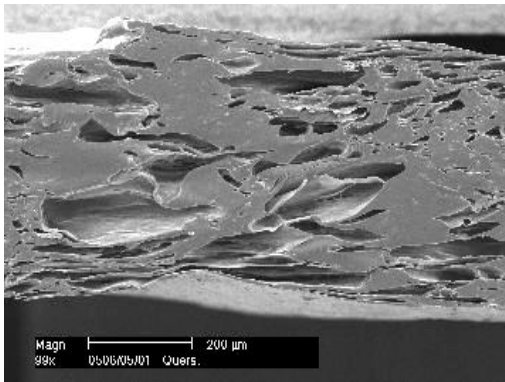


Abb. 4-50: Kieselguranteil 1.6%

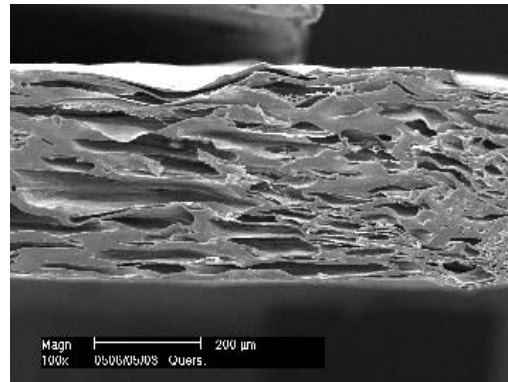


Abb. 4-51: Kieselguranteil 1.6%, Werkzeugdruckerhöhung

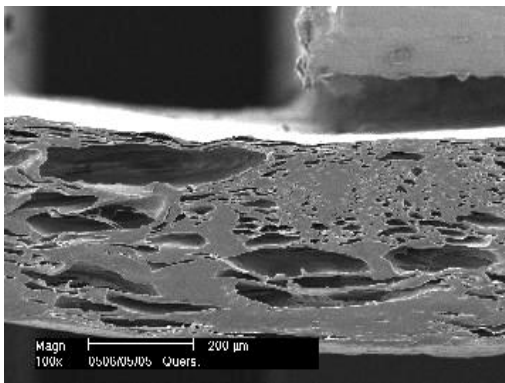


Abb. 4-52: Kieselguranteil 1.6%, niedrigere Schmelzetemperatur

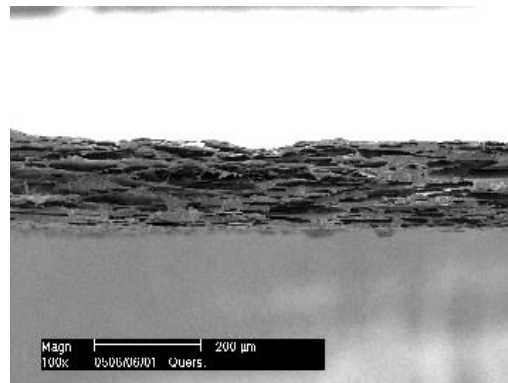


Abb. 4-53: Kieselguranteil 10%

Diese Tatsache bestätigt, dass ein Schäumen mit dem Nukleierungsmittel Kieselgur (Abb. 4-48 bis Abb. 4-53) sowie dem physikalischen Treibmittel Kohlendioxid prinzipiell möglich ist. Die Schaumzellen der Querschnitte, die Kieselgur enthalten, sind verglichen mit dem Standard relativ groß ($>200 \mu\text{m}$), sie haben eine länglich ovale Zellform. Des Weiteren liegt in allen dargestellten Querschnitten ungeschäumtes Kompaktmaterial vor. Eine Ursache für die relativ großen, ovalen Zellen könnte eine unzureichende Vermischung von Polypropylen-schmelze, Kieselgurmasterbatch und Kohlendioxid sein. Andererseits könnte das Zellwachstum aufgrund einer zu niedrigen Viskosität der Polymerschmelze unterbunden worden sein. Niedrige Viskositäten könnten z.B. durch die innere Reibung, die besonders an der Werk-

zeuglippe hoch ist, und die damit einhergehende Erwärmung der Polymerschmelze entstehen. Die Änderungen der Versuchsparameter (Werkzeugdruck, Schmelztemperatur, prozentualer Anteil Kieselgur) können anhand der REM-Aufnahmen der Membranquerschnitte (Abb. 4-48 bis Abb. 4-53) nachvollzogen werden. Für einen Kieselguranteil von 0.8 % verursacht eine Werkzeugdruckerhöhung von 71 bar (Abb. 4-48) auf 77 bar (Abb. 4-49) die Zunahme an zellulären Strukturen im Schaumfolienquerschnitt. Durch die Druckerhöhung im Werkzeug wird der allgemeine Druckabfall (Werkzeugdruck auf Umgebungsdruck) erhöht. Nach [26] nimmt somit die Anzahl von Zellkeimen zu, welches einem stärkeren Aufschäumen entspricht. In Abb. 4-50 und Abb. 4-51 sind Schaumfolien abgebildet, die mit 1.6 % Kieselgur bei einer Drehzahl von 9.0 1/min extrudiert wurden. Die Korrelation zwischen Werkzeugdruck und Schaumeigenschaften kann hier ebenfalls anhand der Querschnitte verifiziert werden. Für den höheren Werkzeugdruck (78 bar, Abb. 4-51) liegen im Querschnitt mehr Schaumzellen und weniger Kompaktmaterial im Vergleich zum niedrigeren Werkzeugdruck (65 bar, Abb. 4-50) vor. Ein weiterer beeinflussender Parameter ist der prozentuale Anteil des Kieselgurs, welches als Nukleierungsmittel verwendet wurde. Die Erhöhung des Nukleierungsmittelanteils von 0.8 % (Abb. 4-49) auf 1.6 % Kieselgur (Abb. 4-51) bedingt bei konstanten 77-78 bar Werkzeugdruck einen kompakteren Schaum. Eine Ursache für das kompaktere Material könnte wiederum die durch die innere Reibung veränderte Viskosität sein. In Abb. 4-53 ist eine Membran dargestellt, die mit 10 % Kieselgur bei einer Schmelztemperatur von 171 °C und einem Werkzeugdruck von 71 bar extrudiert wurde. Der Polymerschlauch musste von innen mit Luft aufgeblasen werden, da er nicht auf dem Kühldorn stabilisiert werden konnte, ohne ihn zu beschädigen. Im Querschnitt dieser Schaumfolie (Abb. 4-53) sind geschäumte Strukturen mit länglicher Zellform ersichtlich. Die Stege zwischen den Zellen sind relativ dick und kompakt ausgebildet. Dieses könnte an dem hohen prozentualen Anteil der Kieselgur (10 %) liegen, der verwendet wurde. In den REM-Aufnahmen der Querschnitte, die mit 500facher und 2000facher Vergrößerung von der 10 %igen Probe angefertigt wurden (Abb. 4-54, Abb. 4-55), sind die Partikel des Rohstoffs Kieselgur ersichtlich.

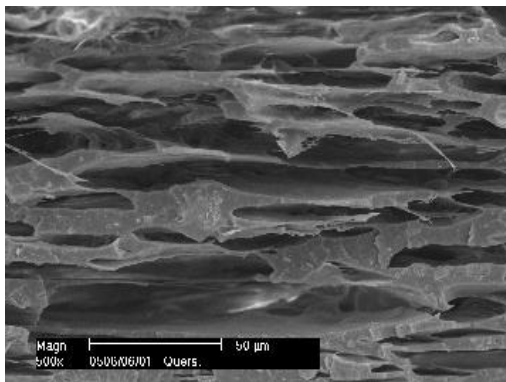


Abb. 4-54: Kieselguranteil 10%, REM 500fach

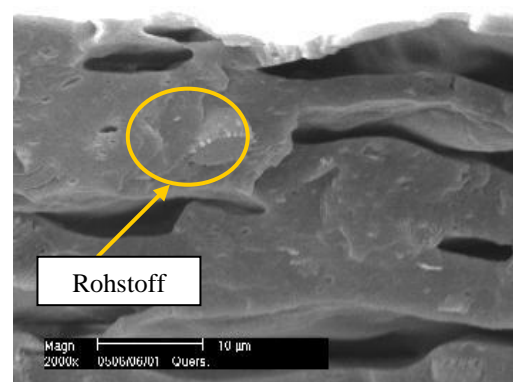


Abb. 4-55: Kieselguranteil 10%, REM 2000fach

Diese könnten zu einer hohen inneren Reibung und Erwärmung der Polymerschmelze an der Werkzeuglippe führen, ihre Viskosität erniedrigen und damit das Zellwachstum unterbinden. In Abb. 4-56 und Abb. 4-57 sind beispielhaft REM-Aufnahmen der Oberflächen der mit 10 % Kieselgur geschäumten Membran dargestellt. Aus ihnen geht hervor, dass die Schaumfolien geschlossene Flächen an der Luft- und Kühldornseite aufweist. Geringfügige Strukturierungen könnten aufgrund mechanischer Einwirkungen durch den Abzug hervorgerufen werden. Die Proben weisen ohne nachträgliche Oberflächenbehandlung Durchflusszeiten¹ zwischen 74 und 177 s auf.

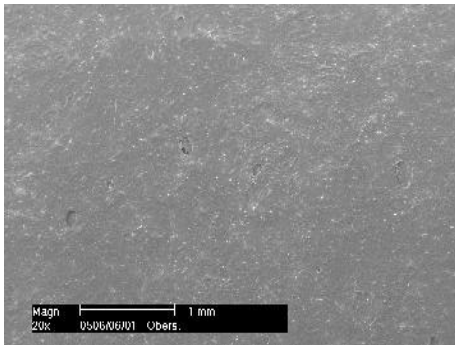


Abb. 4-56: Luftseite der Schaumfolie mit einem Kieselguranteil von 10 %

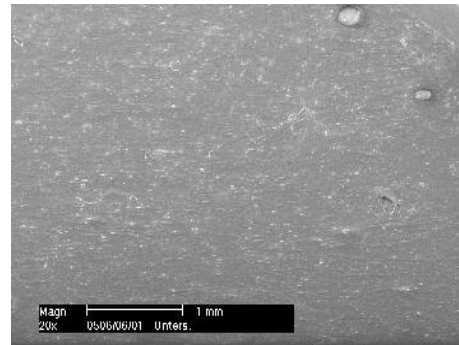


Abb. 4-57: Kühldornseite der Schaumfolie mit einem Kieselguranteil von 10 %

In Abb. 4-58 und Abb. 4-59 sind Dicke- und Dichtewerte der extrudierten Schaumfolien (Tab. 4-3) dargestellt.

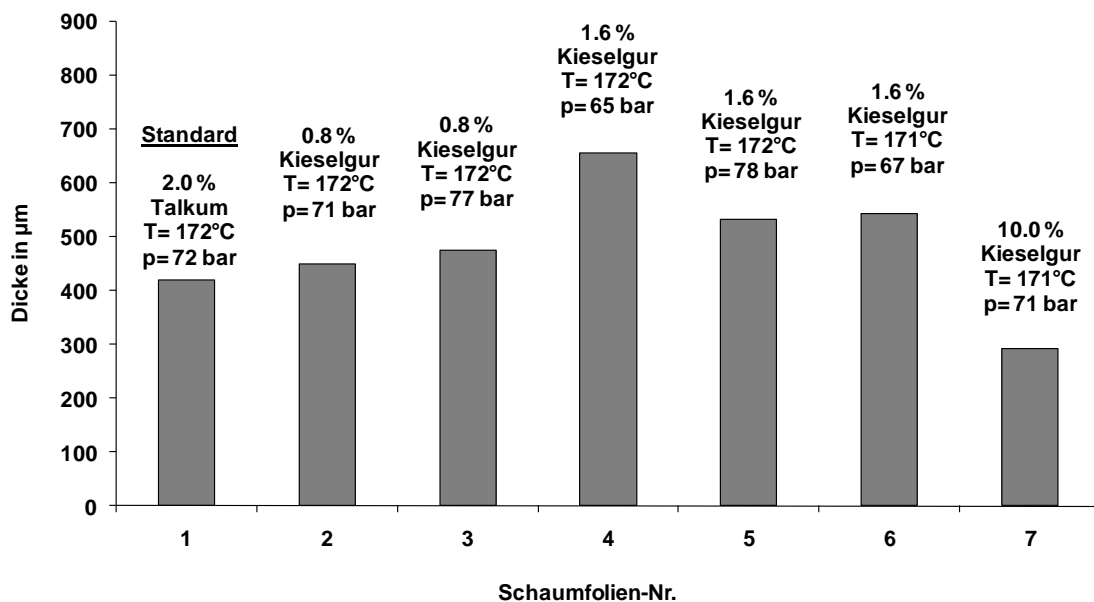


Abb. 4-58: Dicke der Membranen in Abhängigkeit von den eingestellten Versuchsparametern (Tab. 4-3)
Dargestellt sind Mittelwerte der Dicke aus 5 Wiederholungsmessungen

¹ Durchflusszeit für 100 ml Wasser für eine definierte Filterfläche von 12,5 cm², bei 25 °C und einem Differenzdruck von 1 bar.

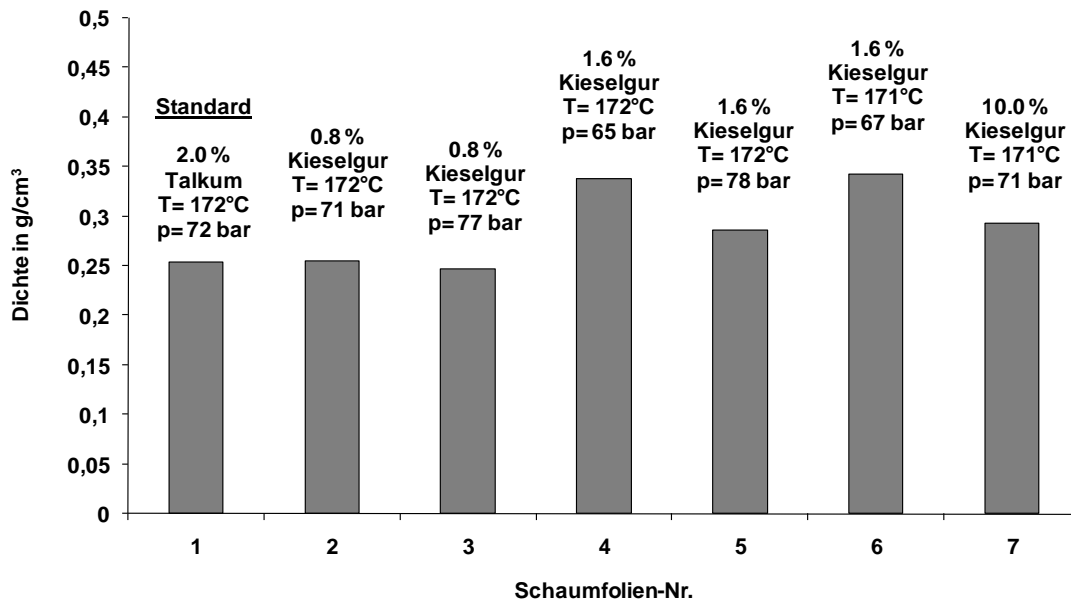


Abb. 4-59: Dichte der Membranen in Abhängigkeit von den eingestellten Versuchsparametern (Tab. 4-3), dargestellt sind Mittelwerte der Dicke aus 5 Wiederholungsmessungen

Für die Standardprobe wurde eine Dicke von 420 µm detektiert. Die Dicken der mit Kieselgur geschäumten Folien liegen mit Ausnahme der zehnpromtigen Probe (Membran Nr. 7 in Abb. 4-58) höher, hierfür wurden Dicken von 450 bis 650 gemessen. Die ermittelten Dichten liegen zwischen 0.247 und 0.343 g/cm³. Für die mit der Kieselgur gefertigten Schaumfolie treten demnach teilweise ähnliche Dichten (Membran Nr. 2 und 3 in Abb. 4-59), verglichen zu dem mit Talkum gefertigten Schaum auf. Es werden jedoch auch deutlich kompaktere Schäume extrudiert (Membran Nr. 4 -7 in Abb. 4-59). Auffällig ist, dass die Tendenzen von Dicke und Dichte für einige Membranen dieser Versuchsreihe (Nr. 3 – Nr. 7) nicht gegenläufig sind. Erwartungsgemäß sollten dickere Schäume bei jeweils gleichen Parametern, eine niedrigere Dichte haben, wenn sie besser geschäumt sind. Für eine hohe Dicke liegen hier jedoch hohe Dichtewerte vor. Ursache hierfür könnte eine stärkere Erwärmung der mit Kieselgur gefüllten Schmelze an der Werkzeuglippe sein. Diese könnte eine Viskositätserniedrigung der Schmelze bedingen, die zum Kollabieren des Schaums führt. Die jeweiligen Schaumstrukturen (z.B. Folie Nr. 5 und Folie Nr.7) könnten daher nur teilweise geschäumt sein und einen hohen Anteil an Kompaktmaterial beinhalten. Die Zunahme der Schmelzeviskosität konnte anhand des Druckabfalls über den statischen Mischer beobachtet werden. Mit Erhöhung des Kieselguranteils von 0.8 % auf 1.6 % steigt hier der Druckabfall von 54 bar auf 68 bar, also um ca. 20 % an.

4.1.4.3 Zusammenfassung Nukleierungsmittel Kieselgur

Prinzipiell ist es möglich, das Kieselgurmasterbatch als Nukleierungsmittel für die Extrusion von geschäumten Folien zu verwenden. An den mit Kieselgur extrudierten Folien konnten jedoch keine signifikanten Öffnungen der Luft- bzw. Kühldornseite (Abb. 4-56 und Abb. 4-57) festgestellt werden. Die REM-Aufnahmen der Querschnitte (Abb. 4-48 bis Abb. 4-53) zeigen, dass die extrudierten Folien nur wenige zelluläre Strukturen bei gleichzeitig hohem Anteil an Kompaktmaterial aufweisen. Es ist möglich, dass durch die in der Polymerschmelze enthaltenen Kieselgurpartikel eine starke innere Reibung verursacht wird, die wiederum eine Erwärmung der Polymerschmelze bedingt. Das Zellwachstum könnte folglich aufgrund der sehr niedrigen Viskosität der Polymerschmelze nur im geringen Maße oder gar nicht stattfinden. Die innere Reibung könnte eventuell durch die Verwendung eines inneren Gleitmittels reduziert werden. Weiterhin wäre möglich, dass die unterschiedlich großen Kieselgurpartikel, die im Masterbatch vorliegen (Abb. 4-41, Abb. 4-42), ein inhomogenes Zellwachstum hervorrufen. Eine feinere Partikelgrößenverteilung des Rohstoffs Kieselgur könnte zu einer homogenen Zellstruktur führen.

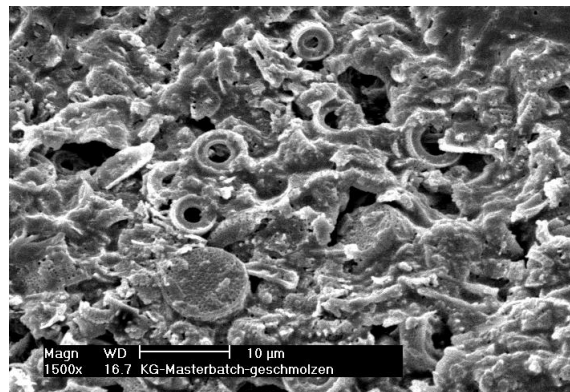


Abb. 4-60: Kieselgur Masterbatch CESA fill PPA0025677 REM-Aufnahme 1500fache Vergrößerung

Die Homogenität von Kieselgur, Polymerschmelze und dem verwendeten Treibmittel Kohlenstoffdioxid könnte ein weiterer ausschlaggebender Faktor sein. Hier wäre denkbar, dass die Komponenten keine gute Vermischung aufweisen und daher das Aufschäumen der Membran erschwert wird bzw. sehr große Zellen neben sehr kleinen Zellen vorliegen (inhomogene Zellgrößenverteilung). Aufgrund der geringen Ausbildung von geschäumten Strukturen, der hohen Anteile an Kompaktmaterial wurden die Schaumfolien nicht auf ihre mechanische Festigkeit getestet. Durch die Verwendung der Kieselgur konnte keine Verbesserung der Benetzbarkeit an den Membranen festgestellt werden.

4.1.4.4 Ergebnisse Nukleierungsmittel Mikroillit

Nachfolgend werden ausgewählte REM-Aufnahmen von Querschnitten der extrudierten Schaummembranen diskutiert. In den Bildern ist der Querschnitt in Extrusionsrichtung dargestellt. In Abb. 7 ist ein Schaumquerschnitt dargestellt, der mit 2% des Standard Nukleie-

rungsmittels NUC 5515 (Talkum) extrudiert wurde. Dieser lässt ein homogenes Zellwachstum und eine hohe Offenzelligkeit erkennen.

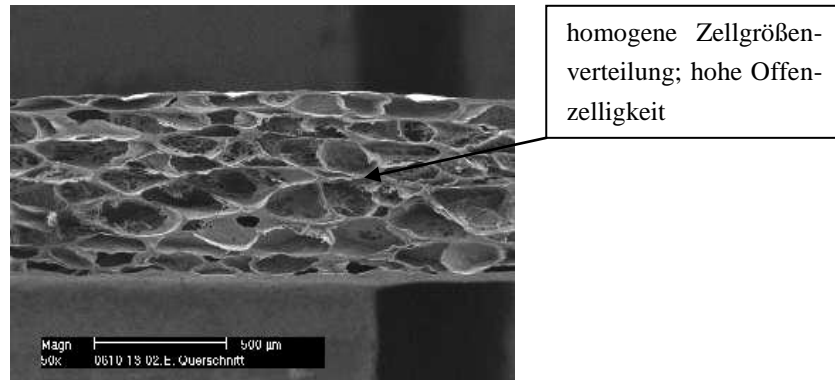


Abb. 4-61: REM- Aufnahme PP-Schaumquerschnitt 50fache Vergrößerung; Nukleierungsmittel 2% Talkum; Werkzeugdruck 113 bar; Abzugsgeschwindigkeit 5.0 m/min, Kühldorndurchmesser 120 mm; Kühldorn-temperatur 30°C

Das Schäumen mit 1% Mikroillit (Abb. 4-62) führt zu einem schichtartigen Zellwachstum. Zellen mit kleinem Zelldurchmesser liegen in den Randbereichen des Schaumquerschnitts vor. Im Inneren des Schaumquerschnitts befinden sich Zellen mit großen Zelldurchmessern.

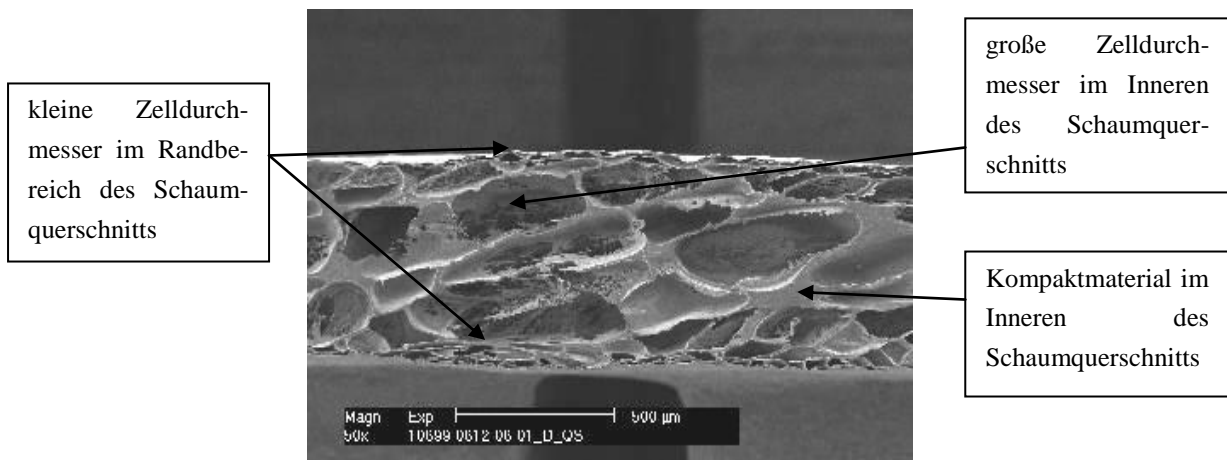


Abb. 4-62: REM- Aufnahme PP-Schaumquerschnitt mit 50facher Vergrößerung, Nukleierungsmittel 1.0% Mikroillit, Werkzeugdruck 122 bar, Abzugsgeschwindigkeit 5.0 m/min, Kühldorndurchmesser 120 mm, Kühldorn-temperatur 30°C

Die unterschiedlichen Zellgrößen könnten auf ein unterschiedliches Zellwachstum zurückgeführt werden. Dieses könnte von der jeweiligen Wärmeleitfähigkeit der Schmelze abhängig sein. Es wäre möglich, dass die Wärmeleitfähigkeit der Illit-PP-Schmelze [79, 80] im Vergleich zur Talkum-PP-Schmelze höher ist. Die Oberfläche der aus dem Werkzeug austretenden Illit-PP-Schmelze würde daher schnell abkühlen und eine Viskositätszunahme der Polymerschmelze verursachen. Das Zellwachstum in den Randbereichen wäre wegen der zähflüssigen Schmelze auf kleine Zellgrößen begrenzt. Die Ausbildung dieser Randbereiche mit

kleinen Zellen würde gleichzeitig isolierend auf das Schauminnere wirken. Die Viskosität im Inneren des Schaums wäre weiterhin niedrig, so dass große oder teilweise kollabierte Zellen gebildet werden. Das ungeschäumte Kompaktmaterial im Inneren des Schaumquerschnitt (Abb. 4-62) könnte aufgrund des niedrigen Werkzeugdruck von 122 bar impliziert werden. Ein zu niedrig gewählter Werkzeugdruck würde zu einer unvollständigen Zellnukleierung und so zu den ungeschäumten Stellen führen. Der PP-Schaumquerschnitt zeigt eine geringe Offenzelligkeit. Diese könnte aufgrund der Verwendung von einem Blockcopolymer mit niedrigem MFI (0,3 g/10min) in Kombination mit dem Mikroillit hervorgerufen werden. Das Blockcopolymer wird zur Standardpolymermischung gegeben, um die Dehnfähigkeit der Schmelze zu erhöhen und so das Abziehen über einen Kühldorn mit einem Durchmesser von 120 mm zu ermöglichen. Das Schichtsilikat könnte weiterhin für eine mechanische Verstärkung der Zellwände verantwortlich sein [78] und so dem Öffnen der Zellwände entgegenwirken. Eine Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit von 5.0 m/min (Abb. 4-62) auf 6.0 m/min verursacht einen niedrigeren Werkzeugdruck von 114 bar. Denn bei gleichem Durchsatz wird die Schmelze schneller aus der Düse „herausgezogen“. Im dargestellten Schaumquerschnitt (Abb. 4-63) ist wenig Kompaktmaterial vorhanden, die Zellen im Inneren des Querschnitts sind verglichen zu Abb. 4-62 etwas kleiner. Die Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit könnte die Zunahme der Offenzelligkeit und Abnahme der Zellgröße bedingen, da in Extrusionsrichtung eine stärkere Dehnung und Orientierung der Schaumzellen stattfindet.

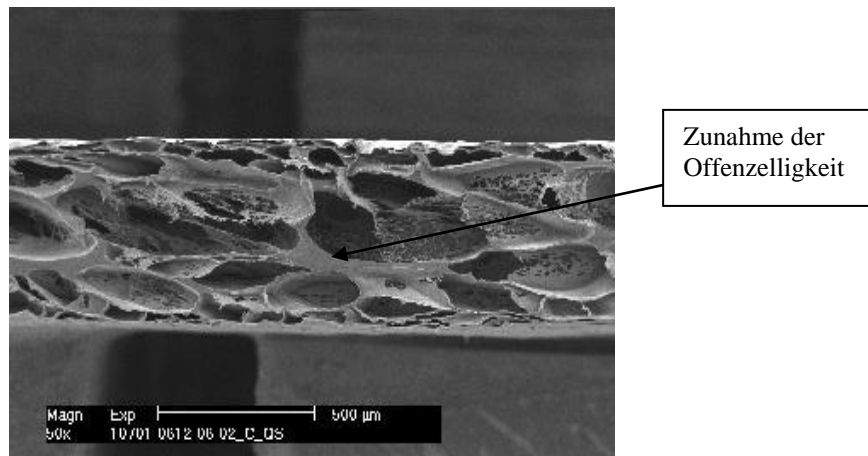


Abb. 4-63: REM- Aufnahme PP-Schaumquerschnitt mit 50facher Vergrößerung, Nukleierungsmittel 1.0% Mikroillit, Werkzeugdruck 114 bar, Abzugsgeschwindigkeit 6.0 m/min, Kühldorndurchmesser 120 mm, Kühldorntemperatur 30°C

Nach Absenken der Kühldorntemperatur von 30°C (Abb. 4-63) auf 23°C entsteht ein Schaum, dessen Querschnitt (Abb. 4-64) eine jeweils ebenere Ober- und Unterseite (Kühldorn- und Luftseite) aufweist. Die Schaumzellen sind vollständig ausgebildet. Die Schmelzeviskosität könnte bei dieser Temperatur so beschaffen sein, dass es nicht zum Platzen, aber auch nicht zum Kollabieren der Zellen kommt. Die niedrige Kühldorntemperatur könnte sich ebenfalls positiv auf das Zellwachstum, besonders in Kühldornnähe, auswirken. An der Kühldornseite sind besonders viele kleine Schaumzellen ersichtlich. Durch das schnelle Abkühlen an dieser

Folienseite können die Schaumzellen in ihrer jeweiligen Größe „fixiert“ werden. Hingegen wachsen die Schaumzellen an der Luftseite zu etwas größeren Zellen, da die Kühlung durch die Temperatur der umgebenden Atmosphäre erfolgt (25 °C) und diese höher liegt als die Temperatur auf der Kühldornseite (23 °C). Auch der Wärmeübergang von dem Polymer zu dem am Kühldorn vorliegenden Metall (Kühldornseite) ist höher im Vergleich zu dem Wärmeübergang zwischen dem Polymer und der Luft (Luftseite). Daher könnten die Schaumzellen an der Luftseite einen längeren Wachstumsprozess durchlaufen, bei dem sie etwas größer im Vergleich zu den Schaumzellen der Kühldornseite werden.

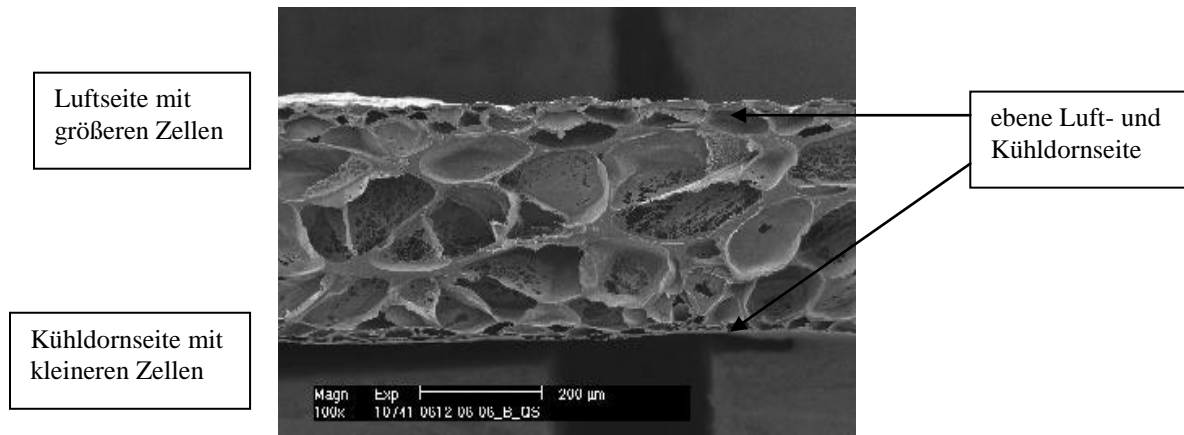


Abb. 4-64: REM-Aufnahme PP-Schaumquerschnitt mit 50facher Vergrößerung, Nukleierungsmittel 1.0% Mikroillit, Werkzeugdruck 118 bar, Abzugsgeschwindigkeit 5.0 m/min, Kühldorndurchmesser 120 mm, Kühldorntemperatur 23°C

Durch die Erhöhung des Werkzeugdrucks von 118 bar (Abb. 4-64) auf 165 bar (Abb. 4-65) kann ein stärkeres Aufschäumen des Polymers erreicht werden.

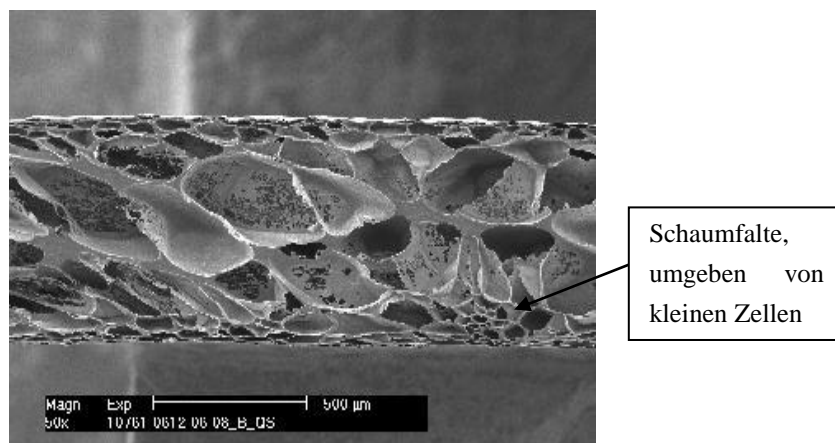


Abb. 4-65: REM-Aufnahme PP-Schaumquerschnitt mit 50facher Vergrößerung, Nukleierungsmittel 1.0% Mikroillit, Werkzeugdruck 165 bar, Abzugsgeschwindigkeit 4.8 m/min, Kühldorndurchmesser 120 mm, Kühldorntemperatur 30°C

Denn so ist ein höherer Druckabfall auf den Umgebungsdruck am Werkzeugaustritt gewährleistet. Es entstehen viele Zellen mit kleinerem Durchmesser und kleine Schaumfalten im Randbereich des Schaumquerschnitts.

4.1.4.5 Ergebnisse Nukleierungsmittel Nanoillit

Die Schaumextrusion mit dem Nukleierungsmittel Nanoillit (Abb. 4-66) bedingt, ähnlich der Nukleierung mit Mikroillit (Abb. 4-62), ein schichtartiges Zellwachstum, welches auch hier durch eine veränderte Wärmeleitfähigkeit der Schmelze verursacht werden könnte. Die geringe Offenzelligkeit könnte, wie auch beim Mikroillit, aufgrund der mechanischen Verstärkung der Zellwände durch die Verwendung des Schichtsilikats auftreten. Im Querschnitt (Abb. 4-66) ist im Vergleich zu Abb. 4-62 weniger ungeschäumtes Kompaktmaterial vorhanden. Es sind größere sphärische Zellen im Inneren des Querschnitts ausgebildet, was aufgrund einer veränderten Schmelzeviskosität hervorgerufen werden könnte.

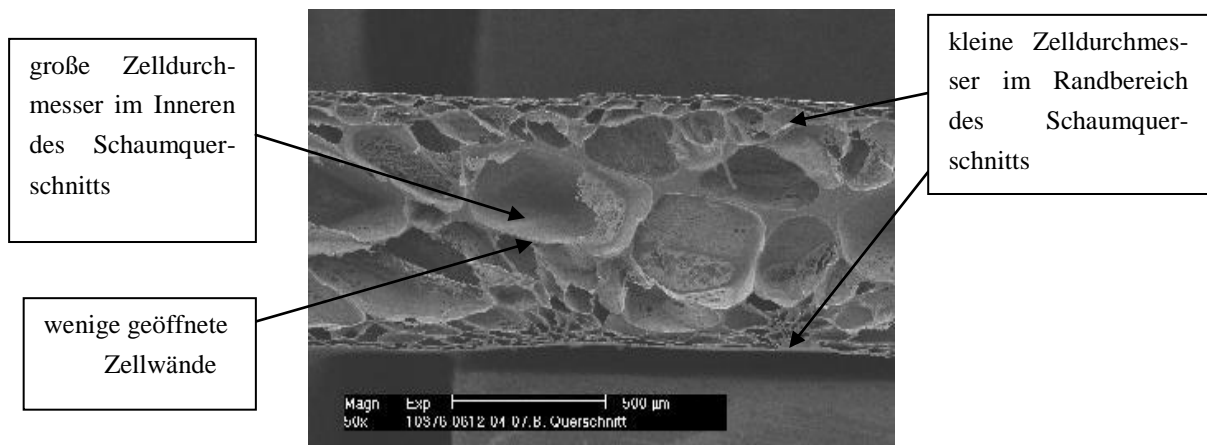


Abb. 4-66: REM-Aufnahme PP-Schaumquerschnitt mit 50facher Vergrößerung, Nukleierungsmittel 0.5% Nanoillit, Werkzeugdruck 122 bar, Abzugsgeschwindigkeit 5.0 m/min, Kühldorndurchmesser 120 mm, Kühldorntemperatur 30°C

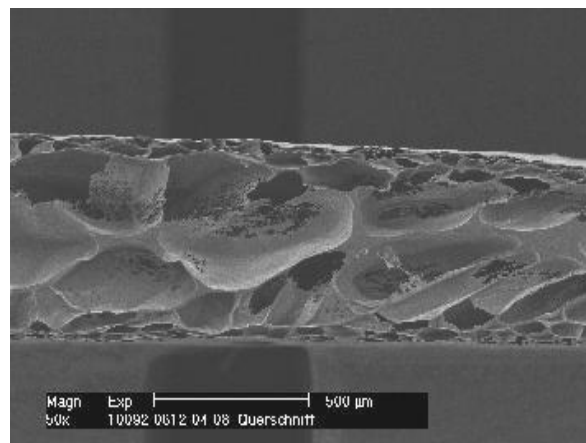


Abb. 4-67: REM-Aufnahme PP-Schaumquerschnitt mit 50facher Vergrößerung Nukleierungsmittel 0.5% Nanoillit, Werkzeugdruck 122 bar, Abzugsgeschwindigkeit 6.0 m/min, Kühldorndurchmesser 120 mm, Kühldorntemperatur 30°C

Die Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit von 5.0 m/min (Abb. 4-66) auf 6.0 m/min (Abb. 4-67) führt aufgrund der stärkeren Dehnung und des schnelleren Abzugs zu einem dünneren Schaum mit ovalen Zellformen. Die Werkzeugdruckerhöhung von 122 bar (Abb. 4-67) auf

145 bar (Abb. 4-68) begünstigt, entsprechend der Druckerhöhung beim Mikroillit, das starke Aufschäumen der Membran und führt einerseits zu Schaumfalten, andererseits zu einer erhöhten Anzahl von kleinen Zellen im Randbereich. Die Entstehung von Schaumfalten wirkt dem Zellwachstum der inneren Zellen negativ entgegen. Es verbleibt ein Anteil an ungeschäumtem Kompaktmaterial im Inneren des Querschnitts. Die Schaummembran ist, verglichen mit der vorherigen Abbildung dünner, da der Werkzeugspalt für Druckerhöhungen verengt werden muss.

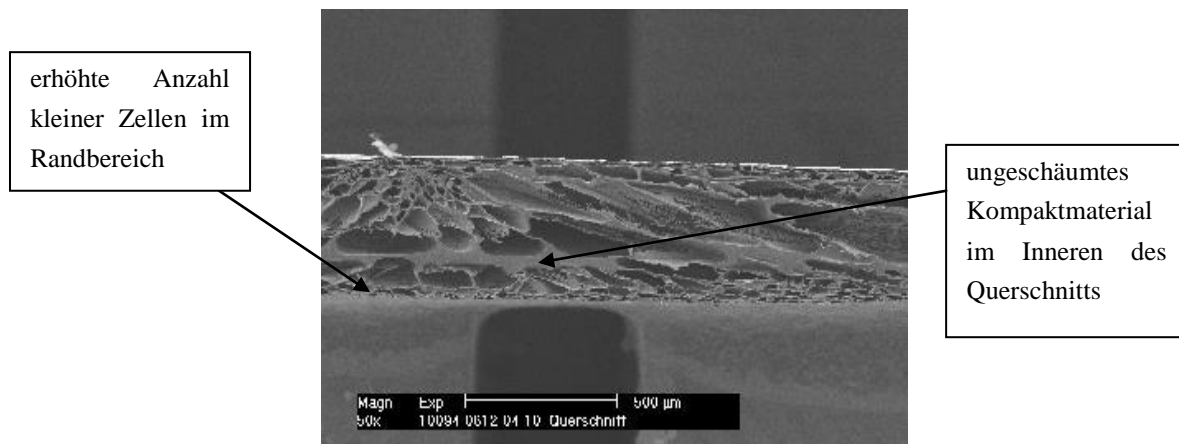


Abb. 4-68: REM-Aufnahme PP-Schaumquerschnitt mit 50facher Vergrößerung, Nukleierungsmittel 0.5% Nanoillit, Werkzeugdruck 145 bar, Abzugsgeschwindigkeit 6.1 m/min, Kühldorndurchmesser 120 mm, Kühldorntemperatur 30°C

Eine weitere Druckerhöhung auf 166 bar (Abb. 4-69) verstärkt den oben beschriebenen Effekt. Es entsteht ein noch dünnerer Schaum mit Schaumfalten, die von kleinen Zellen umgeben sind.

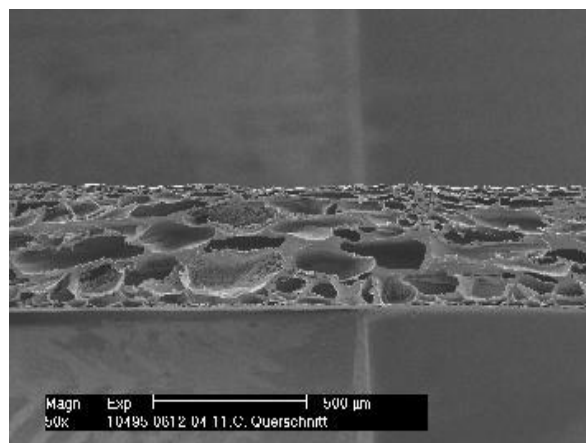


Abb. 4-69: REM-Aufnahme PP-Schaumquerschnitt mit 50facher Vergrößerung, Nukleierungsmittel 0.5% Nanoillit, Werkzeugdruck 166 bar, Abzugsgeschwindigkeit 6.1 m/min, Kühldorndurchmesser 120 mm, Kühldorntemperatur 30°C

In den nachfolgenden Diagrammen sind Dicken- und Dichtewerte (Abb. 4-70 und Abb. 4-71) einiger Schaummembranen in Abhängigkeit von der Werkzeugdruckerhöhung graphisch dargestellt. Die Schaummembranen werden mit Erhöhung des Werkzeugdruckes dünner, ihre

Dichte nimmt zu. Diese Tatsache verdeutlicht, dass die Druckerhöhung, die hier durch die Verengung der Werkzeuglippe hervorgerufen wurde, zwei gegenläufige Effekte bewirkt. Zum einen verursacht die Druckerhöhung ein stärkeres Aufschäumen der Membran (Schaumfalten, kleine Zellen). Andererseits führt die Spaltverengung am Werkzeug zu einer dünneren Schaummembran und zu einer Erwärmung der Schmelze. Die Erwärmung und das somit verbleibende Kompaktmaterial sind Ursache für die Dichtezunahme.

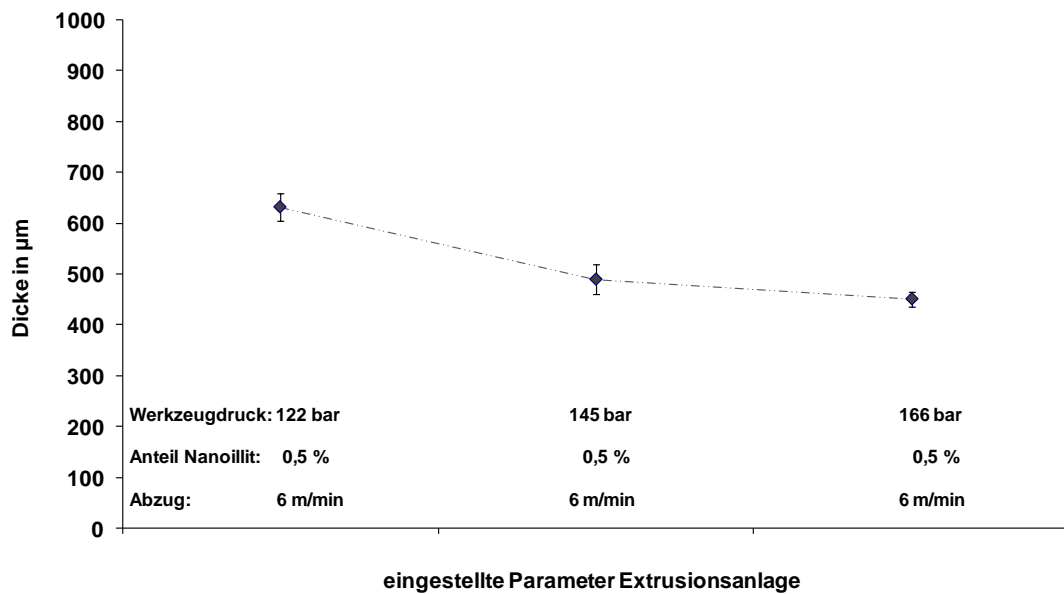


Abb. 4-70: Dicke der Schaummembran (0.5% Nanoillit) in Abhängigkeit von dem eingestellten Werkzeugdruck

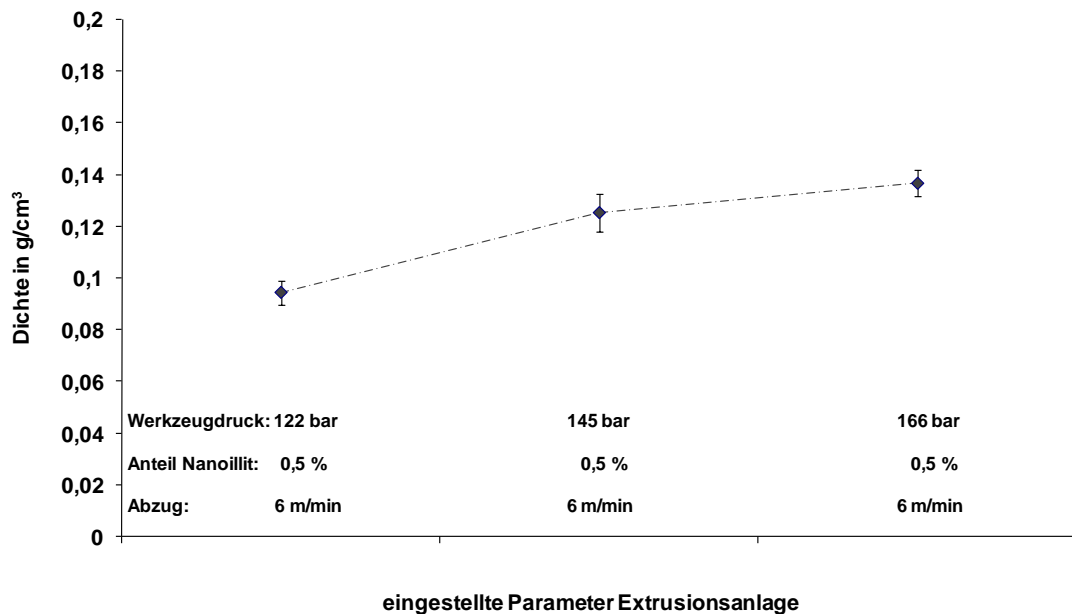


Abb. 4-71: Schaumdichte (0.5% Nanoillit) in Abhängigkeit von dem eingestellten Werkzeugdruck

4.1.4.6 Zusammenfassung Nukleierungsmittel Mikro- und Nanoillit

Die Verwendung von Mikro- und Nanoillit als Nukleierungsmittel für die Extrusion von Schaummembranen führt, verglichen zum Nukleierungsmittel Talkum, zu einem schichtartigen Wachstum der Schaumzellen. Im Randbereich der Schaumquerschnitte werden kleine Zellen gebildet, im Inneren der Querschnitte liegen Zellen mit großem Zelldurchmesser vor. Beide Zellarten sind überwiegend vollständig ausgebildet. Dieses unterschiedliche Zellwachstum könnte auf unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten der Illit-PP-Schmelze verglichen zur Talkum-PP-Schmelze zurückgeführt werden.

Andererseits kann vermutet werden, dass der Werkzeugdruck (der Druckabfall auf den Umgebungsdruck) nicht hoch genug ist, um eine vollständige Nukleierung von kleinen Schaumzellen zu garantieren. Tendenziell nimmt die Anzahl kleiner Zellen mit Erhöhung des Werkzeugdrucks zu (Abb. 4-68 im Vgl. zu Abb. 4-67), gleichzeitig liegt jedoch ungeschäumtes Kompaktmaterial vor. Daher sollten höhere Werkzeugdrücke, aber auch ein verändertes Abkühlen der Polymerschmelze getestet werden.

4.1.5 Oberflächenbehandlung physikalisch geschäumter Membranen

Die PP-Schaummembranen weisen aufgrund ihres Herstellungsverfahrens (siehe Kapitel 3) eine geschlossene Polymerschicht an der Ober- und Unterseite (Luft- und Kühldornseite) auf. Für die Anwendung des Polymerschaums als „Flachmembranen“ muss ein Stofffluss durch Ober- und Unterseite ermöglicht werden.

4.1.5.1 Versuchsziel und -durchführung

Es sollen verschiedene Oberflächenbehandlungen an den Schaumfolien getestet werden, um Öffnungen an den Ober- und Unterseiten der Schaumfolien zu erzeugen. Anschließend sollen Oberflächenbehandlungen ausgewählt werden, die standardmäßig vor der Durchführung von Charakterisierungsmethoden im Labor angewandt werden können beziehungsweise die in Hinblick auf ein Scale up weiterentwickelt werden sollen. Für die Untersuchung der Oberflächenbehandlungen wurde eine Schaumfolie getestet, die unter Standardbedingungen hinsichtlich des Materials und der Prozessbedingungen extrudiert wurde. Es wurden 20 % verzweigtes Polypropylen (PF 814, Basell, Hoofddorp) und 80 % lineares Polypropylen (PPC 3660, Total Petrochemicals, Feluy) mit 2 % Talkum (CT 692, Clariant Masterbatches GmbH, Ahrensburg) und 3 % CO₂ geschäumt. Die Schmelzetemperatur lag bei 173 °C, der Werkzeugdruck wurde zu 128 bar eingestellt. REM-Aufnahmen der Luft- und Kühldornseite sowie des Querschnitts der Schaumfolie, wie sie im Originalzustand ohne Oberflächenbehandlung vorliegen, sind in Abb. 4-72 bis Abb. 4-74 dargestellt. Die Schaumfolie wurde ausgewählt, weil sie eine überwiegend glatte Oberfläche, eine relativ homogene Zellstruktur und eine hohe Offenzelligkeit besitzt, wie in den REM-Bildern ersichtlich ist.

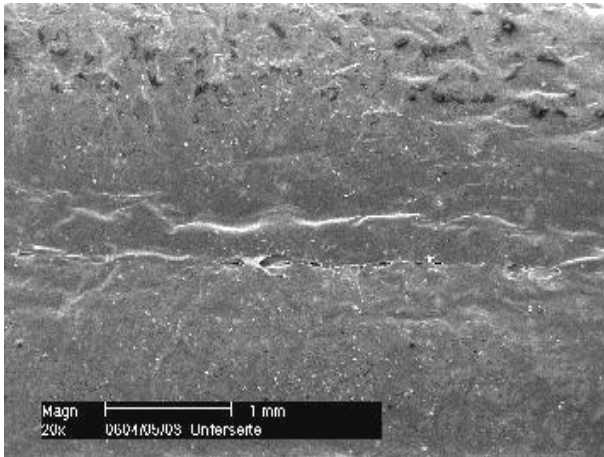


Abb. 4-72: Aufsicht der unbehandelten Luftseite

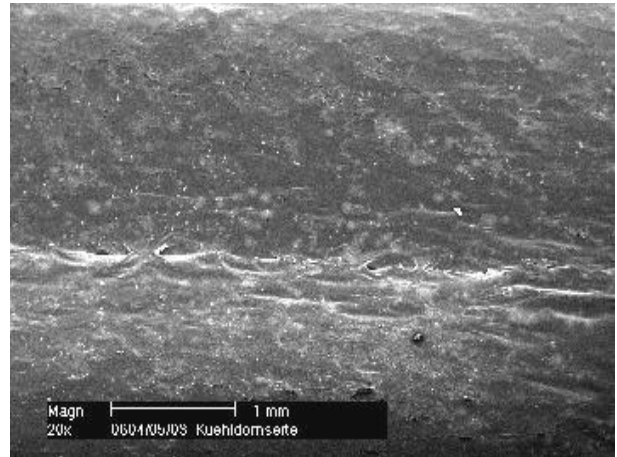


Abb. 4-73: Aufsicht der unbehandelte Kuehlhornseite

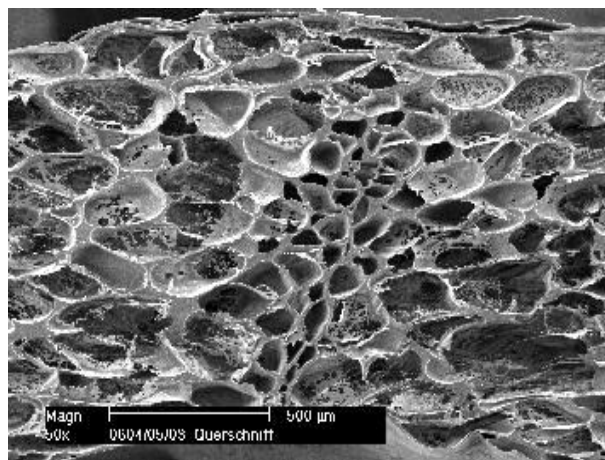


Abb. 4-74: Querschnitt der unbehandelten Schaumfolie

An der ausgewählten Probe wurden die nachfolgend beschriebenen Oberflächenbehandlungen durchgeführt. Um die Methoden untereinander vergleichen zu können, wurden REM-Aufnahmen angefertigt und Durchflussmessungen für Luft und Wasser durchgeführt.

Schleifen

Das Schleifen wurde mit einer Schleifhülse (Typ GSB 4530 A, Kornart Korund, Korngröße 40, August Rüggeberg GmbH & Co. KG, Marienheide) durchgeführt, die mit Korund beschichtet ist. Diese wurde mit einem passenden Schleifhülsesträger (Typ GK 4530/6 H, August Rüggeberg GmbH & Co. KG, Marienheide) in einem Bohrmaschinenaufsatz gesetzt. (siehe Abb. 4-75). Die Schaummembranen wurden auf einem Laborboy befestigt, um eine möglichst plane Oberfläche zu gewährleisten. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 4-76 dargestellt. Zum Schleifen wurde die Drehzahl der Bohrmaschine (IKA[®] Werke GmbH & Co. KG, Staufen) auf 2000 U/min eingestellt und in Extrusionsrichtung geschliffen.



Abb. 4-75: Schleifhülse, die zum Abschleifen der Folien verwendet wurde



Abb. 4-76: Versuchsaufbau Schleifen

Hobeln

Hierfür wurde die in Abb. 4-77 gezeigte Hobelmaschine (Frommia, Fellbach) verwendet. Diese verfügt über ein rotierendes Messer, dem ein Tisch gegenübergestellt ist (Abb. 4-78). Die Spaltbreite zwischen dem rotierenden Messer und dem Tisch, auf dem die Probe entlang geführt werden kann, wurde auf 0,5 mm eingestellt. Von der Probe wird jeweils die als Spaltbreite vorgegebene Schichtdicke abgetragen. Die Drehzahl des rotierenden Messers kann an dieser Anlage nicht variiert werden, so dass sie konstant gehalten wurde.



Abb. 4-77: Hobelmaschine

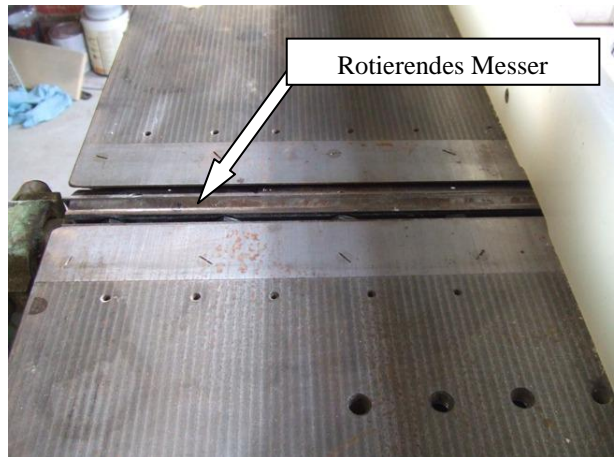


Abb. 4-78: Messer und Spalt der Hobelmaschine

Beflammen

Prinzipversuche zu der Beflammung von Schaumfolien wurden mit einem Propangas-Laborbrenner (Typ C 206 super, Camping Gaz Schweiz AG, Givisiez) durchgeführt (Abb. 4-79). Hierfür wurden mit dem Stanzeisen Proben mit einem Durchmesser von 47 mm angefertigt. Diese wurden unter Verwendung einer Pinzette circa 0,5 cm über der oxidierend ein-

gestellten Flamme entlang geführt und der Vorgang dreimalig wiederholt. Es wurden jeweils beide Seiten der ausgestanzten Proben, die Kühldorn- und die Luftseite, beflammt.



Abb. 4-79: Oxidierend eingestellte Flamme des Propangas Laborbrenners

Klebeband

Das Klebeband (Typ 4124, Tesa, Hamburg) wird auf der Schaummembran aufgebracht und unter Verwendung eines Papiertuchs in die Vertiefungen der Membran gedrückt. Anschließend wird das Klebeband sehr schnell in Extrusionsrichtung abgezogen (Abb. 4-80). Die übrige Probe wird mit der Hand beschwert, damit während des Abziehens ein Gegengewicht vorliegt. Der Abziehvorgang wird dreimalig wiederholt. Durch den dritten Abziehvorgang wird nur noch wenig „Haut“ von der Probe abgezogen, so dass die Anzahl der Wiederholungen als ausreichend angenommen wird. Anhand der Abb. 4-81 kann dies nachvollzogen werden, es sind Klebebandstreifen dargestellt, die nach dem ersten, zweiten und dritten Abziehvorgang fotografiert wurden. Es wurden jeweils beide Seiten der Schaumfolie, die Kühldorn- und die Luftseite, mittels Klebeband abgezogen.



Abb. 4-80: Abziehen der Schaumoberfläche mit einem Klebeband



Abb. 4-81: Klebebandstreifen nach dem ersten (1), zweiten (2) und dritten (3) Abziehvorgang

4.1.5.2 Ergebnisse

Nachfolgend werden REM-Aufnahmen der unterschiedlich behandelten Oberflächen der Schaumfolie mit 20-facher Vergrößerung gezeigt. Die REM-Aufnahmen wurden von den Luftseiten (Abb. 4-82 bis Abb. 4-86) und von den Kühldornseite (Abb. 4-87 bis Abb. 4-91) der Schaumfolien angefertigt.

Die behandelten Oberflächen zeigen eine deutlich unterschiedliche Morphologie gegenüber der unbehandelten Probe (Abb. 4-82, Abb. 4-87). So führen die Methoden *Schleifen*, *Klebeband* und *Hobeln* zu einem deutlichen Abtrag der obersten Hautschicht, so dass die darunter liegende Schaumstruktur freigelegt wird (Abb. 4-83- Abb. 4-85 und Abb. 4-88- Abb. 4-90). Die Proben, deren Oberfläche gehobelt beziehungsweise mit dem Klebeband behandelt wurden, weisen eine ähnliche Beschaffenheit auf. Auch durch das Schleifen konnten die Oberflächen der Schaumfolie teilweise geöffnet werden. Jedoch wird hier die Oberfläche sehr stark zerstört, so dass diese nach der Oberflächenbehandlung sehr unregelmäßig ist (Abb. 4-88). Die mit dem Laborbrenner beflamte Schaumprobe besitzt größere Bereiche, in denen die poröse Struktur im Schauminneren freigelegt ist (Abb. 4-86 und Abb. 4-91). Die Morphologie der durch das Beflammen erzeugten Oberfläche unterscheidet sich dabei deutlich von denen der abtragenden Methoden *Schleifen*, *Hobeln* oder *Klebeband*. So scheint das *Abflammen Labor* weniger zu einem Hautabtrag als vielmehr zu einer Perforierung der Haut zu führen, die durch die Reaktion der Polymerketten auf den Wärmeeintrag begründet werden kann [72]. Hinsichtlich der Luft- und Kühldornseiten der Schaumfolien kann anhand der REM-Aufnahmen kein unterschiedliches Verhalten festgestellt werden. Ein Unterschied tritt nur für die Methode *Schleifen* auf, bei der die Luftseite (Abb. 4-83) der Schaumfolie im Vergleich zu der Kühldornseite (Abb. 4-88) weniger stark geöffnet beziehungsweise beschädigt wurde. Möglicherweise kann dieses Verhalten auf die unterschiedlichen Abkühlvorgänge der Schaumoberflächen während des Extrusionsprozesses zurückgeführt werden. Eine schnelle Abkühlung erfolgt an der Kühldornseite der extrudierten Schaumfolie, da die Temperatur des aus Metall angefertigten Kühldorns vorgegeben werden kann. Ein langsamerer Wärmeübergang erfolgt hingegen an der Luftseite der Schaumfolie. Die Kühldornseite der Schaumfolie könnte daher im Vergleich zu der Luftseite eine härtere Beschaffenheit aufweisen.

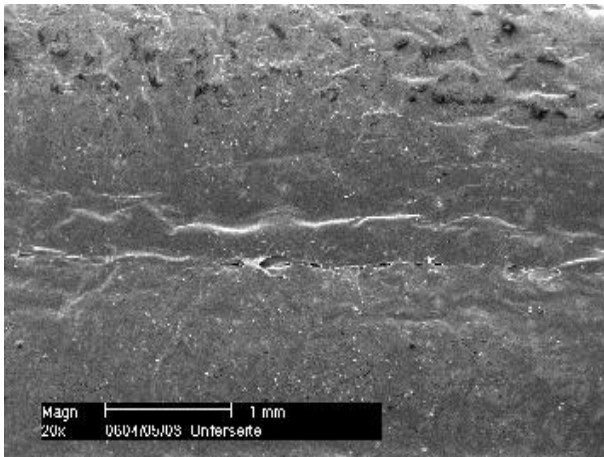


Abb. 4-82: Unbehandelte Luftseite der Schaumfolie

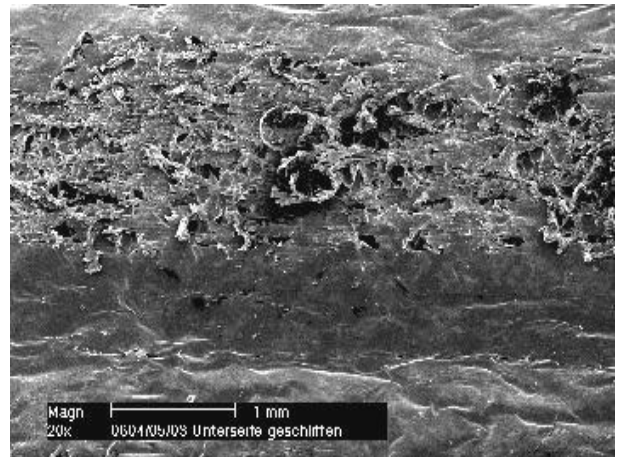


Abb. 4-83: Geschliffene Luftseite

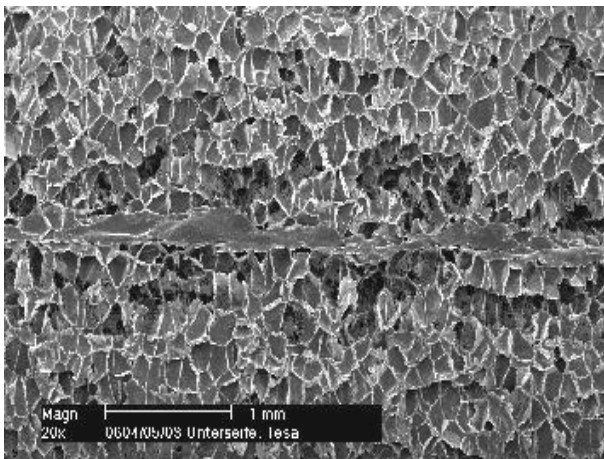


Abb. 4-84: Mit Klebeband abgezogene Luftseite

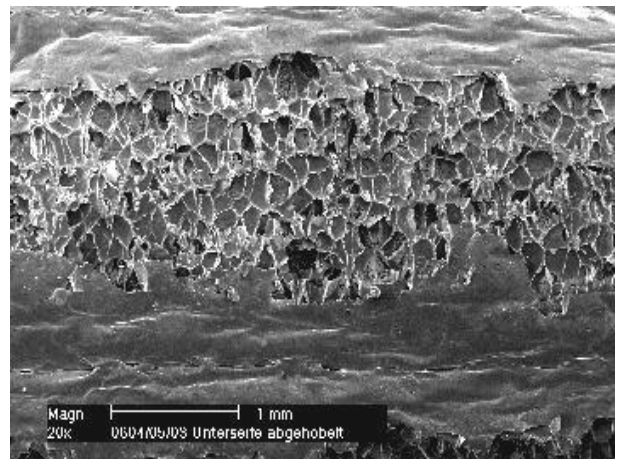


Abb. 4-85: Gehobelte Luftseite

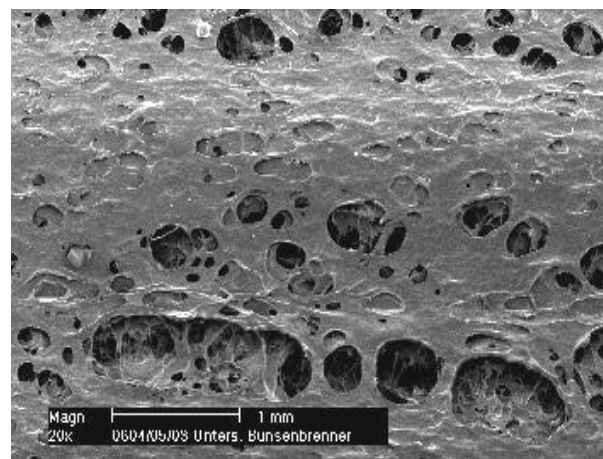


Abb. 4-86: Mit dem Laborbrenner beflamte Luftseite

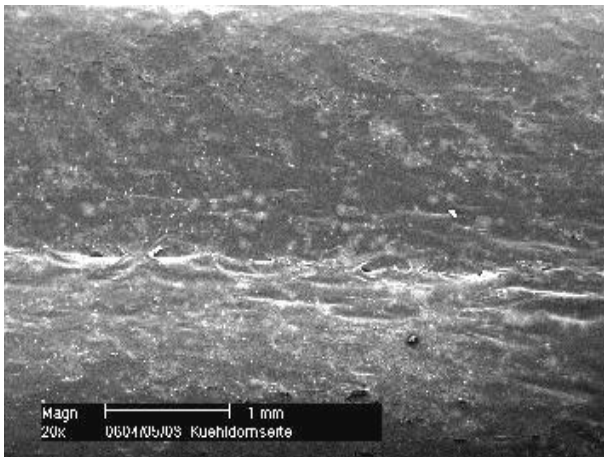


Abb. 4-87: Unbehandelte Kuehdornseite der Schaumfolie

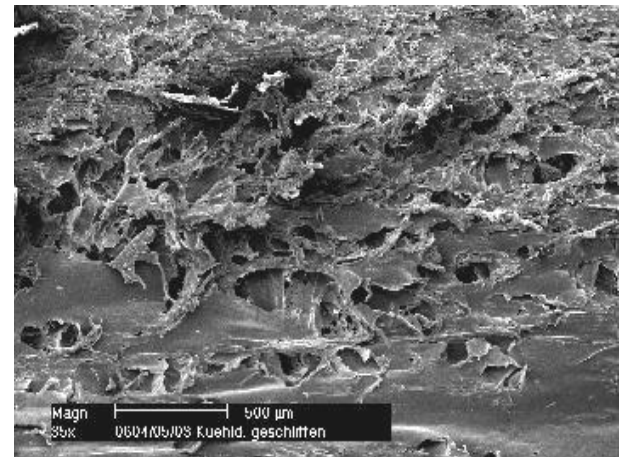


Abb. 4-88: Geschliffene Kuehdornseite

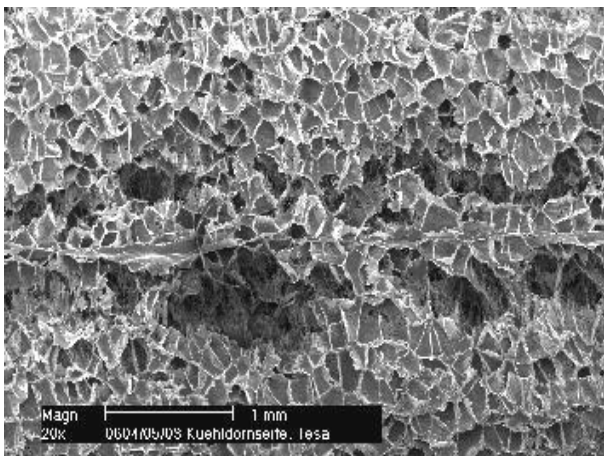


Abb. 4-89: Mit Klebeband abgezogene Kuehdornseite

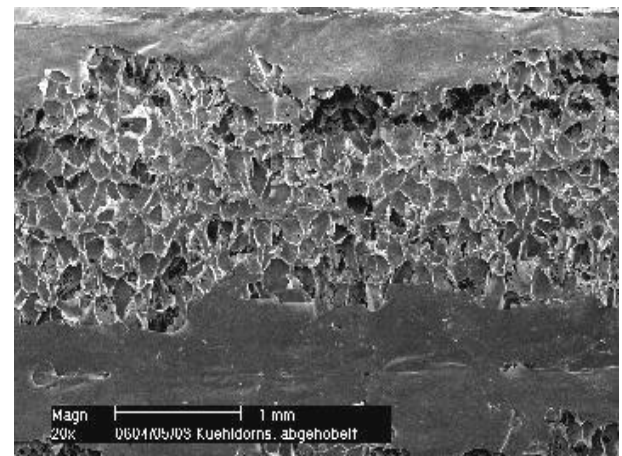


Abb. 4-90: Gehobelte Kuehdornseite

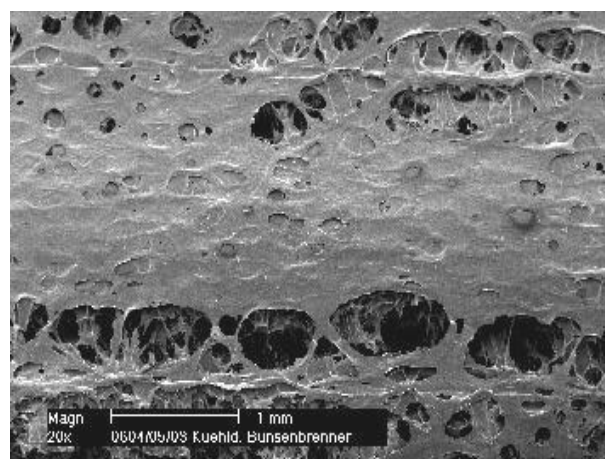


Abb. 4-91: Mit dem Laborbrenner beflamnte Kuehdornseite

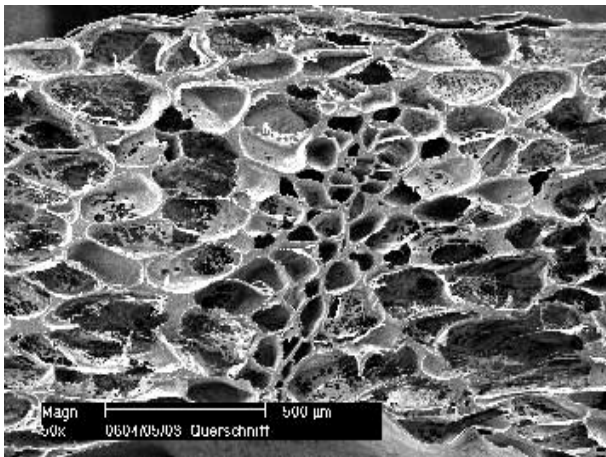


Abb. 4-92: Querschnitt der unbehandelten Schaumfolie

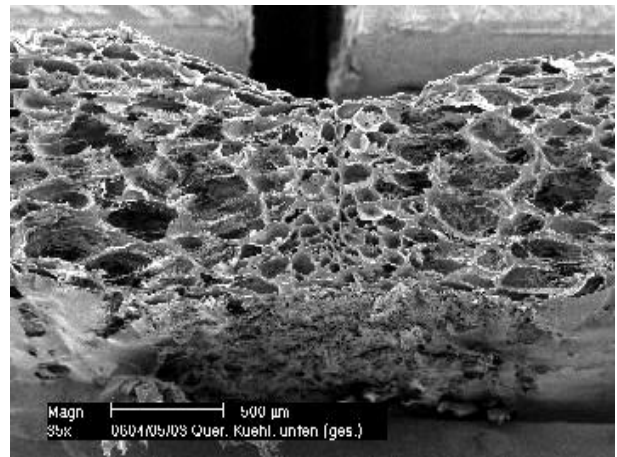


Abb. 4-93: Querschnitt nach dem Schleifen der Schaumoberflächen

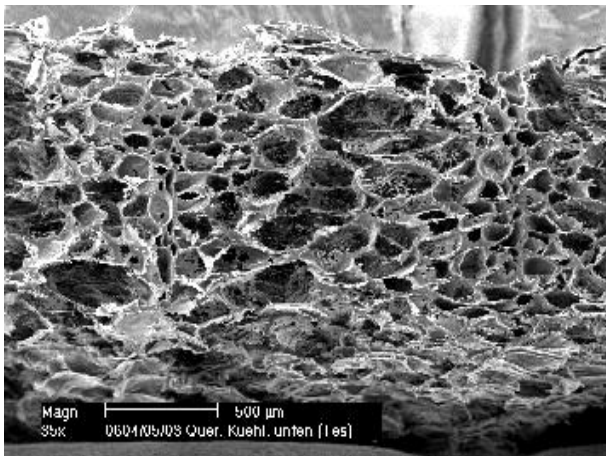


Abb. 4-94: Querschnitt nach dem Abziehen der Schaumoberflächen mit Klebeband

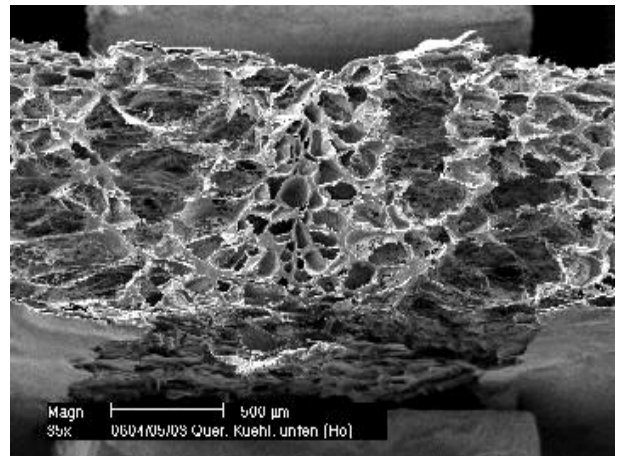


Abb. 4-95: Querschnitt nach dem Hobeln der Schaumoberflächen

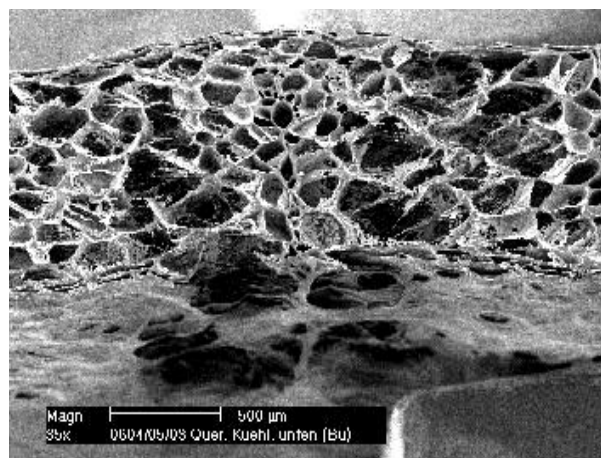


Abb. 4-96: Querschnitt nach dem Beflammen der Schaumoberflächen

Die Querschnitte der entsprechenden Proben sind in Abb. 4-92 bis Abb. 4-96 zusammengestellt. Sie wurden, mit Ausnahme der unbehandelten Probe (50fach), mit 35facher Vergrößerung am REM aufgenommen. Auch in den Querschnitten der Proben wird deutlich, dass jeweils dünne Hautschichten durch die abtragenden Oberflächenbehandlungen *Schleifen*, *Hobeln* oder *Klebeband* (Abb. 4-93 - Abb. 4-95) entfernt wurden. Beziehungswise Regionen der Oberfläche nach dem Beflammen mit dem Laborbrenner geöffnet vorliegen (Abb. 4-96). Die Oberflächenbehandlungen haben hierbei keinen signifikanten Einfluss auf die innere Schaumstruktur. Insbesondere für die Wärmebehandlungen wurde vermutet, dass das Beflammen eine ungewollte Auswirkung auf die Schaumstruktur haben könnte. Dieses konnte nicht festgestellt werden. Nach dem Durchführen der verschiedenen Oberflächenbehandlungen wurden die Luft- und Wasserdurchflüsse der Schaumfolien gemessen (Abb. 4-97 und Abb. 4-98).

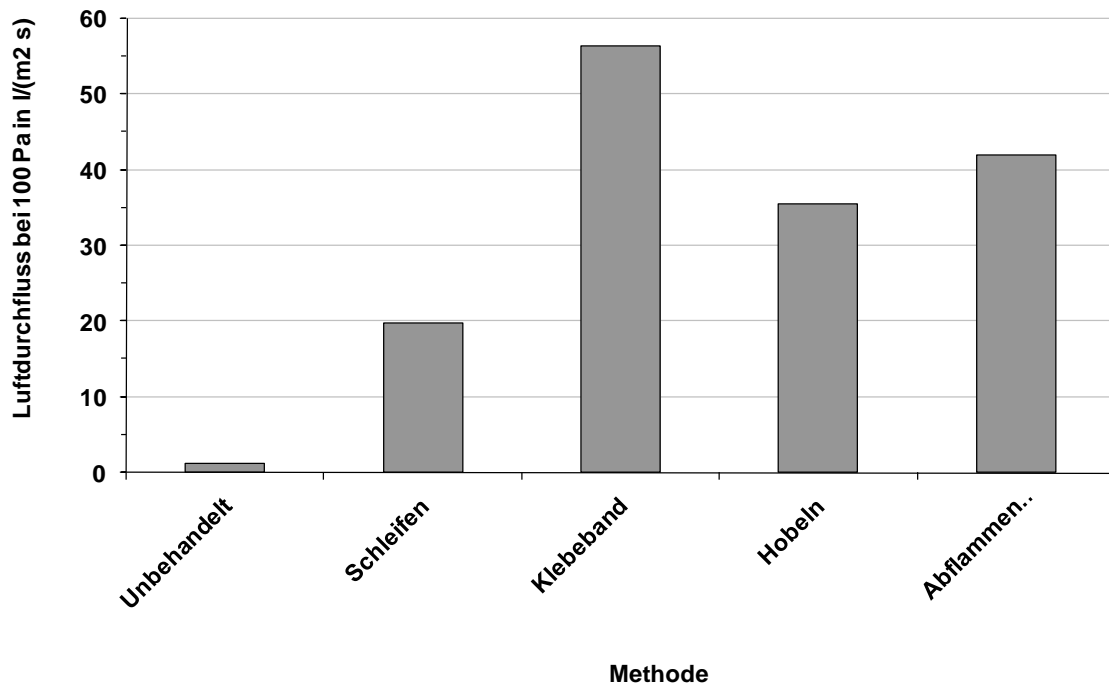


Abb. 4-97: Luftdurchfluss der Schaumfolien in Abhängigkeit von den durchgeführten Oberflächenbehandlungen

Hinsichtlich des Luftdurchflusses zeigt sich, dass die Methode *Schleifen* den geringsten Effekte auf den Luftdurchfluss hat. Es ist zu vermuten, dass die Oberfläche durch das *Schleifen* verschmiert und durch den auftretenden Schleifstaub zusätzlich eine Verstopfung der Proben erfolgt. Dies könnte die niedrigen Durchflusswerte gegenüber den weiteren Methoden erklären. Ein deutlich stärkerer Effekt wird durch das Hobeln und durch das Abflammen mit dem Laborbrenner erreicht. Daher kann angenommen werden, dass durch diese die Haut weitgehend entfernt werden konnte, so dass ein Luftdurchfluss im Bereich von ca. 40 l/(m² s) erzielt werden konnte. Der höchste Luftdurchfluss wurde nach dem Abziehen der Schaumfolie mit Klebeband erreicht. Eine Ursache könnte sein, dass durch das Entfernen der Oberfläche, die

auch in den Schaumfalten vorgenommen wird, nicht nur offenzellige Schaumbereiche sondern auch defekte Bereiche des Schaums zugänglich gemacht werden. Defekte treten besonders häufig in der Nähe von Schaumfalten auf, weil dort während des Aufschäumens eine besonders hohe Dehnung der Schaumzellen erfolgt, die bis zum Reißen dieser führen kann. Eine hohe Anzahl an defekten Schaumzellen kann daher einen höheren Luftdurchfluss zur Folge haben.

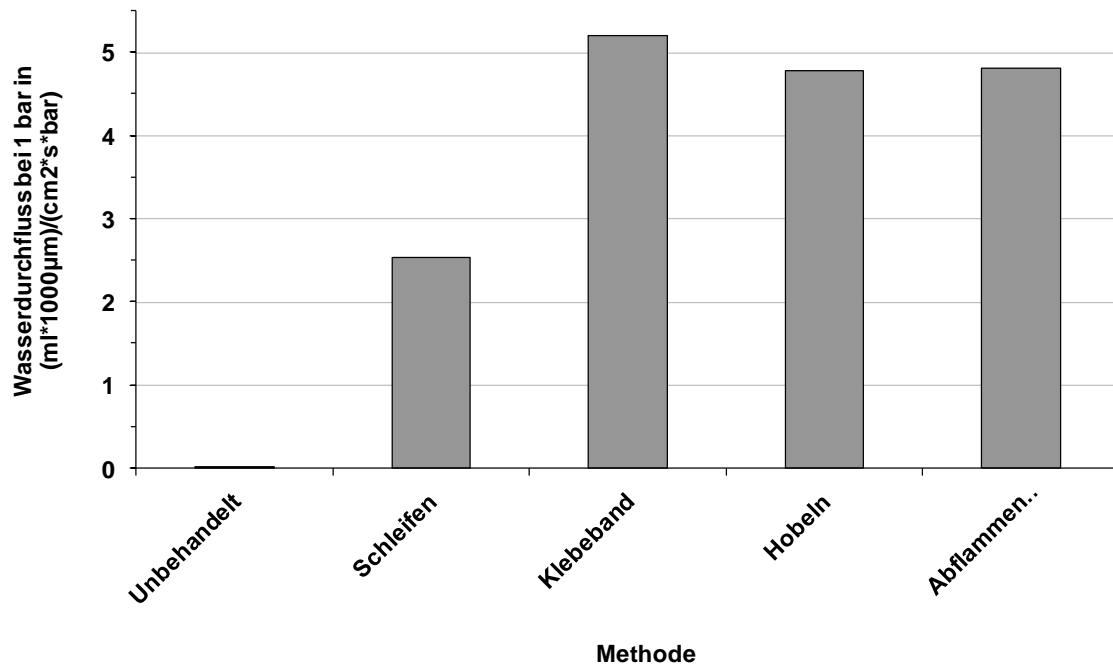


Abb. 4-98: Wasserdurchfluss der Schaumfolien in Abhängigkeit von den durchgeführten Oberflächenbehandlungen

Ähnliche Ergebnisse, wie die des Luftdurchflusses, wurden für den Wasserdurchfluss (Abb. 4-98) festgestellt. Die Methoden *Hobeln* und *Klebeband* führen zu relativ hohe Wasserdurchflüssen von ca. 4-5 ml/(cm² s bar). Auch die mit dem Laborbrenner vorgenommenen Beflammungsversuche führen zu ähnlichen Wasserdurchflusswerten, wie sie nach den Methoden *Hobeln* und *Klebeband* erhalten werden. Die Methode des Abschleifens ist wiederum nicht so effektiv und führt zu einem geringeren Wasserdurchfluss von 2-3 ml/(cm² s bar), welches wiederum durch das Verschmieren der Oberfläche durch auftretende Schleifpartikel begründet werden könnte.

Methodenauswahl und weiterführende Versuche

Zusammenfassend ergeben sich für die Methode *Klebeband* die besten Ergebnisse hinsichtlich der Abtragung von Oberflächenschichten (siehe REM-Bilder) und demnach auch bezüglich der Durchflusswerte für Luft und Wasser. Die Methode wurde daher als Standardmethode für den Labormaßstab ausgewählt. Sie wird vor der Durchführung von Charakterisierungsmethoden wie der Messung des Luft- und Wasserdurchfluss, der Offenzelligkeit, vorgenommen.

Eine Übertragung der mit dem Klebeband durchgeführten Methode in den Produktionsmaßstab könnte jedoch zu kompliziert und zu kostenaufwendig sein. Hier könnte hingegen die Methode des Abflammens ein hohes Potential besitzen. Denn diese könnte als Inline-Verfahren während der Produktion umgesetzt werden. Des weiteren existieren bereits Beflammungsanlagen, die für die Oberflächenbehandlung von Kunststoff-Folien eingesetzt werden [81], so dass eine Orientierung an diesen Verfahren möglich wäre. Es wurden daher weitere Arbeiten bezüglich der Flammbehandlung von Schaumfolien in Kooperation mit der Arcotec GmbH in Möhnsheim durchgeführt.

Standzeitmessung

Die Standzeitmessung wurde, wie im Kapitel 3 (Material und Methoden) beschrieben, durchgeführt, um einen Eindruck von dem Rückhaltevermögen und der Kapazität der Schaumstoffe nach dem Entfernen ihrer geschlossenen Oberflächen zu erhalten. In Abb. 4-99 ist die Masse des Filtrats, welches den Schaumstoff passiert, in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen.

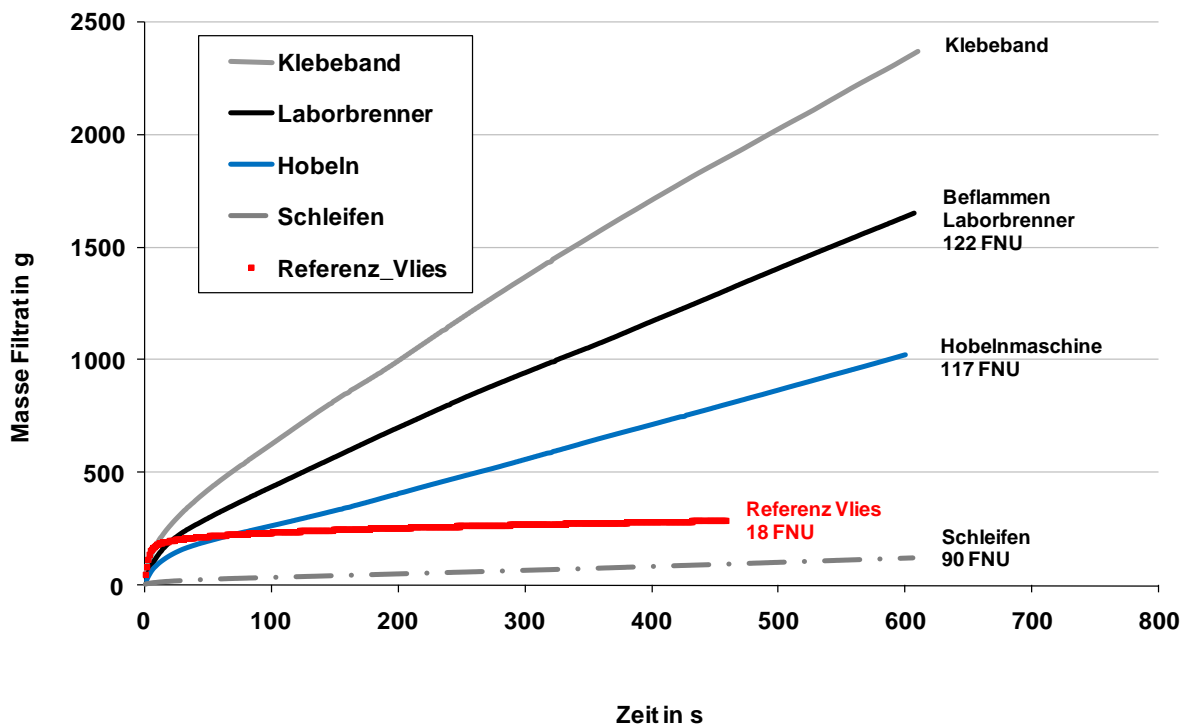


Abb. 4-99: Filtratmasse in Abhängigkeit von der Zeit beziehungsweise Ausgangstrübung für Schaumstoffe mit unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen

Die Funktionen zeigen auf, dass die Masse des Filtrats mit der Zeit zunimmt und bis zum Ende der Messung hin kontinuierlich ansteigt. Es wird keine Verblockung der Schaumstoffe durch die Partikel der Ausgangslösung erreicht, denn dieses würde sich durch einen parallelen Verlauf der Funktionen zu der x-Achse auszeichnen (Sättigungsfunktion). Vielmehr wird deutlich, dass sich aufgrund der Oberflächenbehandlungen unterschiedlich hohe Durchflussmengen einstellen. Die Tendenzen dieser entsprechen denen der Luft- und Wasserdurchflüsse (Abb. 4-97 und Abb. 4-98). Anhand des Vergleichs der Trübungsmesswerte der Eingangslö-

sung und der jeweiligen Filtrate ist ersichtlich, dass eine Reduzierung der Trübung nach dem Passieren der Schaumstoffe erreicht wurde (Tab. 4-6). Folglich wurden Partikel der Caro-Ovomaltine-Lösung zurückgehalten. Die Höhe der Trübungsabnahme ist abhängig von der jeweiligen Oberflächenbehandlung.

Tab. 4-6: Trübungswerte der Eingangslösung der Standzeitmessung und der jeweiligen Filtrate

	Trübung in FNU	Trübungsabnahme, bezogen auf die Eingangslösung
Eingangslösung	140	-
Filtrat Methode Klebeband	123	12 %
Filtrat Methode Laborbrenner	122	13 %
Filtrat Methode Hobeln	117	16 %
Filtrat Methode Schleifen	90	36 %
Filtrat Referenzmaterial Vlies	18	86 %

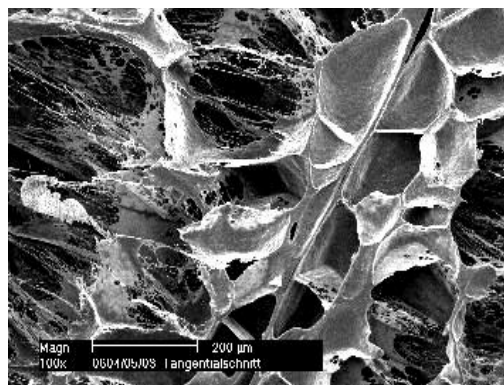


Abb. 4-100: REM Schaumstoff Tangential 100fach vor der Standzeitmessung

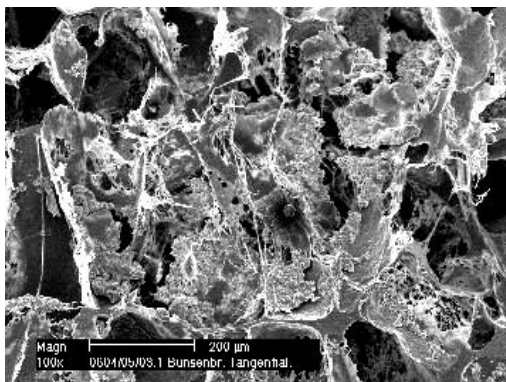


Abb. 4-101: REM Schaumstoff beflammt Laborbrenner Tangential 100fach nach der Standzeitmessung

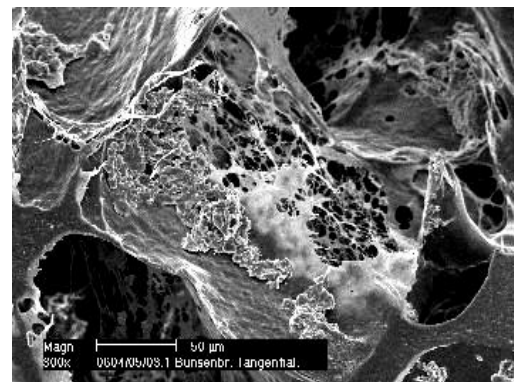


Abb. 4-102: REM Schaumstoff beflammt Laborbrenner Tangential 100fach nach der Standzeitmessung

Das Rückhalten von Partikeln durch die poröse Struktur des Schaumstoffs ist in den REM-Bildern ersichtlich, die vor (Abb. 4-100) beziehungsweise nach (Abb. 4-101 und Abb. 4-102) der Standzeitmessung angefertigt wurden. Die entsprechenden REM-Aufnahmen werden auf der vorherigen Seite gezeigt. Während der Standzeitmessung wurde ein Vliesstoff (Typ DW 2215, siehe Material und Methoden) als Referenzprobe verwendet). Der Verlauf der Standzeitkurve des Vliesstoffs ist deutlich verschieden zu denen der Schaumstoffe (Abb. 4-99). Die Kurve zeigt zunächst eine signifikantere Änderung der Steigung nach den ersten zwanzig Sekunden und weist anschließend eine geringe Steigung auf. Während der Filtration nimmt die Filtrationsleistung des Vlieses aufgrund von Siebeffekten und der Ausbildung eines Filterkuchens bis hin zur Verblockung ab (daher wurde die Messung im Vergleich zum Schaumstoff früher beendet). Für das Filtrat wird ein niedriger Trübungswert von 18 FNU detektiert (Tab. 4-6). Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Schaumstoffe eine filtrierende Wirkung hinsichtlich der verwendeten kolloidalen Lösung (2,0 % Caro-Kaffee und 0,25 % Ovomaltine in destilliertem Wasser) haben. Diese ist jedoch relativ gering gegenüber anderen Filtermaterialien, wie beispielsweise gegenüber dem als Standard verwendeten Vlies. Eine Ursache für die niedrigere Filtrationsleistung des Schaums könnte die innere Schaumstruktur sein. Eventuell müssten kleinere Schaumzellen oder eine noch feinere Sekundärstruktur (Definition siehe Abschnitt 4.2.2.1) erzeugt werden, um durch diese die Partikel der zu filtrierenden Lösung zurückzuhalten. Aufgrund des Fehlens dieser sehr feinen Strukturen beziehungsweise aufgrund von vorhandenen Defekten wird der Schaumstoffe kontinuierlich durchströmt und somit könnte die Ausbildung eines Filterkuchens verhindert werden. Dieses führt insgesamt zu einem niedrigen Rückhaltevermögen des Schaumstoffs.

Weiterführende Versuche bezüglich der Oberflächenbehandlung - Flammbehandlung im Technikumsmaßstab

Von Arcotec wurde eine Anlage mit einer 150 mm langen x 12 mm breiten Beflammungsdüse und Fördervorrichtung bereitgestellt. Auf dieser wurde die Folie an der oxidierend eingestellten Flamme, die aus einem Propangas-Luft-Gemisch erzeugt wurde, vorbeigeführt (Abb. 4-103).



Abb. 4-103: Oxidierend eingestellte Flamme einer Beflammungsdüse, mit freundlicher Genehmigung der Arcotec GmbH Mönshheim

Variiert wurden die Durchflussgeschwindigkeit von der Luft- beziehungsweise der Propan- gaszufuhr, die Geschwindigkeit des Förderbandes und der Abstand zwischen Beflammung- säuse und der Schaumfolie (Tab. 4-7).

Tab. 4-7: Versuchübersicht Flammbehandlung

Versuchs- Nummer	Luftdurchfluss in l/min	Gasdurchfluss in l/min	Verhältnis- Luft/Gas	Geschwindigkeit in m/min	Abstand in mm
1	30	3,8	26:1	20	30
2	70	2,7	26:1	20	30
3	100	1,15	26:1	20	30
4	30	1,15	26:1	9	15
5	50	1,92	26:1	9	15
6	50	1,92	26:1	9	20
7	50	1,92	26:1	9	25

Die Beflammung wurde an einer Schaumprobe durchgeführt, die mit 75 % PPC 3660 (Total Petrochemicals, Feluy), 15 % PF 814 (Basell, Wien), 10 % 71 EK 71 PS (Sabic Europe, Sit- tard) und zusätzlich 1 % Wachs (Cesa slip PEA0025148 d, Clariant Masterbatches AG, Ah- rensburg) extrudiert wurden. Diese Schaumprobe wurde für die Versuchsreihe ausgewählt, da sie aufgrund des Zusatzpolymers 71 EK 71 PS auf einem Kühldorn mit einem Durchmesser von 120 mm stabilisiert werden konnte und somit wenige Falten auf der Schaumoberfläche vorliegen (siehe Abschnitt 4.1.3). Es wurden jeweils die Luft- und die Kühldornseiten der Proben beflammt.

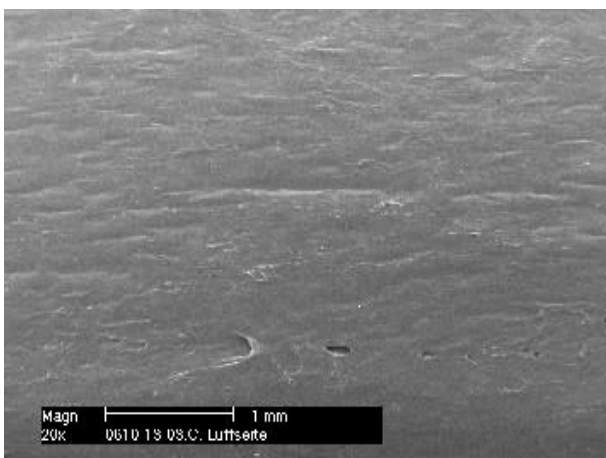


Abb. 4-104: Unbehandelte Luftseite der Schaumfolie

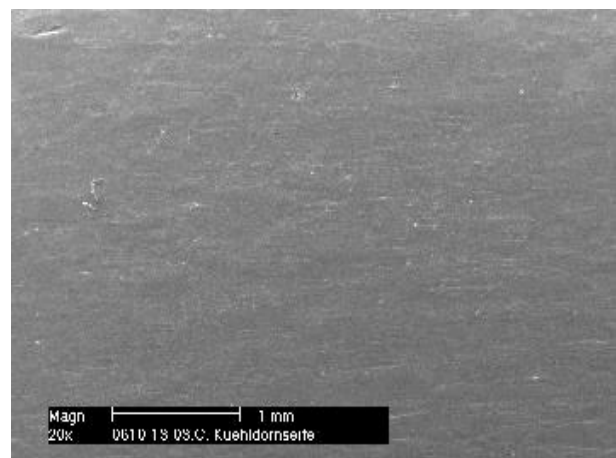


Abb. 4-105: Unbehandelte Kühldornseite der Schaumfolie

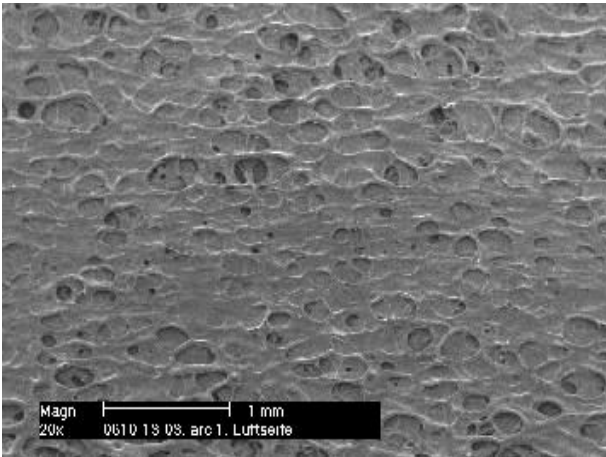


Abb. 4-106: Beflammte Luftseite
Luftdurchfluss 30 l/min, Geschwindigkeit 20 m/min,
Abstand 30 mm

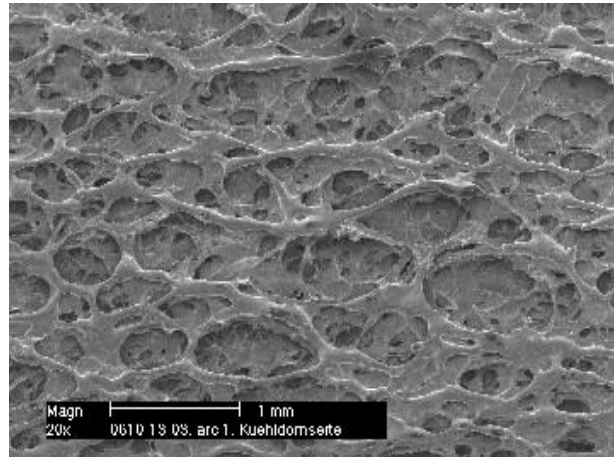


Abb. 4-107: Beflammte Kühlhornseite,
Luftdurchfluss 30 l/min, Geschwindigkeit 20 m/min,
Abstand 30 mm

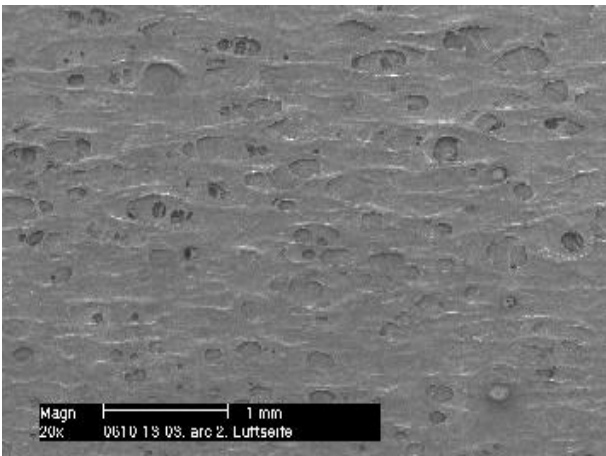


Abb. 4-108: Beflammte Luftseite, Luftdurchfluss 70 l/min,
Geschwindigkeit 20 m/min, Abstand 30 mm

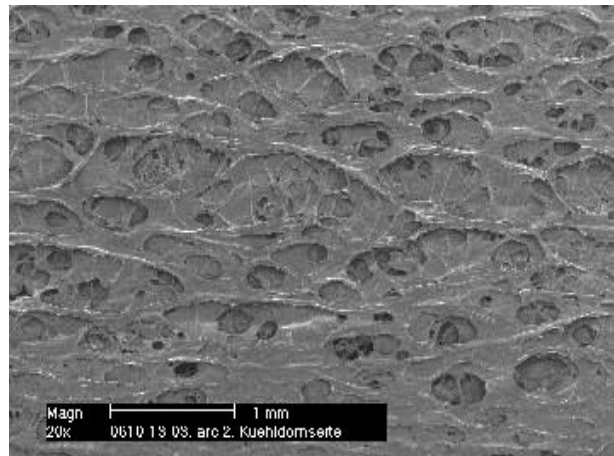


Abb. 4-109: Beflammte Kühlhornseite, Luftdurchfluss 70
l/min, Geschwindigkeit 20 m/min, Abstand 30 mm

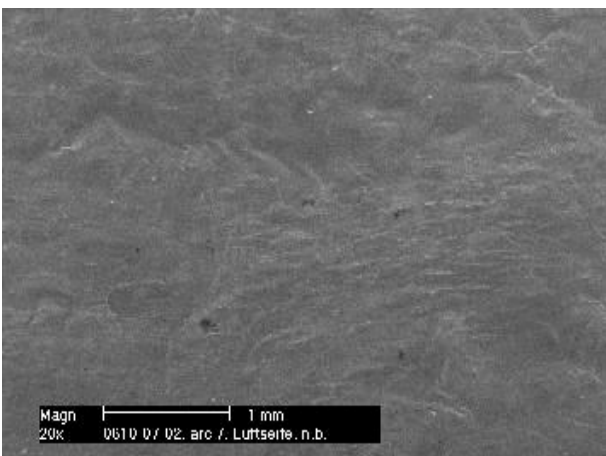


Abb. 4-110: Beflammte Luftseite, Luftdurchfluss 100
l/min, Geschwindigkeit 20 m/min, Abstand 30 mm

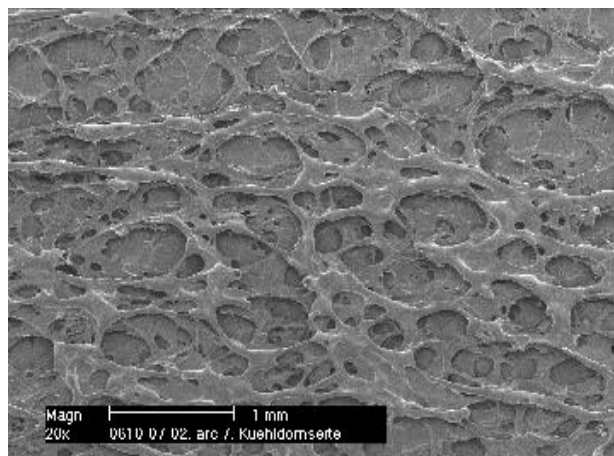


Abb. 4-111: Beflammte Kühlhornseite, Luftdurchfluss 100
l/min, Geschwindigkeit 20 m/min, Abstand 30 mm

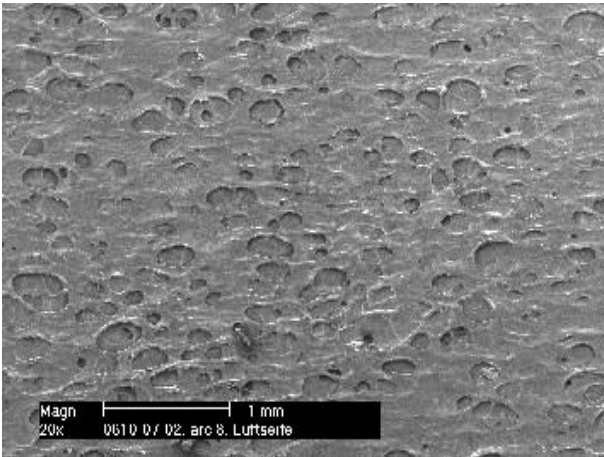


Abb. 4-112: Beflammte Luftseite, Luftdurchfluss 50 l/min, Geschwindigkeit 9 m/min, Abstand 15 mm

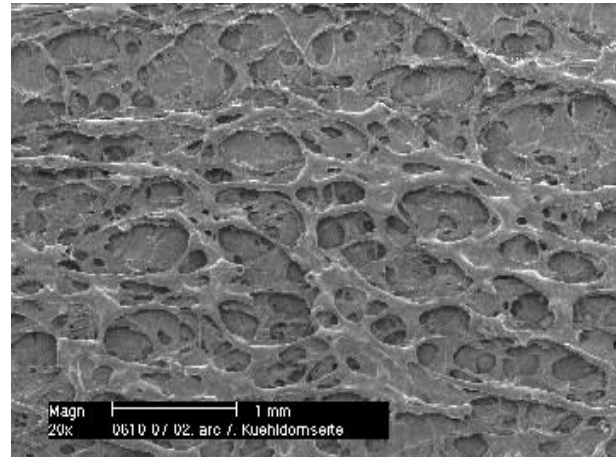


Abb. 4-113: Beflammte Kuehldornseite, Luftdurchfluss 50 l/min, Geschwindigkeit 9 m/min, Abstand 15 mm

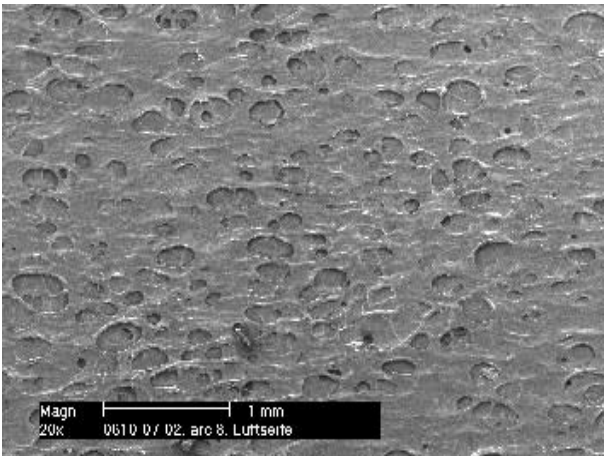


Abb. 4-114: Beflammte Luftseite, Luftdurchfluss 50 l/min, Geschwindigkeit 9 m/min, Abstand 20 mm

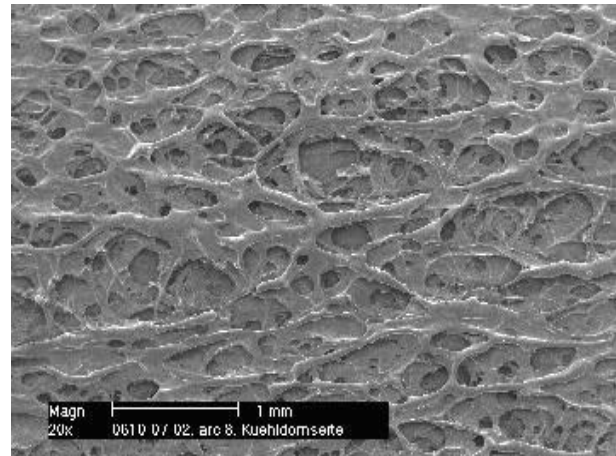


Abb. 4-115: Beflammte Kuehldornseite, Luftdurchfluss 50 l/min, Geschwindigkeit 9 m/min, Abstand 20 mm

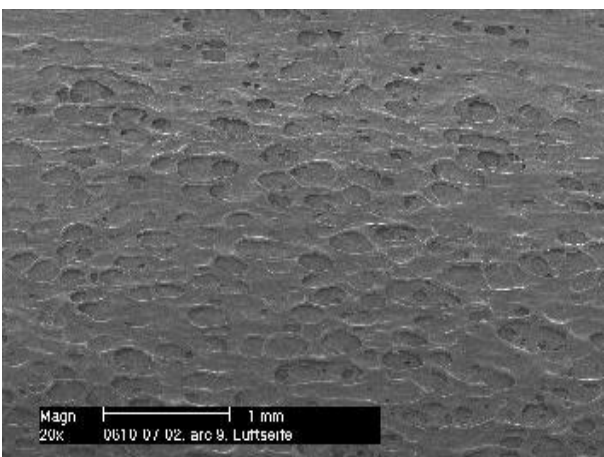


Abb. 4-116: Beflammte Luftseite, Luftdurchfluss 50 l/min, Geschwindigkeit 9 m/min, Abstand 25 mm

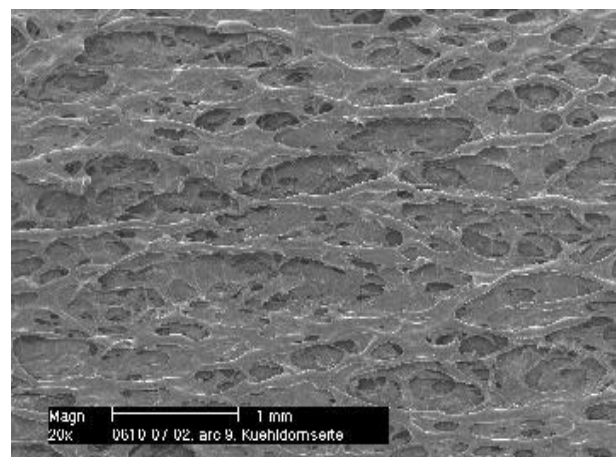


Abb. 4-117: Beflammte Kuehldornseite, Luftdurchfluss 50 l/min, Geschwindigkeit 9 m/min, Abstand 25 mm

In den REM-Aufnahmen (Abb. 4-104 bis Abb. 4-117) ist ersichtlich, dass eine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit von den Schaumfolien nach vorgenommener Beflammung erreicht wird. Auffällig ist, dass die Luftseiten im Vergleich zu den Kühldornseiten jeweils weniger stark in ihrer Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst werden. Das unterschiedliche Verhalten von Luft- und Kühldornseite könnte auf den Abziehvorgang der Schaumfolien während ihrer Herstellung im Extrusionsprozess zurückgeführt werden. Hierbei wird die zunächst schlauchförmige Schaumfolie über einen temperierbaren Kühldorn mit Messer gezogen. Die am Kühldorn befindliche Folienseite (Kühldornseite) wird schneller abgekühlt als die Folienseite, die sich an der Luft befindet (Luftseite). Es kann angenommen werden, dass ein schnelleres Abkühlen zu einer raschen Fixierung der Orientierung der Polymerketten an der Kühldornseite der Folie führt. Diese schnelle Fixierung könnte positiv für die anschließende Flammbehandlung der Folie sein. In der Literatur [72] wird dieses Verhalten als Memory-Effekt bezeichnet. Dieser besagt, dass Thermoplaste, die während ihrer Verarbeitung eine bestimmte Feinstruktur durchlaufen, welche binnen kurzer Zeit fixiert wird, die Tendenz haben, in den ursprünglichen Zustand zurückzukehren. Während der Verarbeitung der Polymere im Extruder liegen deren Polymerketten in Form von Knäueln vor. Nach Austritt des Polymers aus dem Werkzeug werden die Polymerketten orientiert und gestreckt. Der Kühldorn „friert“ diese Orientierung schnell ein. Während der Flammbehandlung erfolgt ein Wärmeeintrag, so dass sich die Polymerketten in Richtung Knäuelform zurückorientieren und zusammenziehen. Vermutlich ist also der Memory-Effekt intensiver, wenn zuvor eine rasche Fixierung der Polymerketten-Orientierung erfolgte, wie zum Beispiel durch starkes Abkühlen oder schnelles Abziehen der Folien. Art und Anteil der Öffnungen an den Oberflächen variieren je nach den eingestellten Beflammungsparametern. Einen signifikanten Einfluss hat der eingestellte Luftdurchflusswert. Je höher der Luftdurchfluss, desto stärker ausgeprägt sind die Perforationen der Folienoberfläche (vergleiche Abb. 4-106 bis Abb. 4-111). Der erhöhte Luftdurchfluss intensiviert die Flamme und führt zu einem verstärkten Wärmeeintrag. Der Wärmeeintrag der Flamme sollte zudem höher sein, je langsamer die zu beflammende Probe an der Beflammungsdüse vorbei geführt wird. Somit wurden weitere Proben bei einer niedrigeren Förderbandgeschwindigkeit von 9 m/min durchgeführt (ab Abb. 4-112). Weiterhin ist der Abstand zwischen Beflammungsdüse und Schaumfolie von Bedeutung. Bei einem geringen Abstand von 15 mm sind stark geschmolzene Öffnungen auf den REM-Aufnahmen (Abb. 4-112 und Abb. 4-113) ersichtlich, die abgerundete Ränder erkennen lassen. Mit Erhöhung des Abstands zwischen Beflammungsdüse und Schaumfolie auf 20 beziehungsweise 25 mm (Abb. 4-114- Abb. 4-117) treten zunehmend veränderte Strukturen der Öffnungen auf. Sie sind mit zunehmendem Abstand zwischen Düse und Probe weniger abgerundet bzw. geschmolzen, was auf eine geringere Intensität der Flamme bei dem höheren Abstand zurückgeführt werden könnte, da sie sich weniger stark auf der Schaumfolie ausbreiten kann.

4.1.5.3 Zusammenfassung

Unter Verwendung einer Beflammungsanlage im Technikumsmaßstab (Arcotec GmbH, Möhnsheim) können Bereiche der Schaumfolienoberfläche geöffnet werden. Dieses kann anhand der REM-Bilder, die nach dem Beflammen von den jeweiligen Folienoberflächen angefertigt wurden, nachvollzogen werden. Es muss jedoch erwähnt werden, dass die Schaumfolien bei der so vorgenommenen Beflammung teilweise beschädigt werden kann. Je nach eingestellten Versuchsparametern (Durchflussmenge, Förderbandgeschwindigkeit, Abstand zwischen Düse und probe) variiert die Intensität der Flamme. Bei zu hoher Intensität kann die Schaumfolie beschädigt werden. Daher sollten weitere Versuche bezüglich der optimalen Einstellungen für die Flammbehandlung durchgeführt werden, um Öffnungen auf den Schaumoberflächen ohne eine Beschädigungen dieser zu erhalten.

4.2 Entwicklung von Charakterisierungsmethoden für physikalisch geschäumte Membranen

4.2.1 Messung des Sorptionsverhaltens am Tensiometer

Die PP-Schaummembranen weisen aufgrund ihres Herstellungsverfahrens (siehe Abschnitt 3) eine geschlossene Polymerschicht an der Ober- und Unterseite auf. Daher können gebräuchliche Charakterisierungsmethoden für „Flachmembranen“, bei denen ein Stofffluss durch Ober- und Unterseite gewährleistet werden muss [2], ohne eine Behandlung der Schaumfolienoberfläche (siehe Abschnitt 4.1.5) nicht angewandt werden. Alternativ könnte eine Charakterisierungsmethode entwickelt werden, bei der der Stofftransport parallel zu der Ober- und Unterseite gemessen wird. Durch einen Querschnitt, der beispielsweise mit einer Rasierklinge angefertigt werden kann, kann die innere, poröse Struktur der Schaummembran zugänglich gemacht werden. Eine mögliche Charakterisierungsmethode könnte die Messung des Sorptionsverhaltens in Extrusionsrichtung sein, welches mithilfe eines Tensiometers bestimmt werden kann. Das Messen des Sorptionsverhaltens von Schaumstoffen könnte wertvolle Informationen zu deren Porosität liefern. Zudem kann das Aufnahmevermögen von Filtermedien für Benetzungsmittel entscheidend im Filtrationsprozess sein. Die allgemeine Funktionsweise eines Tensiometers wird in Kapitel 3 beschrieben. Die Entwicklung dieser Charakterisierungsmethode erfolgte in enger Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. B. Hitzmann des Instituts für Technische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität in Hannover.

4.2.1.1 Versuchsziel und -durchführung

Unter Verwendung des in Kapitel 3 beschriebenen Tensiometers soll eine Methode für die Messung des Sorptionsverhaltens von porösen, saugfähigen Materialien entwickelt werden. Für die Methodenentwicklung sollen nicht nur die im Rahmen dieser Dissertation hergestellten Schaumstoffe verwendet werden. Zusätzlich sollen weitere poröse Materialien getestet werden, die bereits als Produkte auf dem Markt erhältlich sind, um vergleichend das Sorp-

tionsverhalten dieser zu untersuchen und die Reproduzierbarkeit der Methode beurteilen zu können. Als Vergleichsmaterialien wurden Vliesstoffe, Cellulosenitrat-Membranen, Celluloseacetat-Membranen, Hohlfasern und Polyurethanschäume ausgewählt (siehe Anhang). Materialien mit ähnlichen Sorptionsverhalten und –vermögen könnten in einem ähnlichen Porengrößenbereich liegen. Auch diese Vermutung soll untersucht werden. Hierfür werden die jeweiligen Proben der Schaumstoffe, Vliese und Membranen mit einer Rasierklinge auf eine Abmessung von 35*35 mm zugeschnitten. Für die Messung hat sich eine Fläche dieser Größe als vorteilhaft erwiesen, da es hierbei nicht zum ungewollten Einrollen von Probenecken während der Sorptionsmessung kommt, wie es bei größer flächigen Proben beobachtet wurde. Die Hohlfasern werden auf eine Länge von 35mm zugeschnitten, da sie als einzelne Röhren vorliegen. Zusätzlich wird die Dicke der jeweiligen Proben als Mittelwert aus 5 Messungen festgehalten. Für die Hohlfasern wurde der jeweilige Wanddurchmesser aus Werten berechnet, die den Produktionsunterlagen entnommen werden konnten. Der für die Messungen eingesetzte Probenhalter ist in (Abb. 3-10) gezeigt. Durch ihn werden die jeweiligen Proben ausreichend stabilisiert und in einer konstanten Position gehalten. Als Benetzungsmittel für die Sorptionsmessung wird n-Heptan (siehe Anhang) verwendet, weil es als vollständig benetzende Flüssigkeit (Kontaktwinkel = Null) gilt, mäßig schnell verdampft und im Vergleich zu anderen Benetzungsmitteln kostengünstig zu erwerben ist. 2,5 Liter n-Heptan kosten ca. 70 € (Riedel-de-Haen, Buchs, Schweiz). Um der Verdunstung des n-Heptans entgegenzuwirken beziehungsweise das Auftreten eines Konzentrationsgradientens zu vermeiden, wurde der Messraum mit einem Aluminiumdeckel abgedeckt. Für die Sorptionsmessung werden folgende Parametereinstellungen gewählt, da sie zu einer gleichmäßigen Kurve mit genügend Messpunkten führen:

- Empfindlichkeit der Oberflächendetektion: 0.005 g
- Geschwindigkeit der Oberflächendetektion: 6 mm/ min
- Maximale Messdauer: 600 s
- Maximale Datenaufnahme: 0 s
- Anzahl der detektierten Werte: 1500 Werte in 600 s
- Logarithmische Datenaufnahme

Die Messung wird anschließend, wie in Kapitel 3 beschrieben, durchgeführt.

4.2.1.2 Ergebnisse

Kapillaritätskonstante

Zunächst wurden mit der Software des Tensiometers (Krüss Labdesk Version 3.1) die Kapillaritätskonstanten von verschiedenen Polypropylen-Schaumstoffen, Polypropylen-Vliesen, Celluloseacetat- und Cellulosenitrat-Membranen bestimmt. Die untersuchten Schaumstoffe wurden auf Kühldornen mit unterschiedlichen Durchmessern stabilisiert. Sie wurden daher während des Extrusionsprozesses unterschiedlich stark auseinander gezogen und weisen dem-

nach verschiedene Schaummorphologien auf (siehe Abschnitt 4.1.3). Der in Abb. 4-118 gezeigte Schaumstoff wurde auf einem Kühldorn mit einem Durchmesser von 70 mm gefertigt. Er weist eine inhomogene Zellgrößenverteilung auf und ist gefaltet. Der in Abb. 4-119 dargestellte Schaumstoff wurde auf einem Kühldorn mit einem Durchmesser von 120 mm stabilisiert. Er hat, verglichen zu dem in Abb. 4-118 dargestellten, eine homogenere Zellflächenverteilung und weniger Falten. Es soll untersucht werden, ob die Homogenität der Schaumstruktur die Kapillarität des Schaumstoffs beeinflusst.

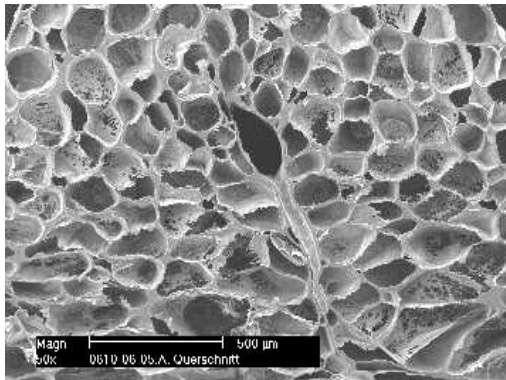


Abb. 4-118: Polypropylen-Schaumstoff , Kühldorndurchmesser 70 mm

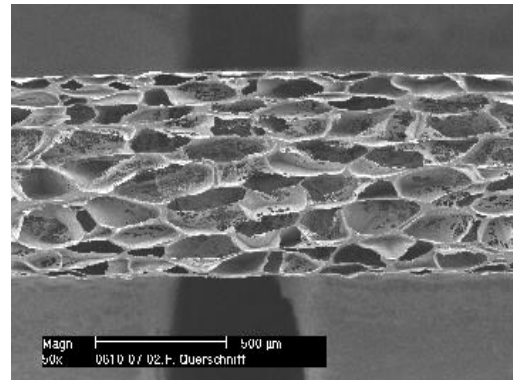


Abb. 4-119: Polypropylen-Schaumstoff, Kühldorndurchmesser 120 mm

Die Referenzmaterialien (Polypropylen-Vliese, Celluloseacetat- und. Cellulosenitrat-Membranen) unterscheiden sich hinsichtlich ihrer effektiven Porengröße (siehe Material und Methoden). Mit Hilfe der Referenzmaterialien soll die Kapillarität der Schaumstoffe mit der Kapillarität von anderen Materialien verglichen werden. Da alle verwendeten Proben unterschiedliche Dicken aufweisen, wurde eine Dicken-Normierung der abgelesenen Kapillaritätswerte nach Gleichung 4-3 vorgenommen, um die erhaltenen Kapillaritätswerte miteinander vergleichen zu können.

$$C_{norm} = \frac{C_{gemessen}}{d} \cdot 1000 \mu m \quad \text{Gleichung 4-3}$$

c_{norm} : normierte Kapillaritätskonstante

$c_{gemessen}$: detektierte Kapillaritätskonstante

d: Dicke in μm

Nachfolgend ist ein Diagramm mit beispielhaften Messergebnissen dargestellt (Abb. 4-120). Abgebildet sind die Mittelwerte der auf die Dicke normierten Kapillaritätskonstanten Gleichung 4-3 aus jeweils fünf Wiederholungsmessungen und die dazugehörigen Standardabweichungen. Es ist ersichtlich, dass unterschiedliche Kapillaritätskonstanten für die verschiedenen Materialien ermittelt wurden. Weiterhin konnte bestätigt werden, dass die Kapillaritätskonstante von der Porengröße des Materials abhängig ist, wie es nach den theoretischen Grundlagen [82] erwartet wurde.

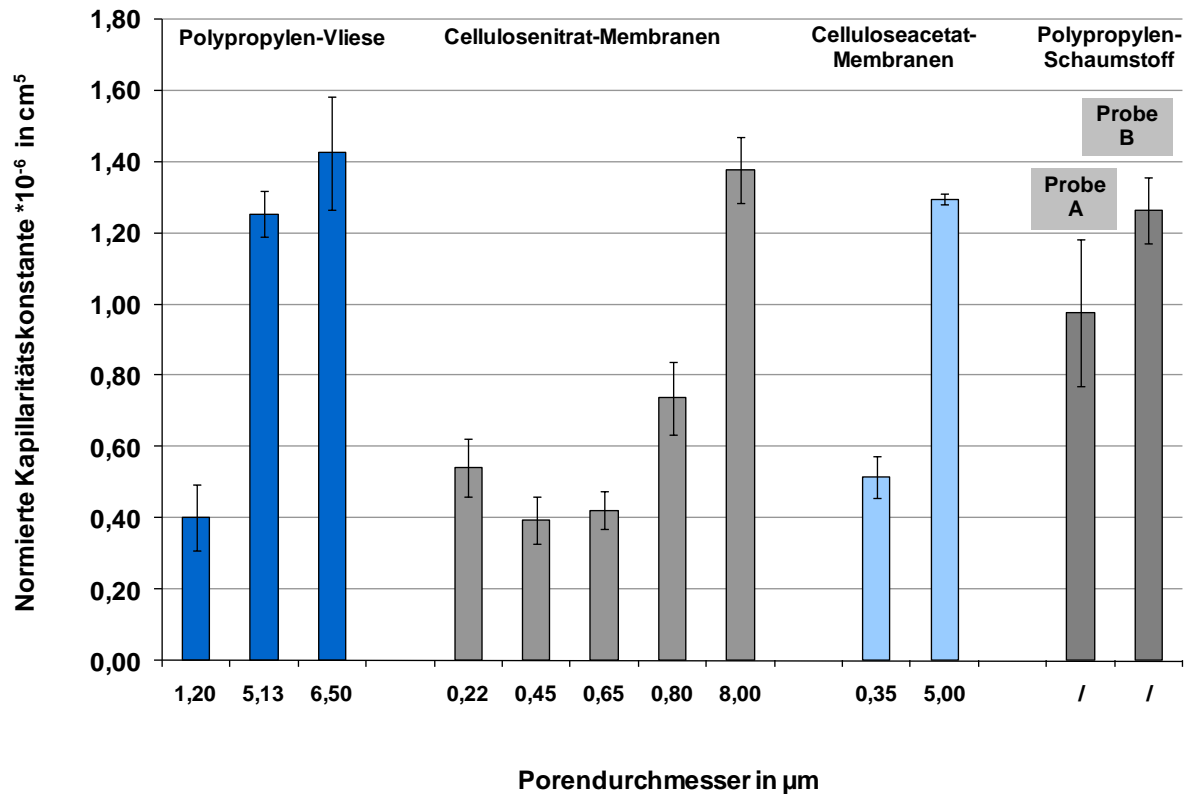


Abb. 4-120: Normierte Kapillaritätskonstante in Abhängigkeit von der Porengröße für Polypropylen-Schaumstoff und Referenzmaterialien

Tendenziell nimmt die Kapillaritätskonstante mit größerem Porendurchmesser zu. Diese Tendenz kann anhand der Washburne-Gleichung nachvollzogen werden. Diese besagt, dass die Kapillaritätskonstante von dem Radius und der Anzahl der vorhandenen Kapillaren abhängig ist.

$$c = \frac{1}{2} \cdot \pi^2 \cdot r^5 \cdot n_k^2 \quad \text{Gleichung 4-4}$$

c: Kapillaritätskonstante in cm⁵

r: Kapillarradius in cm

n_k: Anzahl der gemessenen Kapillaren

Mit der Annahme, dass die in den jeweiligen Materialien vorliegenden porösen oder zellulären Strukturen als Kapillaren fungieren, wäre der Kapillardurchmesser größer, je größer der angegebene Porendurchmesser (Abb. 4-120) ist.

Je höher der Wert für die gemessene Kapillaritätskonstante ist, desto mehr Benetzungsmittel vermag das jeweilige Material in einem bestimmten Zeitintervall aufzunehmen (Gleichung 4-5).

$$c \propto \frac{m^2_{(n\text{-Heptan})}}{t}$$

c: Kapillaritätskonstante in cm^5

m: sorbierte Masse n-Heptan in kg

t: Zeitintervall in s

Anhand Abb. 4-120 kann festgestellt werden, dass die gemessenen Kapillaritätskonstanten der Polypropylen-Schaumstoffe im Bereich der größer porigen Referenzmaterialien liegen. Sie weisen ähnliche Werte wie der Polypropylenvlies mit dem Porengrößenbereich $6,5 \mu\text{m}$, die Cellulosenitrat-Membran mit der Porengröße $8 \mu\text{m}$ beziehungsweise die Celluloseacetat-Membran mit der Porengröße $5 \mu\text{m}$ auf. Als Referenzmaterialien können diese Materialien folglich verwendet werden. Die Kapillarität des Schaumstoffs, der mit dem kleineren Kühldorn gefertigt wurde (Abb. 4-118), ist im Vergleich zum zweiten untersuchten Schaumstoff (Abb. 4-119) geringer. Es ist möglich, dass durch die inhomogene Struktur der Sorptionsprozess langsamer verläuft oder dass aufgrund der Falten bestimmte Bereiche der Kapillaren nicht für das Benetzungsmittel zugänglich sind. Zusätzlich kann festgestellt werden, dass für die Materialien mit dem größten Porendurchmesser und die Schaumstoffe jeweils die höchsten Standardabweichungen für die Kapillaritätskonstante auftreten. Je größer die Poren eines Materials sind, desto inhomogener könnte der Sorptionsprozess verlaufen und desto höhere Werte der Standardabweichung könnten sich daraus für die Kapillaritätskonstante ergeben. Andererseits könnte die lineare Regression mit der Krüss Labdesk Software (siehe Material und Methoden) fehlerbehaftet sein, da diese durch manuelles Anlegen einer Geraden erfolgt und hier nicht gewährleistet werden kann, dass für jede Messung der gesamte, repräsentative Steigungsbereich berücksichtigt wird.

Sorptionsmodell

Die Erarbeitung des Modells erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. B. Hitzmann des Instituts für Technische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität in Hannover.

Das verwendete Tensiometer detektiert die sorbierte Masse an n-Heptan in Abhängigkeit von der Zeit (Abb. 4-121). Um die mit der Krüss Labdesk Software erhaltenen Messkurven exakter auswerten zu können, wurde ein Modell für die Beschreibung dieser erstellt (Abb. 4-122). Für die Modellrechnung wurde ein PP-Schaumstoff mit homogener Zellstruktur ausgewählt (Abb. 4-123), um einen Sorptionsprozess zu erhalten, der möglichst regelmäßig verläuft.

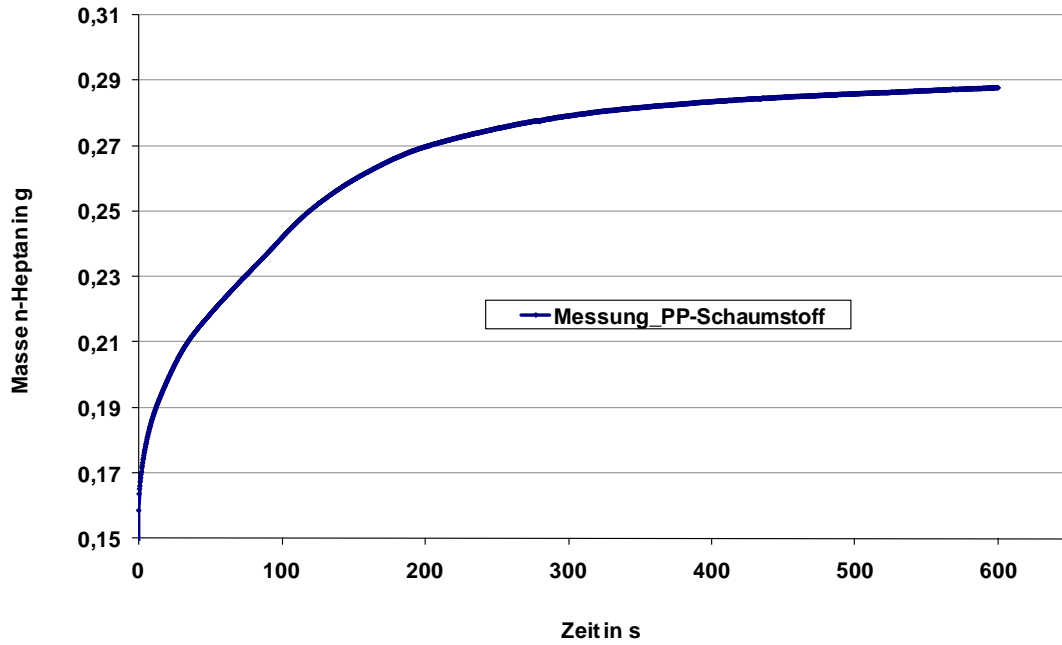


Abb. 4-121: Messung – Masse des sorbierten n-Heptans in Abhängigkeit von der Zeit für einen PP-Schaumstoff

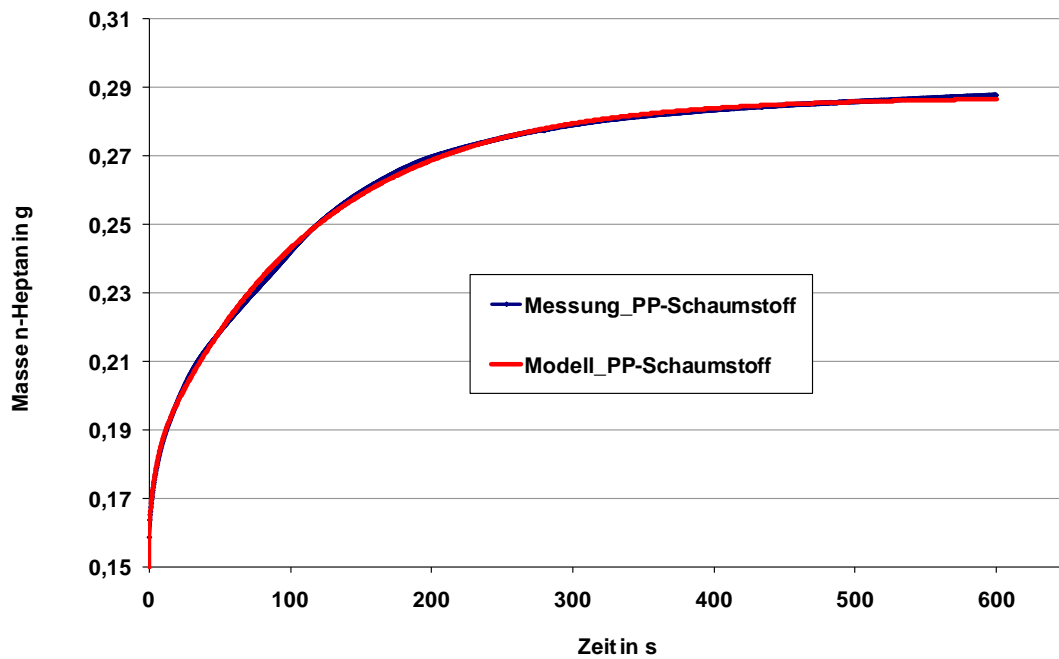


Abb. 4-122: Modell – Masse des sorbierten n-Heptans in Abhängigkeit von der Zeit für einen PP-Schaumstoff

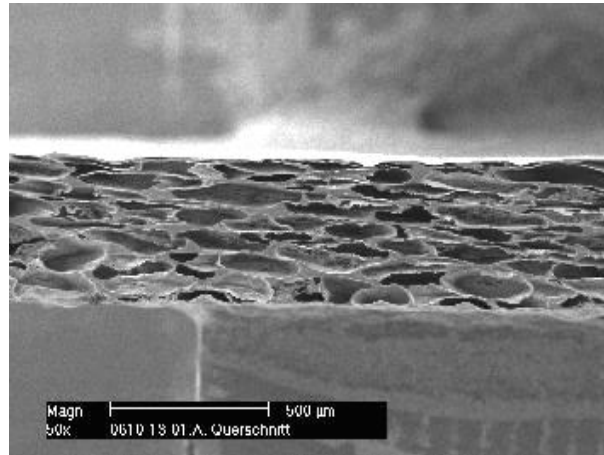


Abb. 4-123: PP-Schaumstoff mit homogener Zellstruktur, verwendet für die Entwicklung des Sorptionsmodells

In Abb. 4-121 und Abb. 4-122 sind die Messkurve und die berechnete Modellkurve für den in Abb. 4-123 gezeigten PP-Schaumstoff zusammengestellt. Es wird deutlich, dass die Modellkurve (rot) die Messkurve (blau) sehr gut wiedergibt. Dieses bestätigt auch die Fehlerquadratsumme (Berechnung siehe Anhang) der beiden Funktionen, die bei 0,0010 liegt. Die Modellkurve beruht auf der Funktion, die in Gleichung 4-6 beschrieben ist. Sie kann mit dem in Abb. 4-124 veranschaulichten Schema erläutert werden.

$$m(t) = m_0 + m_1(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}) + m_2(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}) \quad \text{Gleichung 4-6}$$

- m(t): Masse in Abhängigkeit von der Zeit
- m₀: Teilmasse 0 in g
- m₁: Teilmasse 1 in g
- m₂: Teilmasse 2 in g
- t: Messzeit in s
- τ₁: Zeitkonstante des idealen Rührkessel 1 in s
- τ₂: Zeitkonstante des idealen Rührkessel 2 in s

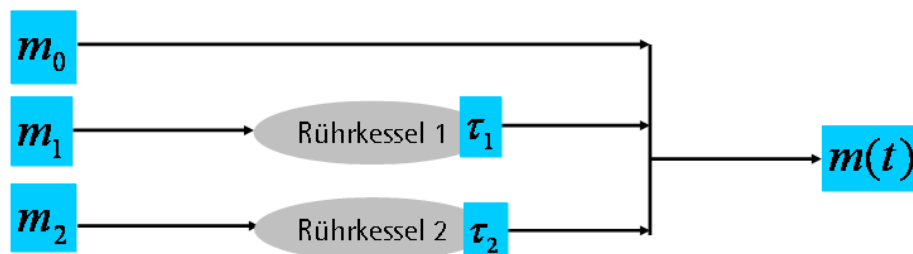


Abb. 4-124: Schema parallel geschalteter Rührkesselreaktoren

Das Modell geht ursprünglich auf das Verweilzeitverhalten parallel geschalteter, idealer Rührkesselreaktoren zurück (Rührkessel 1, Rührkessel 2) [83]. Um die Gesamtheit ihrer Mas-

se $m(t)$ berechnen zu können, wird eine konstante Teilmasse m_0 angenommen. Weiterhin werden zwei zeitabhängige Teilmassen m_1 und m_2 berücksichtigt, die mit der Zeitkonstanten τ_1 in den Rührkessel 1 und mit der Zeitkonstanten τ_2 in den Rührkessel 2 gelangen. Die Beladung beginnt gleichzeitig. Die Übertragung auf den Sorptionsprozess könnte beinhalten, dass in diesem drei unterschiedliche Teilprozesse stattfinden. Ein spontaner, zeitunabhängiger Prozess, bei dem eine Teilmasse m_0 an n-Heptan sorbiert wird und zwei zeitabhängige Teilprozesse, bei denen die Teilmassen m_1 und m_2 unterschiedlich schnell, mit der Zeitkonstanten τ_1 und der Zeitkonstanten τ_2 in die porösen Proben strömen. Das heißt, dass wiederum drei Teilströme gleichzeitig starten würden, diese jedoch mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten verlaufen. Es kann angenommen werden, dass die Teilmassen unterschiedlich schnell von dem jeweiligen porösen Materialien sorbiert werden, weil sie beispielsweise unterschiedlich große Poren, unterschiedlich dichte oder unterschiedlich homogene Strukturen durchströmen müssen. Nach der Modellgleichung Gleichung 4-6 werden folglich fünf Modellparameter berechnet, die hinsichtlich des zu beschreibenden Sorptionsprozesses folgendermaßen benannt werden sollen:

$m(t)$: Masse des sorbierten n-Heptans in Abhängigkeit von der Zeit

m_0 : Teilmasse 0 in g

m_1 : Teilmasse 1 in g

m_2 : Teilmasse 2 in g

t : Messzeit in s

τ_1 : Zeitkonstante für die Sorption der Teilmasse 1 in s

τ_2 : Zeitkonstante für die Sorption der Teilmasse 2 in s

Die Übertragung des Schemas (Abb. 4-124) auf die Sorption könnte wie in Abb. 4-125 gezeigt, vorgenommen werden.

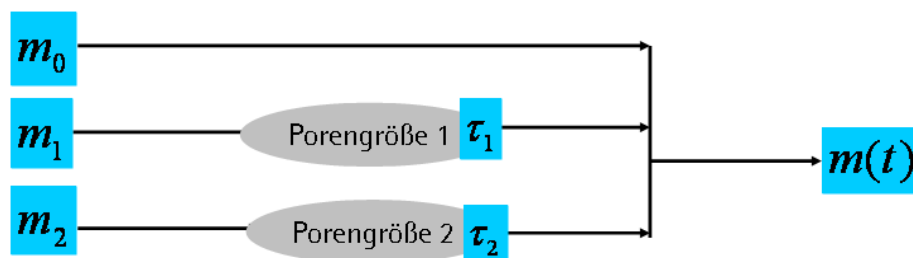


Abb. 4-125: Schema Sorptionsmodell

Unter Verwendung der Gleichung 4-6 beschriebenen Modellfunktion sollen die fünf Modellparameter zunächst an unterschiedlichen porösen Referenzmaterialien (Vliese, Hohlfasern, Polyurethan-Schaumstoffe) miteinander verglichen werden. Der Vergleich der Modellparameter konnte nicht an Schaumstoffen vorgenommen werden, da für diese zu hohe Standardabweichungen für die Messwerte auftraten. Anhand der Referenzmaterialien sollen jedoch weitere Informationen über den Ablauf von Sorptionsprozessen gewonnen werden beziehungsweise soll eine exaktere Beurteilung der porösen Struktur der verwendeten Materialien erfolgen. Um die Parameter untereinander vergleichen zu können, werden diese nach Gleichung 4-7 jeweils auf ein Normvolumen von $122,5 \text{ mm}^3$ normiert. Für die Festlegung des Normvolumens wurde berücksichtigt, dass die Probenfläche, mit Ausnahme der Hohlfasern, 35 mm hoch und 35 mm breit ist. Multipliziert man diese mit einer Dicke von 0,1 mm, die für die relevanten Proben in einem realistischen Bereich liegt, so erhält man den Wert für das Normvolumen von $122,5 \text{ mm}^3$.

$$P_{norm} = \frac{P_{berechnet}}{\text{Volumen in mm}^3} \cdot 122,5 \text{ mm}^3 \quad \text{Gleichung 4-7}$$

P_{norm} : volumennormierter Parameter

$P_{berechnet}$: mittels Modellrechnung erhaltener Parameter

Die Volumennormierung der Hohlfasern erfolgte, indem die Formel für die Berechnung eines Zylindervolumens verwendet wurde Gleichung 4-8.

$$V = \pi r^2 h \quad \text{Gleichung 4-8}$$

V: Zylindervolumen in cm^3

r: Außenradius des Zylinders in cm

h: Höhe des Zylinders in cm

Das Volumen wird hierfür mit dem Außenradius der Hohlfasern berechnet. Die Werte für den jeweiligen Außenradius der Hohlfasern konnten den Chargenprotokollen (Sartorius Ste-dim Biotech GmbH, Göttingen) entnommen werden. Die Länge der Hohlfasern wird jeweils konstant, auf 35 mm, mit einer Rasierklinge zugeschnitten (siehe Kapitel 3). Nachfolgend werden die mit dem Modell berechneten Parameter m_0 , m_1 , m_2 , τ_1 und τ_2 in Abhängigkeit von der Porengröße beziehungsweise der Zellstruktur der untersuchten Materialien (Vliese, Hohlfasern, PU-Schaumstoffe) in Diagrammen dargestellt. Zum einen werden in den Diagrammen die Absolutwerte der Parameter veranschaulicht. Zum anderen werden die prozentualen Anteile der einzelnen Parameter an dem jeweiligen Gesamtmesswerten (Masse und Dauer des Sorptionsprozesses) berechnet und graphisch dargestellt. Für die Graphiken werden jeweils Mittelwerte aus fünf Wiederholungsmessungen und die dazu gehörige Standardabweichung verwendet. Die Geschwindigkeiten der Sorptionsprozesse 1 und 2 (g/s) werden ergänzend in Tabellen aufgeführt.

Sorptionsmodell: Referenzmaterial Vliese

Zunächst wurde die Modellrechnung an unterschiedlichen Vliestypen durchgeführt, da die Messung der Kapillaritätskonstanten bestätigt hatte, dass die größer porigen Vliese als Referenzmaterial für die PP-Schaumstoffe verwendet werden können (Abb. 4-120). REM-Aufnahmen der für die Messung ausgewählten Vliestypen, sind in Abb. 4-126 bis Abb. 4-128 jeweils mit 500facher Vergrößerung dargestellt. Die Vliestypen besitzen unterschiedliche Porengrößen und unterschiedliche Flächengewichte.

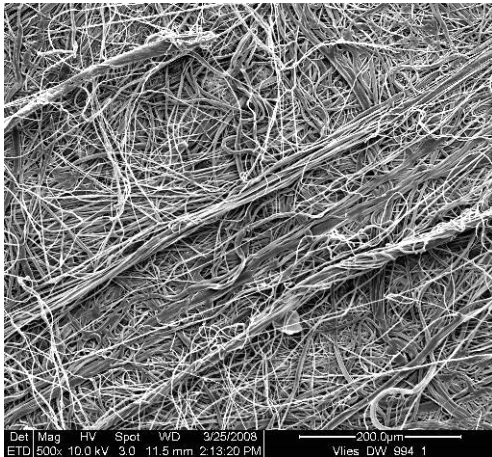


Abb. 4-126: Vlies Porendurchmesser 4,0 µm, Flächengewicht 40 g/m², Aufsicht 500fach

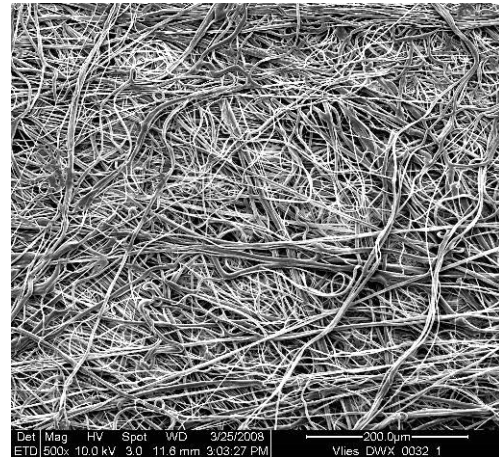


Abb. 4-127: Vlies Porendurchmesser 5,13 µm, Flächengewicht 48 g/m², Aufsicht 500fach

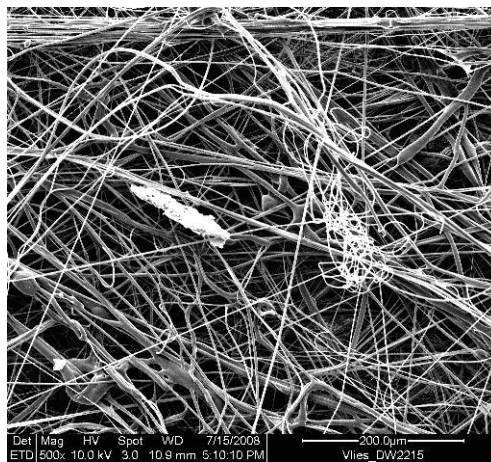


Abb. 4-128: Vlies Porendurchmesser 6,5 µm DW 2215, Flächengewicht 27 g/m², Aufsicht 500fach

In Abb. 4-129 sind die Modellparameter der Teilmassen (m_0 , m_1 , m_2) in Abhängigkeit von der Porengröße der untersuchten Vliese graphisch veranschaulicht. Für die Teilmasse m_0 werden Werte zwischen 0,15 und 0,08 g detektiert. Die Teilmasse m_2 weist jeweils niedrigere Werte zwischen 0,08 und 0,06 g auf. Noch niedrigere Werte zeigt die Teilmasse m_2 , die zwischen 0,03 und 0,01 g liegen. Tendenziell nehmen die Werte der Teilmassen m_0 und m_2 mit größer werdender Porengröße ab. Eine Ursache hierfür könnte die innere Oberfläche der Vliestypen sein, die mit größer werdender Porengröße abnehmen könnte.

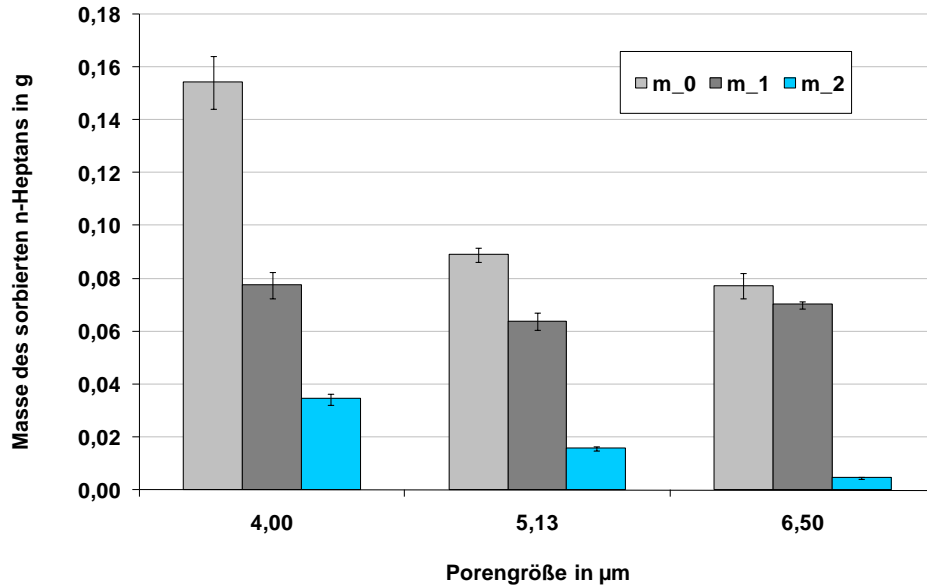


Abb. 4-129: Modellparameter m_0 , m_1 , m_2 in Abhängigkeit von der Porengröße der Vliese

Je geringer die innere Oberfläche eines Materials, desto weniger Moleküle des Benetzungsmittels können durch Van-der-Waals-Kräfte an diese angelagert werden [82, 84]. Vermutlich weisen die gröberen Vliese (Porengröße 6,5 μm) eine geringere innere Oberfläche im Vergleich zu den feineren Vliesen (Porengröße 4,0 μm) auf, weil hier die PP-Fasern weniger dicht gepackt sind. Das Verhalten der Teilmasse m_1 zeigt keine eindeutige Tendenz. Ergänzend sollte das entsprechende Diagramm für die Parameter τ_1 und τ_2 mit einbezogen werden (Abb. 4-130). Mit größer werdenden Poren nimmt die für die Teilprozesse 1 und 2 berechnete Zeit ab. Weitere Tendenzen werden deutlich, wenn die Teilmassen auf die Zeit bezogen werden, die für die jeweiligen Prozesse berechnet werden (Tab. 4-8).

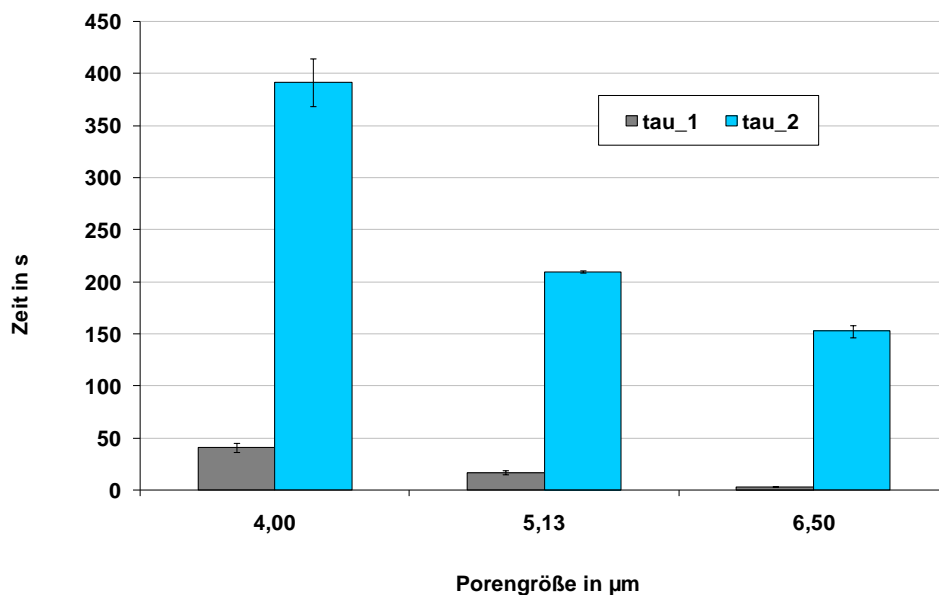


Abb. 4-130: Modellparameter τ_1 und τ_2 in Abhängigkeit von der Porengröße der Vliese

Tab. 4-8: Geschwindigkeiten der Sorption für die Teilprozesse 1 und 2 von unterschiedlichen Vliestypen

Porengröße Vlies in μm	Flächengewicht Vlies in g/m^2	m_1/τ_1 in g/s	m_2/τ_2 in g/s
4,00	40	0,0019	8,80 E-05
5,13	48	0,0038	7,55 E-05
6,50	27	0,0210	3,03 E-05

Mit zunehmender Porengröße der Vliese läuft der Teilprozess 1 schneller ab. Dieses könnte darauf zurückgeführt werden, dass der Sorptionsprozess mit zunehmendem Porendurchmesser (Kapillardurchmesser) schneller abläuft, wie es auch die Washburne-Gleichung Gleichung 4-5 besagt. Der Teilprozess 2 wird mit zunehmender Porengröße langsamer. Da τ_2 sehr viel kleiner im Vergleich zu τ_1 ist, wird angenommen, dass dieser Prozess vernachlässigt werden kann. In Abb. 4-131 und Abb. 4-132 werden ergänzend die prozentualen Anteile der Massen an der sorbierten Gesamtmasse n-Heptan beziehungsweise die Zeitkonstantenanteile an der Gesamtzeit der Teilprozesse 1 und 2 gezeigt.

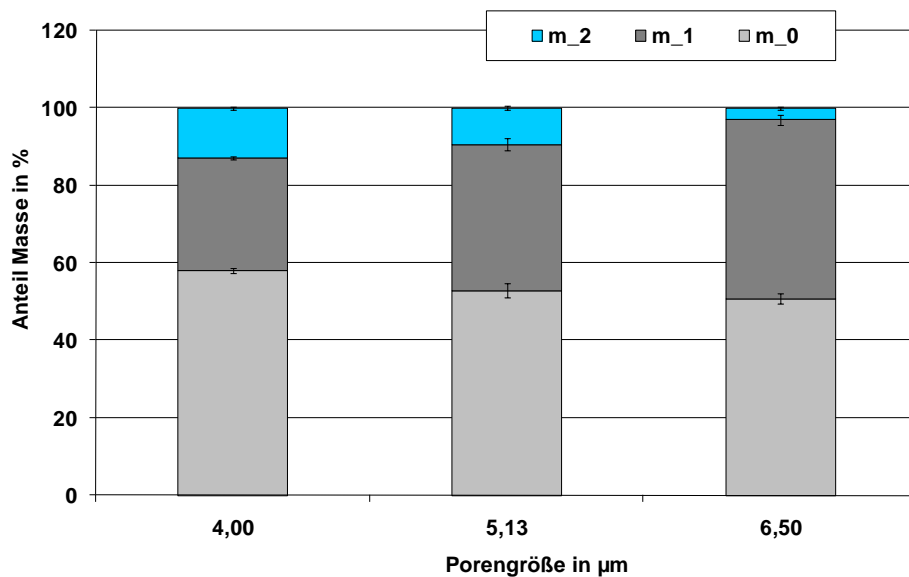


Abb. 4-131: Prozentualer Anteil der Teilmassen in Abhängigkeit von der Porengröße der Vliese

Der prozentuale Anteil der Teilmassen m_0 und m_2 an der Gesamtmasse nimmt ab, je größer das Vlies ist, also je größer seine Porengröße ist. Gegenteilig verhält sich der Massenanteil m_1 , der mit größer werdenden Poren zunimmt. Anhand der Ergebnisse kann festgestellt werden, dass mit Erhöhung der Porengröße der Prozesses 1 schneller abläuft und der Prozess 2 länger anhält. Allgemein gilt, dass der Prozess 2 signifikant länger dauert. Er weist Werte auf, die im Vergleich zu τ_1 um das 50fache größer sind. Dieses könnte darauf hindeuten, dass der Prozess 2 die Benetzung von sehr feinen Fasern beinhaltet, welches eine längere Zeit in Anspruch nimmt.

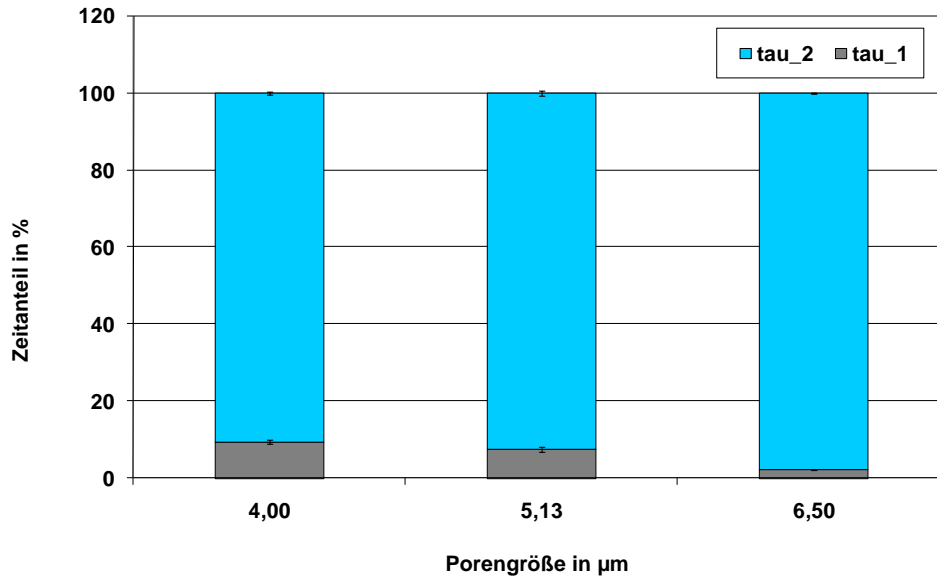


Abb. 4-132: Zeitkonstantenanteil der Prozesse 1 und 2 in Abhängigkeit von der Porengröße der Vliese

Der Prozess 1 könnte hingegen die Benetzung beinhalten, die an den weniger feinen Fasern stattfindet und daher schneller verläuft ($\tau_1 < \tau_2$) und eine höhere Menge an n-Heptan bedingt ($m_1 > m_2$). Zudem könnte angenommen werden, dass der Parameter m_0 die spontane Benetzung der äußeren Vliesfasern beschreibt, welche erfolgt, sobald das Vlies die Flüssigkeitsoberfläche berührt. Diese könnte zeitunabhängig erfolgen und mit der Sorption des größten Anteils an n-Heptan einher gehen ($m_0 > m_1 > m_2$). Es muss erwähnt werden, dass die untersuchten Vliesstoffe aus Polypropylenfasern bestehen. Je nachdem, wie dicht diese Fasern im Produktionsprozess gelegt werden, entstehen unterschiedlich durchlässige oder im weiteren Sinne „poröse“ Materialien. Das heißt, dass in den verwendeten Vliesen faserige Strukturen vorliegen (siehe Abb. 4-126 bis Abb. 4-128) und so das Sorptionsverhalten von dem eines idealen kapillaren Systems abweichen kann. So könnte beispielsweise nicht nur der Kapillardurchmesser, sondern auch die Homogenität der Kapillarenfläche bei den unterschiedlichen Vliestypen ausschlaggebend sein. Je größer das Vlies, desto inhomogener könnte deren Struktur sein und dies könnte wiederum zu einem anderen Sorptionsverhalten führen.

Sorptionsmodell: Referenzmaterial Hohlfasern

Die Modellrechnung wurde ebenfalls für drei Hohlfasertypen aus Polyethersulfon durchgeführt, die sich hinsichtlich der Außendurchmesser, der Innendurchmesser und der Wanddicken ihrer Kapillaren unterscheiden. Nachfolgend sind REM-Aufnahmen mit 130 facher beziehungsweise 600facher Vergrößerung der Querschnitte dieser Hohlfasertypen dargestellt (Abb. 4-133 bis Abb. 4-138). Die Kapillarwand der Hohlfasern weist jeweils eine poröse Struktur auf, welches in den REM-Bildern mit höherer Vergrößerung (600fach) ersichtlich ist.

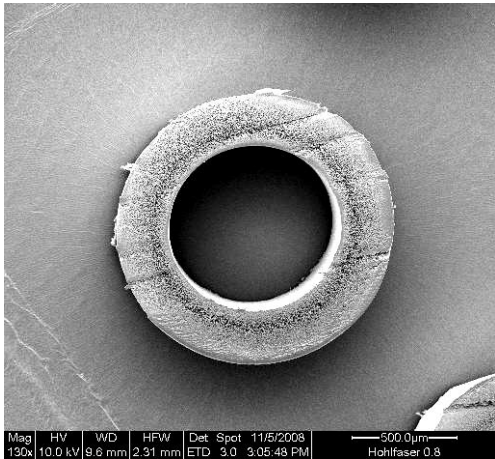


Abb. 4-133: Hohlfaser Querschnitt 130fach, Außendurchmesser 1,30 mm, Innendurchmesser 0,80 mm, Wanddicke 0,50 mm

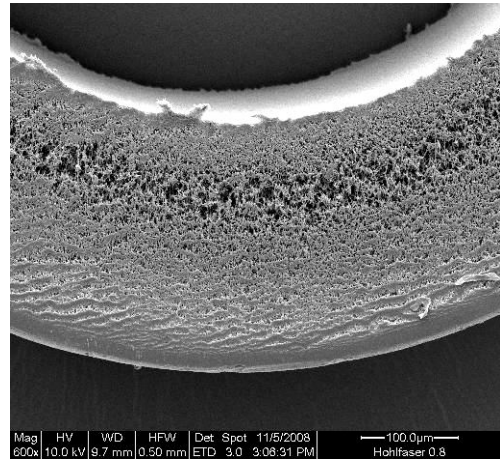


Abb. 4-134: Hohlfaser Querschnitt 600fach, Außendurchmesser 1,30 mm, Innendurchmesser 0,80 mm, Wanddicke 0,50 mm

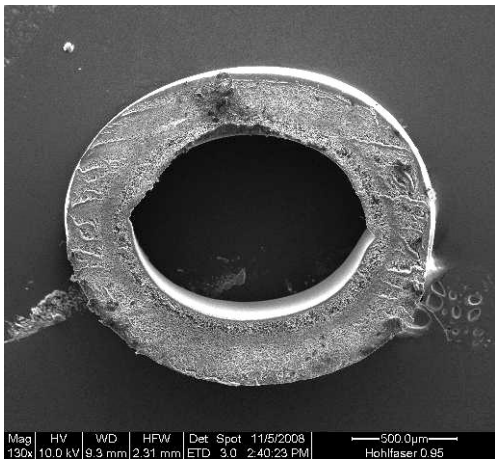


Abb. 4-135: Hohlfaser Querschnitt 130fach, Außendurchmesser 1,58 mm, Innendurchmesser 0,95 mm, Wanddicke 0,63 mm

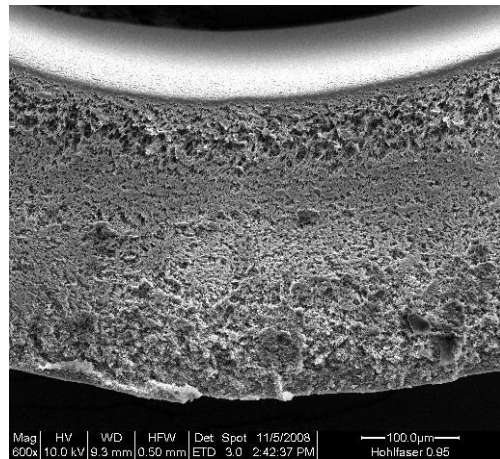


Abb. 4-136: Hohlfaser Querschnitt 600fach, Außendurchmesser 1,58 mm, Innendurchmesser 0,95 mm, Wanddicke 0,63 mm

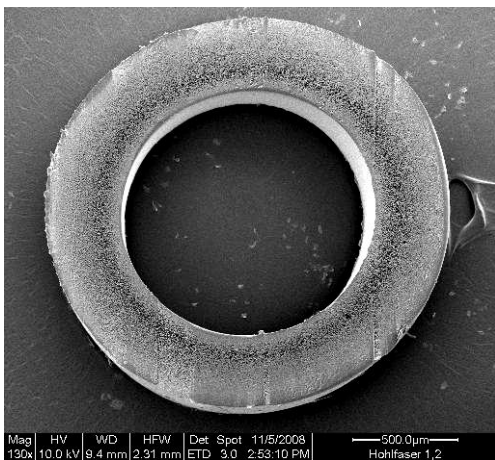


Abb. 4-137: Hohlfaser Querschnitt 130fach, Außendurchmesser 1,88 mm, Innendurchmesser 1,20 mm, Wanddicke 0,60 mm

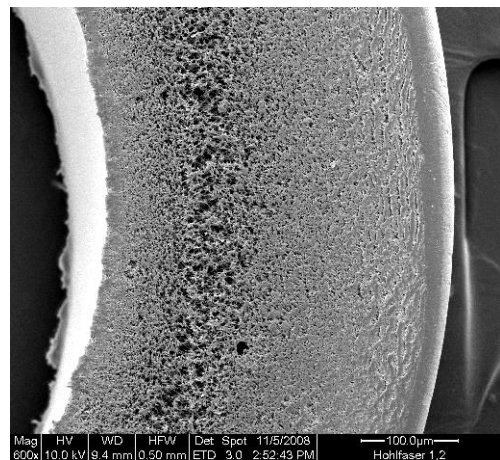


Abb. 4-138: Hohlfaser Querschnitt 600fach, Außendurchmesser 1,88 mm, Innendurchmesser 1,20 mm, Wanddicke 0,60 mm

Die berechneten Teilmassen sind in Abb. 4-139 dargestellt, Abb. 4-140 zeigt die berechneten Zeitkonstanten der Teilprozesse.

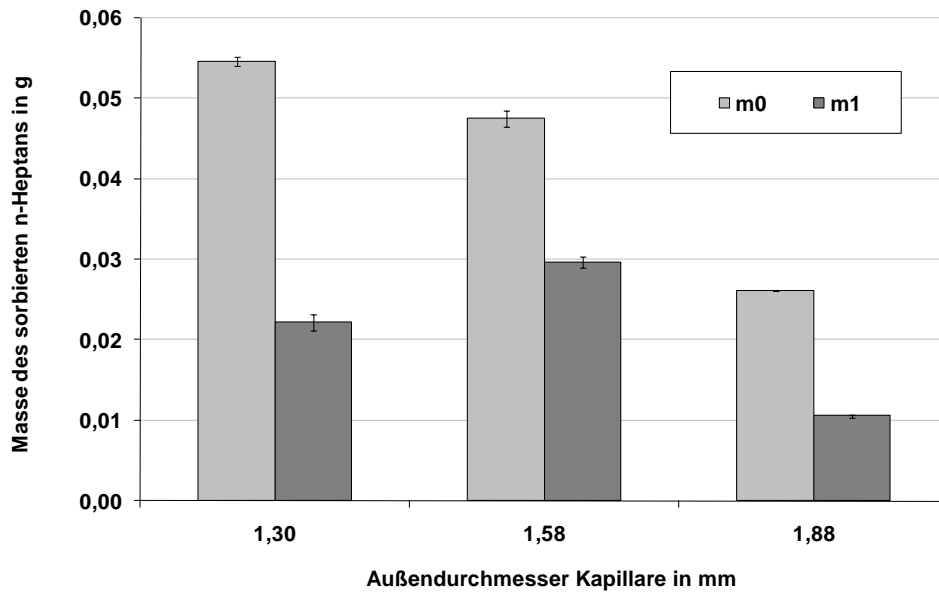


Abb. 4-139: Modellparameter m_0 , m_1 , m_2 in Abhängigkeit von den Kapillarinnendurchmessern der Hohlfasern

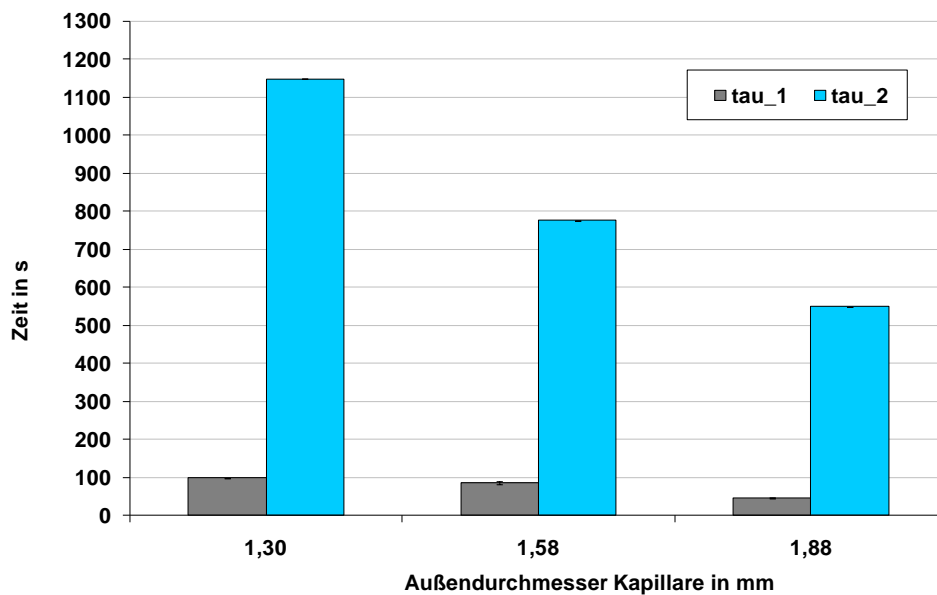


Abb. 4-140: Modellparameter τ_1 und τ_2 in Abhängigkeit von den Kapillarinnendurchmessern der Hohlfasern

Der für m_0 berechnete Wert liegt zwischen 0,05 und 0,03 g, der Parameter m_1 nimmt Werte zwischen 0,03 und 0,01 g an. Der Masseanteil m_2 ist für die Hohlfasern vernachlässigbar gering, er beträgt circa $2 \cdot 10^{-10}$ g. Ähnlich zu den Vliesstoffen nimmt auch hier der Anteil für m_0 mit größer werdenden Außendurchmessern der Hohlfaser ab. Möglich ist, dass für die Hohlfasern die folgenden Prozesse berücksichtigt werden müssen:

- Das Benetzen der äußeren Oberfläche der Kapillare
- Das Aufsteigen des n-Heptan in der inneren Kapillare der Hohlfaser (Kapillareffekt)
- Das Aufsteigen des n-Heptans in der porösen Wandstruktur der Hohlfaser (Kapillareffekt)

Mit dem Parameter m_0 könnte das Aufsteigen des n-Heptans in der inneren Kapillare der Hohlfasern wiedergeben werden. Mit größer werdendem Kapillardurchmesser nimmt m_0 ab. Eine Schlussfolgerung unter Verwendung der Washburne-Gleichung ist hier nicht möglich, da in dieser die sorbierte Masse auf eine Zeit bezogen werden muss und für diesen Parameter (m_0) keine Werte für die Zeit (τ_0) ermittelt wurden. Die Parameter m_1 und τ_1 könnten die durch die poröse Wandstruktur sorbierte Menge an n-Heptan wiedergeben. Die Sorptionsgeschwindigkeit des Teilprozesses 1 nimmt mit größer werdenden Kapillardurchmessern zunächst zu, anschließend ab. Auffällig ist, dass diese Tendenz mit der Wanddicke korreliert (Tab. 4-9).

Tab. 4-9: Geschwindigkeiten der Sorption für die Teilprozesse 1 und 2 von unterschiedlichen Hohlfasertypen

Außendurchmesser der Hohlfaser	Innendurchmesser der Hohlfaser	Wanddicke der Hohlfaser	m_1/τ_1	m_2/τ_2
in mm	in mm	in mm	in g/s	in g/s
1,30	0,80	0,50	2,27E-04	2,30E-13
1,58	0,95	0,63	3,44E-04	2,30E-13
1,88	1,20	0,60	2,30E-04	2,30E-13

Es wäre möglich, dass mit zunehmender Wanddicke mehr Kapillaren/ poröse Strukturen zur Verfügung stehen, durch die eine höhere Menge an n-Heptan pro Zeit sorbiert werden kann. Durch die Parameter m_2 und τ_2 könnte schließlich das Benetzen der äußeren Oberfläche der Hohlfaser beschrieben werden, welche aufgrund der geringen Masse $2 \cdot 10^{-10}$ g vernachlässigt werden kann. Die Geschwindigkeit des Prozesses 2 zeigt keine Abhängigkeit von den Eigenschaften der Hohlfasern (Tab. 4-9). In Abb. 4-140 ist ersichtlich, dass die für τ_2 berechneten Zeitkonstanten im Vergleich zu τ_1 sehr hoch liegen, zwischen 1100 und 550 s. Wie zuvor erwähnt, wird während der entsprechenden Zeit eine vernachlässigbar geringe Menge n-Heptan sorbiert, welches nochmals bestätigen könnte, dass dieser Teilprozess vernachlässigt werden kann. Zusammenfassend könnte daher vermutet werden, dass der Sorptionsprozess der Hohlfasern eher mit zwei an Stelle von drei Teilprozessen beschrieben werden kann. Der erste, zeitunabhängige Prozess, beinhaltet das Aufsteigen des n-Heptans in die innere Kapillare der Hohlfaser. Der zweite Teilprozess beschreibt die Sorption durch die poröse Wandstruktur der Hohlfaser. Das Sorptionsverhalten unterscheidet sich somit deutlich von dem Sorptionsver-

halten der Vliese. In Abb. 4-141 und Abb. 4-142 sind die prozentualen Anteile der Massen und Zeitkonstanten abgebildet.

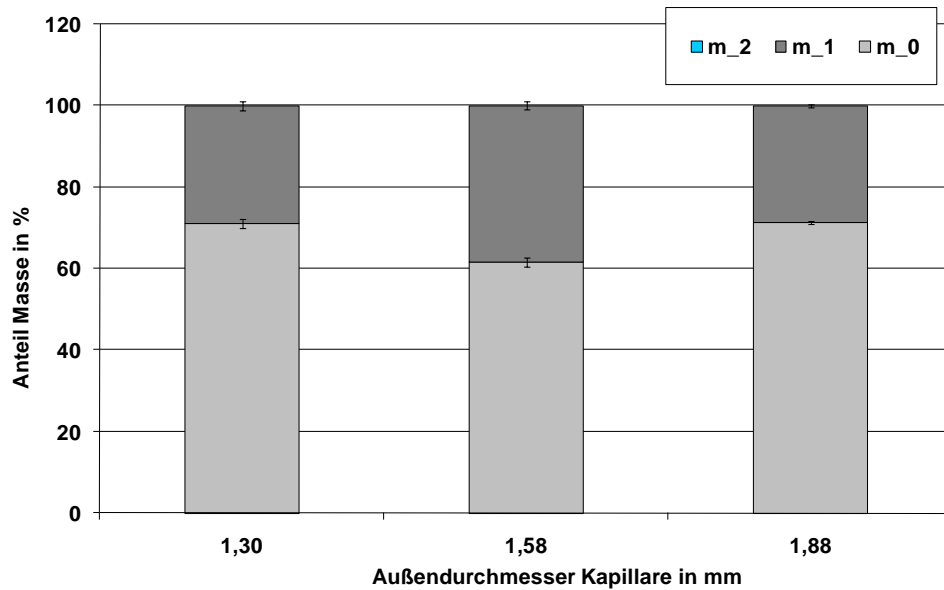


Abb. 4-141: Anteil der Teilmassen in Abhängigkeit von den Innendurchmessern der Hohlfasern

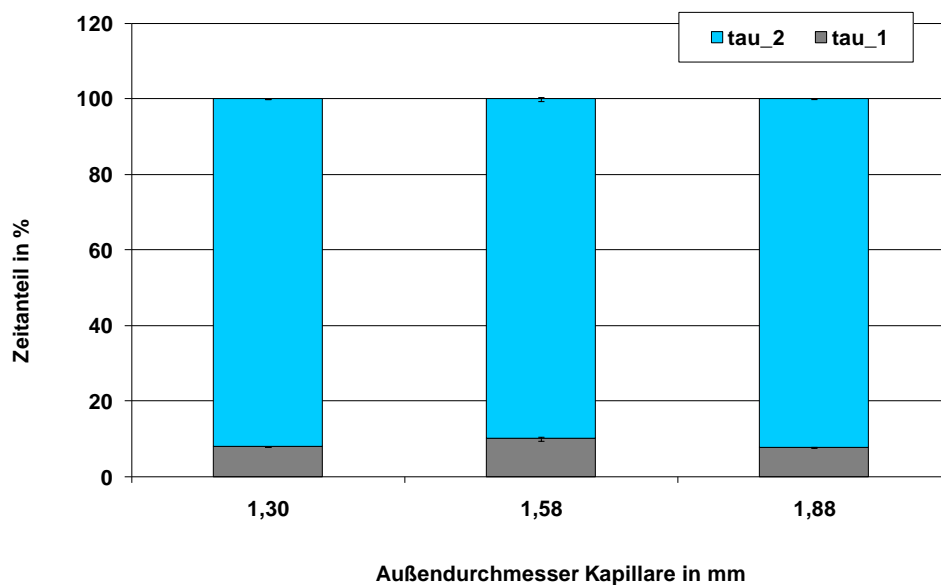


Abb. 4-142: Zeitkonstantenanteil in Abhängigkeit von den Innendurchmessern der Hohlfasern

Auch hier wird deutlich, dass die Teilmassen m_0 und m_1 maßgebend für den Sorptionsprozess sind. Die Werte für m_2 sind kleiner als $1 \cdot 10^{-09} \%$ und die dafür benötigte Zeit beträgt das 13fache im Vergleich zu τ_2 , welches wiederum darauf hindeuten könnte, dass der Teilprozess vernachlässigt werden kann.

Sorptionsmodell: Referenzmaterial Polyurethanschaum

Weiterhin wurden drei Polyurethanschäume (Ligamed Medical Product GmbH, Cadolzburg) für die Sorptionsmessung am Tensiometer verwendet und die erhaltenen Messkurven mittels Modellrechnung ausgewertet. Die Polyurethanschäume besitzen unterschiedliche Schaumzellmorphologien. Es wurden Schäume mit feiner (Abb. 4-143), mittlerer (Abb. 4-144) und grober (Abb. 4-145) Zellstruktur ausgewählt. Die Beurteilung der Zellstruktur wurde weiterhin mit dem Programm Scandium (Olympus, Hamburg) vorgenommen, mit welchem die Durchmesser von einzelnen Schaumzellen gemessen werden können. Für jeden PU-Typ wurden jeweils 10 Schaumzelldurchmesser gemessen und aus diesen der Mittelwert in μm berechnet.

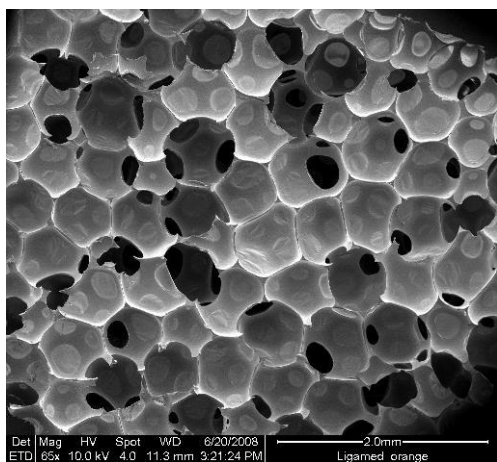


Abb. 4-143: Polyurethanschaum, 65fach, Zelldurchmesser 300 μm

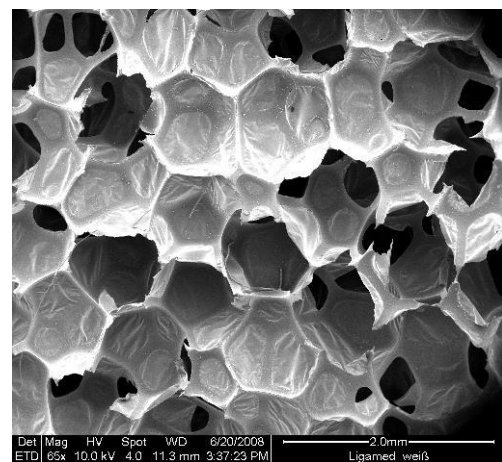


Abb. 4-144: Polyurethanschaum, 65fach, Zelldurchmesser 450 μm

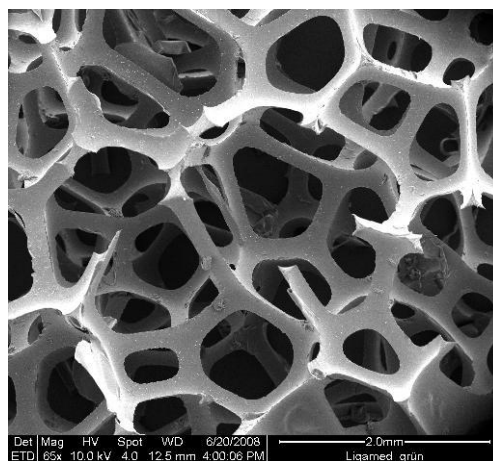


Abb. 4-145: Polyurethanschaum, 65fach, Zelldurchmesser 570 μm

Der Mittelwert der Schaumzelldurchmesser wird in den (Abb. 4-143 bis Abb. 4-145) REM-Aufnahmen und in Tab. 4-10 aufgeführt. In Abb. 4-146 sind die Teilmassen des sorbierten n-Heptans und die für die Teilprozesse benötigten Zeiten in Abhängigkeit von der Größe der Schaumzellen dargestellt. Die Teilmassen m_0 liegen in dem Bereich von 0,003 – 0,0007 g. Sie weisen keine eindeutige Tendenz hinsichtlich der Zellgröße auf. Begründet werden könnten

die niedrigen Werte für m_0 damit, dass die spontane Benetzung des groben Schaums aufgrund seiner skelettartigen Struktur (siehe Abb. 4-145) gering ist.

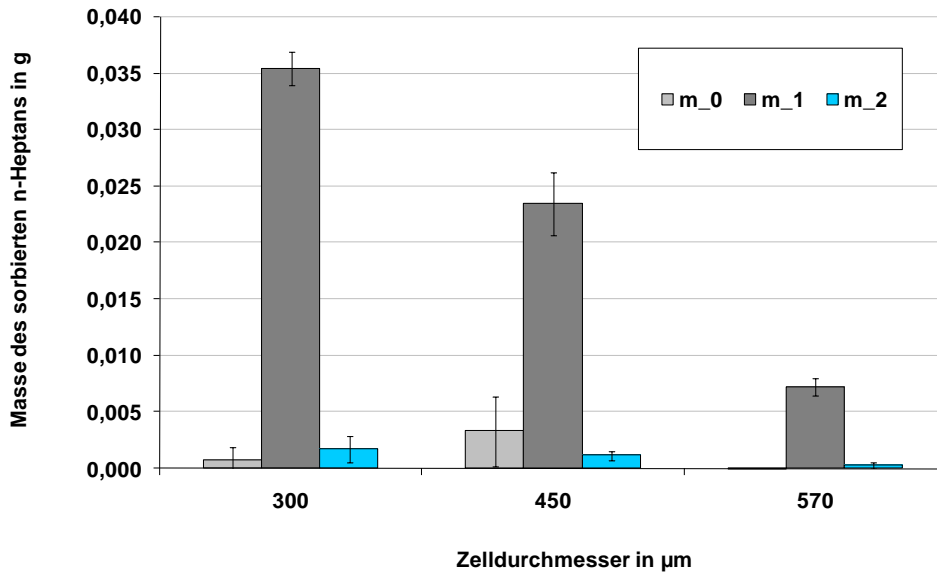


Abb. 4-146: Modellparameter m_0 , m_1 , m_2 in Abhängigkeit von der Schaumporosität

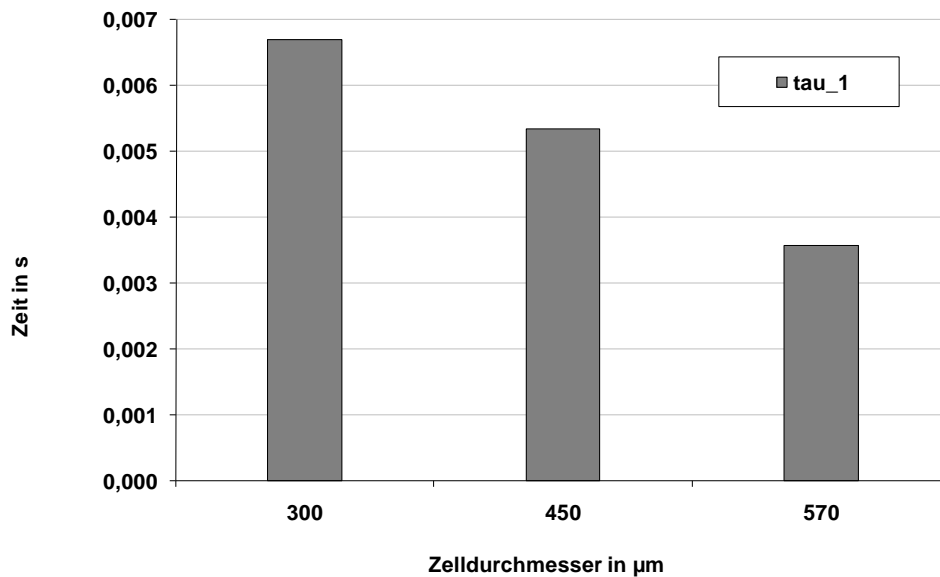


Abb. 4-147: Modellparameter τ_1 in Abhängigkeit von der Schaumporosität

Der Parameter m_1 nimmt Werte zwischen 0,035 und 0,007 g an. Er ist deutlich größer im Vergleich zu den Parametern m_0 und m_2 und könnte daher maßgebend für den Sorptionsprozess der Polyurethanschäume sein, bei dem das Ausfüllen der im Vergleich zu den Hohlfasern großen Schaumzellen (Zelldurchmesser 300 – 570 μm) der entscheidende Teilprozess sein könnte. Mit größer werdenden Schaumzellen nimmt die sorbierte Teilmasse m_1 ab. Die ermittelten Zeiten für τ_1 liegen zwischen 0,006 und 0,004 s, welches auf einen sehr schnellen Teilprozess 1 hindeutet. Insgesamt kann eine abnehmende Tendenz für die Höhe der Sorptionsgeschwindigkeit des Teilprozesses 1 festgestellt werden. Vermutlich kann die Sorption des

n-Heptans in der feinen Schaumstruktur am besten erfolgen, da dort die meisten Zellwände vorliegen und somit eine höhere Anzahl an Kapillaren beziehungsweise eine höhere Oberfläche im Vergleich zu dem groben Schaum vorliegt. Für den Parameter m_2 wurden Werte zwischen 0,002 und 0,0003 g berechnet. Auch dieser Parameter nimmt tendenziell in Richtung des groben Schaums ab. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die berechneten Werte sehr hohe Standardabweichungen aufweisen (auf eine Darstellung im Diagramm verzichtet wurde) und somit keine exakt sichere Interpretation des Parameters möglich ist. Der Parameter τ_2 wird in Abb. 4-148 gezeigt.

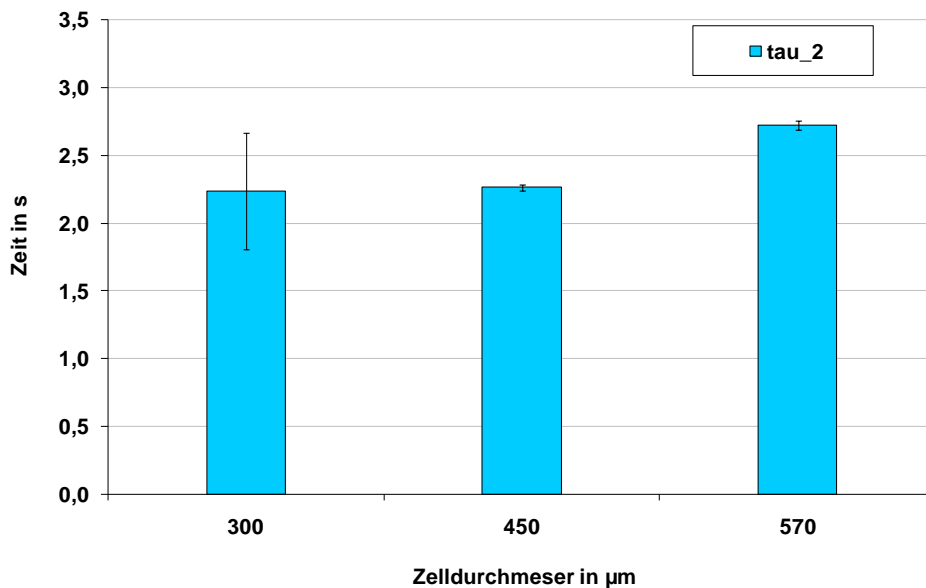


Abb. 4-148: Modellparameter τ_2 in Abhängigkeit von der Schaumporosität

Für diesen wurden ebenfalls sehr geringe Werte zwischen 2,6 und 2,3 s berechnet, welches erneut die Schnelligkeit des Sorptionsprozesses der PU-Schäume verdeutlicht. Tendenziell erhöht sich die Dauer des Teilprozesses 2 mit größerer Zellstruktur. Zusammen mit der Abnahme der Parameter m_2 kann daher auch hier eine Abnahme der Sorptionsgeschwindigkeit für den Teilprozess 2 festgestellt werden (Tab. 4-10), die wiederum auf die geringere Anzahl an Kapillaren und die geringere Oberfläche im größeren PU-Schaum zurückgeführt werden könnte. Allerdings muss beachtet werden, dass die Sorptionsgeschwindigkeit des Teilprozesses 2 deutlich kleiner im Vergleich zum Teilprozess 1 ist. Eventuell könnte dieser Teilprozess vernachlässigt werden.

Tab. 4-10: Geschwindigkeiten der Sorption für die Teilprozesse 1 und 2 von unterschiedlichen PU-Schäumen

Zellstruktur der PUR-Schäume	Zelldurchmesser in μm	m_1/τ_1 in g/s	m_2/τ_2 in g/s
fein	300	5,4388	8,55 E-04
mittel	450	4,4346	5,10 E-04
grob	570	1,5329	1,04 E-04

Abb. 4-149 und Abb. 4-150 veranschaulichen noch einmal, dass die Teilmasse m_1 den größten prozentualen Anteil im Sorptionsprozess der PU-Schäume ausmacht und dass die Dauer des Teilprozesses 1 gegenüber dem Teilprozess 2 geringer ist. τ_1 weist Werte zwischen 0,3 und 0,1 % bezogen auf die Gesamtzeit von τ_1 und τ_2 auf. Der deutlich größere Zeitanteil kann auf τ_2 zurückgeführt werden, der somit einen Wert > 99 % annimmt.

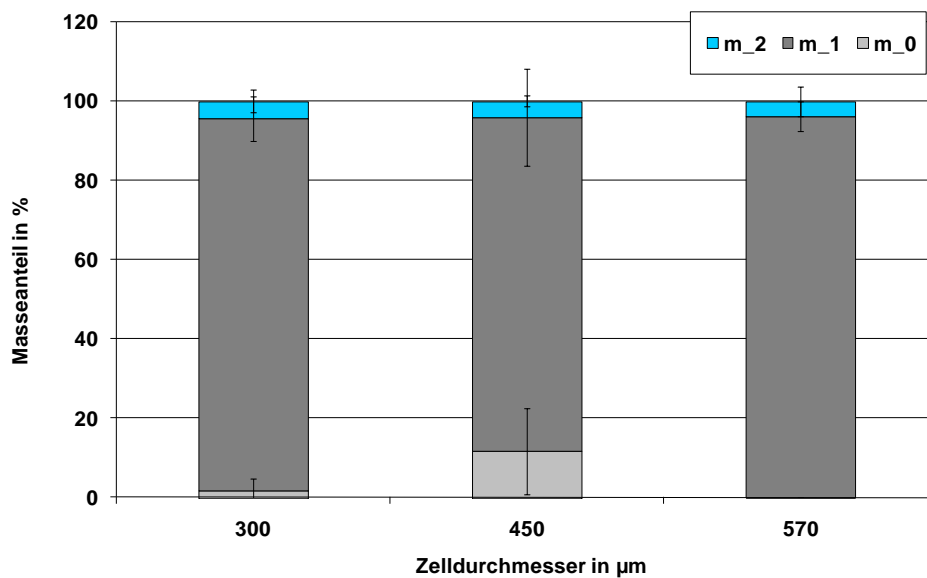


Abb. 4-149: Anteil der Teilmassen in Abhängigkeit von der Zellstruktur der PU-Schäume

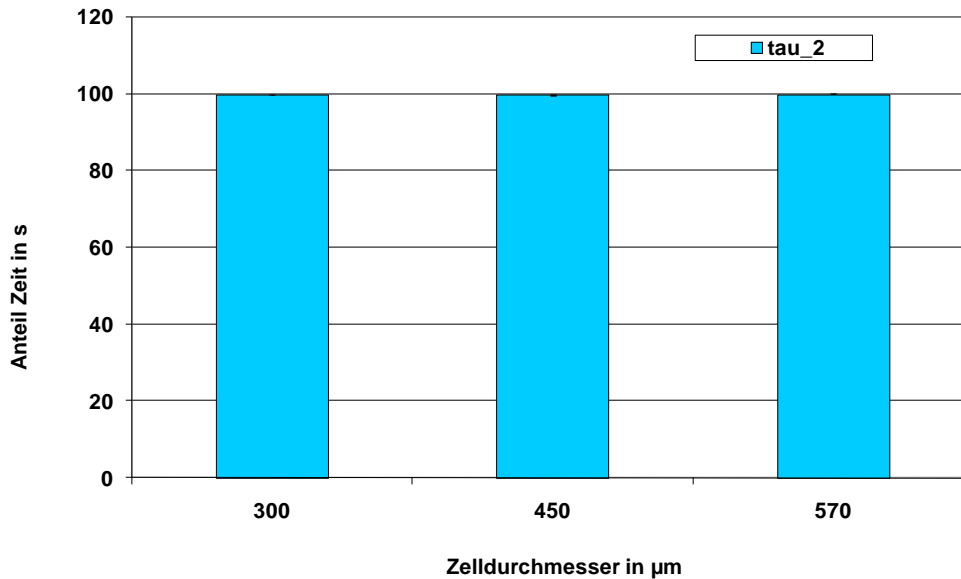


Abb. 4-150: Anteil der Zeitkonstanten in Abhängigkeit von der Zellstruktur der PU-Schäume

Hinsichtlich der durchgeführten Modellrechnungen, die für die Vliese, Hohlfasern und PU-Schäume gemacht wurden, kann festgestellt werden, dass jeweils unterschiedliche Sorptionsverhalten vorliegen. Das Sorptionsverhalten der Vliese könnte mit zwei Teilprozessen, dem spontanen Benetzen der groben beziehungsweise der feinen PP-Fasern, ausreichend beschrieben werden. Hierbei konnten Korrelation zwischen dem Flächengewicht und der Geschwindigkeit des ersten Teilprozesses (Benetzen der groben PP-Fasern) festgestellt werden. Die Porengröße des Vlieses korreliert hingegen mit der Geschwindigkeit des Teilprozesses 2 (Benetzen der feinen PP-Fasern). Auch das Sorptionsverhalten der Hohlfasern könnte mit zwei Teilprozessen wiedergegeben werden. Dies ist zum einen das Aufsteigen des n-Heptans in der inneren Kapillare der Hohlfaser. Und zum anderen das Aufsteigen des n-Heptans in der porösen Wandstruktur der Hohlfaser. Die Geschwindigkeit des Prozesses korreliert mit der Wanddicke der Hohlfasern. Die Schaumstoffe könnten möglicherweise durch einen Teilprozess genügend beschrieben werden. Während diesem Prozess könnte eine sehr schnelle Benetzung des Schaumstoffs erfolgen, der Abhängig von dessen innerer Oberfläche ist. Je gröber die Schaumstruktur, desto weniger innere Oberfläche besitzt er. Die Masse, beziehungsweise die Geschwindigkeit des Sorptionsprozesses nimmt ab. Auffällig ist zudem, dass die ermittelten Standardabweichungen für die Modellparameter des PU-Schaums im Vergleich zu den Werten der Vliese und Hohlfasern höher liegen. Aufgrund der gröberen Zellstruktur oder Porenstruktur könnte es hierbei zu größeren Schwankungen kommen. Die Struktur der Vliese und Hohlfasern müsste demnach homogener sein.

4.2.1.3 Zusammenfassung

Unter Verwendung eines Tensiometers wurden Sorptionsmessungen an den in dieser Arbeit hergestellten PP-Schaumstoffen und Referenzmaterialien (PP-Schaumstoffe, Vliese, Cellulosenitrat-Membranen, Celluloseacetat-Membranen, Hohlfasern, PU-Schaumstoffe) durchge-

führt. Es konnte festgestellt werden, dass die PP-Schaumstoffe ähnlich hohe Kapillaritätskonstanten, wie die größer porigen Vliese, CA- und CN-Membranen aufweisen. Des Weiteren wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Technische Chemie in Hannover ein mathematisches Modell erstellt, mit dem die am Tensiometer erhaltene Messkurve, also die sorbierte Masse des n-Heptans in Abhängigkeit von der Zeit, exakter ausgewertet werden sollte. Hierfür wird der Sorptionsprozess in Teilprozesse unterteilt, die gleichzeitig beginnen, jedoch unterschiedlich schnell und unterschiedlich effektiv (hinsichtlich der sorbierten Menge n-Heptan) ablaufen. Für die Beurteilung der Teilprozesse können die zuvor beschriebenen Modellparameter miteinander verglichen werden. Ein solcher Vergleich wurde mit Vliesen (Porendurchmesser 4,0 μm / 5,13 μm / 6,50 μm), Hohlfasern (Außendurchmesser 1,30 mm/ 1,58 mm/ 1,88 mm) und PU-Schaumstoffen (Zelldurchmesser 300 μm / 450 μm / 570 μm) durchgeführt. Die Materialien weisen unterschiedlich feine, poröse Strukturen auf. Es wurde festgestellt, dass die untersuchten Materialien jeweils unterschiedliche Sorptionsverhalten aufweisen, welches anhand ihrer Modellparameter (Abb. 4-125) nachvollzogen werden konnte. Gute Reproduzierbarkeiten der Modellparameter lagen für die Vliese und Hohlfasern vor. Für die PU-Schaumstoffe wurden höhere Standardabweichungen detektiert. Hier muss jedoch erwähnt werden, dass die Zellschichten der PU-Schäume aufgrund ihrer groben Zellstruktur gering war, so dass es eher zu Messwertschwankungen kommen kann. Des Weiteren könnte die geringe Kontaktfläche zwischen Probe und Benetzungsmittel (35 mm Länge * ca. 0.15 – 1.00 mm Breite) eine Fehlerquelle darstellen. Für einen exakteren Vergleich der Referenzmaterialien untereinander müssten zusätzlich deren unterschiedlichen Grenzflächenspannungen gegenüber dem n-Heptan berücksichtigt werden. Andererseits könnte angenommen werden, dass durch das Modell nicht nur die Sorption des n-Heptans an der Oberfläche der jeweiligen Materialien beschrieben wird, sondern auch die Desorption der n-Heptan-Moleküle in der Modellrechnung enthalten ist. Die Desorption könnte, abhängig von der äußeren Oberfläche der Materialien, unterschiedlich schnell verlaufen und zu einem „Nachsorbieen“ an der Grenzfläche zwischen Probe und Benetzungsmittel führen. Schließlich könnte sich ein Gleichgewicht zwischen Sorption und Desorption einstellen. Für die genaue Zuordnung der Modellparameter müssten weitere Messungen und Modellrechnungen mit Materialien durchgeführt werden, die weniger stark in ihren Eigenschaften variieren. Denkbar wären Messungen an einzelnen Kapillaren, wie beispielsweise Teflon-Kapillaren für den HPLC-Gebrauch. Eventuell könnte mit diesen ein Modell erstellt werden, das eher einem idealen kapillaren oder porösen System entspricht als die bisher untersuchten Materialien (Vlies, Hohlfasern, PU-Schaumstoff). Bei den bisher untersuchten Materialien könnten sich die durch unterschiedliche Eigenschaften bedingten Prozesse überlagern, so dass keine eindeutige Tendenz für das Sorptionsverhalten festgestellt werden kann. Abschließend kann festgehalten werden, dass durch das Modell der Sorptionsprozess umfassend beschrieben werden kann (theoretisch über die Messzeit hinaus) und bei diesem die sorbierte Masse auch zeitunabhängig erfasst werden kann. Für die exakte Interpretation der Modellparameter sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig. Die Messung der Kapillaritätskonstanten am Tensiometer beschränkt

sich hingegen auf den linearen Anfangsbereich der Messkurven. Die Kapillaritätskonstante wird jeweils zeitabhängig detektiert. Eine Kombination aus beiden Mess- bzw. Auswertmethoden könnte folglich sinnvoll sein.

4.2.2 Auswertung von REM-Bildern mittels Bildverarbeitung

Die Entwicklung dieser Charakterisierungsmethode wurde in enger Zusammenarbeit mit Herrn Dr. P. Lindner des Instituts für Technische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität in Hannover durchgeführt.

Für die Beurteilung der Schaummorphologie werden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von den Querschnitten der Schaummembranen angefertigt. Eine rein visuelle Interpretation dieser REM-Aufnahmen kann subjektiv und zeitaufwendig sein. Weniger fehlerbehaftet und schneller kann hingegen ein Vergleich zwischen quantitativen Messwerten sein, der unter Verwendung eines Bildverarbeitungsprogramms durchgeführt wird. Die Auswertung der REM-Bilder wird bisher mit dem Programm „Scion Image for Windows - SCN“ vorgenommen (siehe Material und Methoden). Mit SCN Image können die folgenden numerischen Werte der Schaumstoffquerschnitte erfasst werden:

- die jeweilige Fläche A_0 des auszuwertenden Messbereichs des REM-Bilds in μm^2
- die Anzahl N der gezählten Schaumzellen innerhalb der Fläche A_0
- die jeweiligen Fläche A_i der einzelnen Schaumzellen in μm^2 als Zahlenreihe

SCN Image ist jedoch kein vollständig automatisch agierendes Programm. Um die zuvor aufgezählten Werte zu erhalten, muss das REM-Bild der jeweiligen Probe manuell auf eine durchsichtige Folie übertragen werden, um diese einscannen zu können (siehe Material und Methoden). Dieser Arbeitsschritt kann, wie zuvor erwähnt, Fehler beinhalten, da subjektiv entschieden wird, wie die Schaumstruktur nachgezeichnet wird und zudem einen großen zeitlichen Aufwand bedingen. Besonders das Nachzeichnen der Zellwände von offenen Zellen ist dabei schwierig, da hier oftmals keine eindeutigen Konturen gegeben sind.

4.2.2.1 Versuchsziel, -durchführung und Ergebnisse

Es soll eine systematische, weniger zeitaufwändige Auswertungsmethode für die REM-Bilder der Schaummembranen entwickelt werden, die vollständig automatisch abläuft. Mit ihr sollen Aussagen zu der Qualität und Quantität der Schaummorphologie getroffen werden. Von Interesse wäre hierfür, ähnlich zu SCN:

- die jeweilige Fläche A_0 des auszuwertenden Messbereichs des REM-Bilds in μm^2
- die Anzahl N der gezählten Schaumzellen innerhalb der Fläche A_0
- die jeweilige Fläche A_i der einzelnen Schaumzellen in μm^2

Zusätzlich könnten folgende Werte aussagekräftig sein:

- das Verhältnis zwischen geschäumtem und ungeschäumtem Material
- die Zellflächengrößenverteilung
- (Häufigkeit einer Zellfläche A_i in % in Abhängigkeit von der Zellfläche A_i in μm^2)
- ein Zahlenwert, der die Form der Schaumzellen wiedergibt (z.B. oval oder kreisrund)

Die jeweiligen Messgrößen könnten anschließend miteinander verglichen werden, um den Einfluss von Prozess- oder Materialparametern auf die Schaummorphologie nachweisen zu können.

In enger Zusammenarbeit mit Dr. P. Lindner des Instituts für Technische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität in Hannover erfolgte die Entwicklung einer Software, mit der die REM-Bilder der Schaummembranen erfasst und analysiert werden können. Der Name der Software lautet „Membrane Evaluation“. Als Datenbasis wurde das folgende REM-Bild (Abb. 4-151) verwendet.

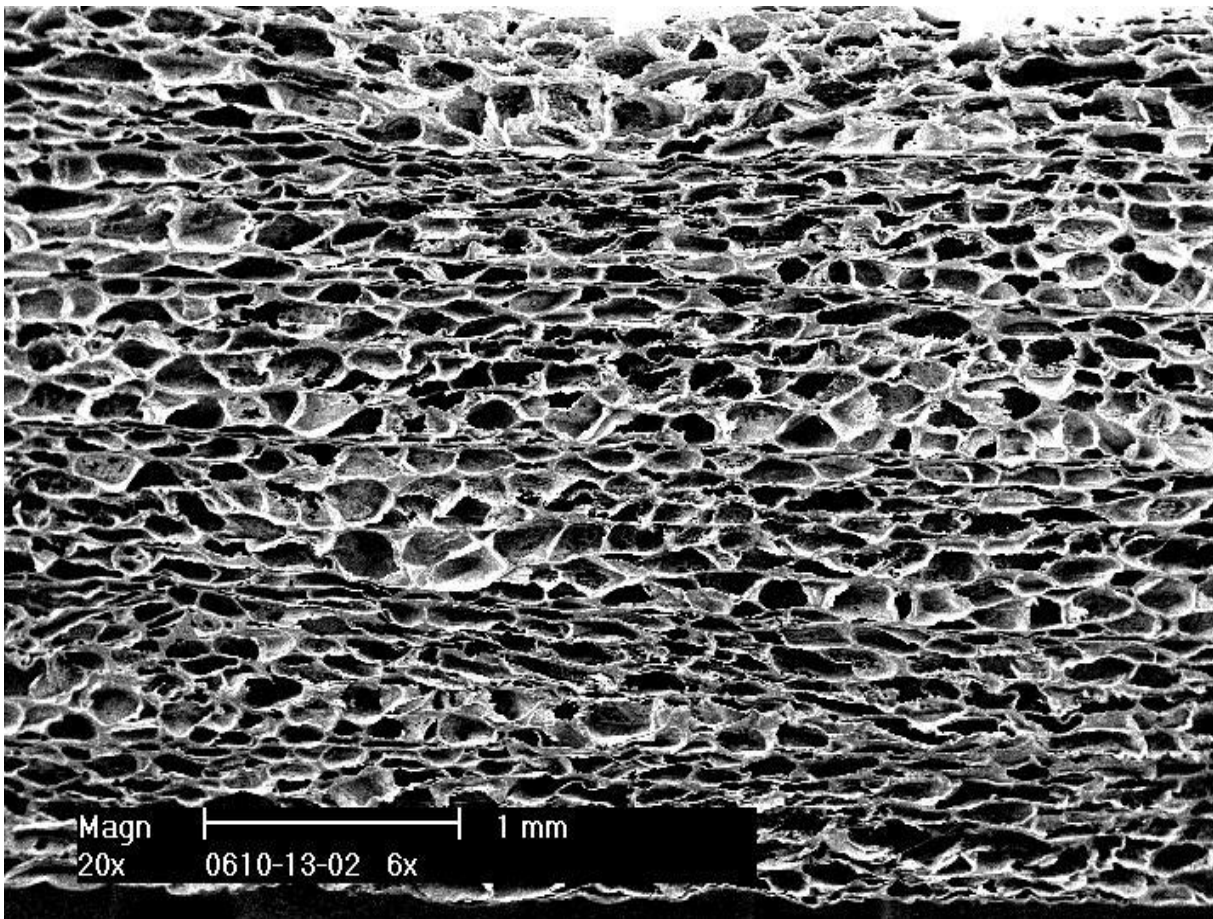


Abb. 4-151: REM-Aufnahme von sechs übereinander geklebten PP-Schaummembranen, Querschnitt in 20facher Vergrößerung

Die in Abb. 4-151 dargestellte Schaummembran wurde aus 10% verzweigtem PP (PF 814), 70 % linearem PP (PPC 3660) und 10 % PP Blockcopolymer (71 EK 71 PS) mit 3.2 % CO_2 hergestellt (siehe Material und Methoden). Als Nukleierungsmittel wurden 2 % Talkum (NUC 5515) verwendet. Zusätzlich wurde 1 % Wachs (Cesa slip PEA0025148, Clariant Mas-

terbatches GmbH, Ahrensburg) zu der Polymermischung gegeben. Es wurden mehrere Schichten der Schaummembran mit Pattex Power Spray (Henkel, Düsseldorf) übereinander geklebt, insgesamt sechs Stück, um das REM-Bild mit möglichst vielen Schaumzellen bei der relativ kleinen Vergrößerung (20fach) ausfüllen zu können. Die in Abb. 4-151 gezeigte Schaumstoffprobe wurde ausgewählt, weil ihre Morphologie visuell als homogen beurteilt wurde. Es sind wenige Schaumfalten im REM-Bild ersichtlich, da die Probe auf einem Kühldorn mit 120 mm Durchmesser stabilisiert wurde, auf dem der Schaumstoff genügend auseinander gezogen werden konnte (siehe Abschnitt 4.1.3). Zunächst wurden die Eigenschaften des Originalbildes (Abb. 4-151) festgestellt:

- Es liegt eine 24 bit RGB Palette [85] mit 256 Graustufen vor.
- Es existieren 256 verschiedene Graustufen, die alle mindestens einmal auftreten.
- Die Maxima in der Verteilung der Graustufen liegen bei
- 0 (Schwarz) und 255 (Weiß).
- Das Innere der Schaumzellen weist niedrige Graustufen auf (Tendenz Schwarz).
- Die Ränder der Schaumzellen haben hohe Graustufen (Tendenz Weiß).

Erstellen des Zielbildes

Anschließend wurde aus dem Originalbild (Abb. 4-151) mit Hilfe von Corel Photo Paint ein Zielbild (Abb. 4-152) erstellt, um einen Standard für die Ergebnisse zu erhalten, die später mit der zu erstellenden Software ermittelt werden. Die Ergebnisse des zu entwickelnden Algorithmus sollen zudem anhand des Standards überprüft werden. Hierzu muss erwähnt werden, dass auch die Erstellung des Zielbildes manuell erfolgen muss, da es bisher keine numerischen Werte (Anzahl der Zellen, Zellform) für einen offenzelligen Schaumstoff gibt, für die angenommen werden kann, dass sie die Schaummorphologie ohne Fehler wiedergeben. Daher wurde wie folgt vorgegangen. Die REM-Bilder liegen ursprünglich im Tagged Image File Format (TIF) vor. Für die Erzeugung des Zielbildes wurde dieses Format mit dem Programm Corel Photo Paint in das Format Bitmap (bmp) konvertiert. Die Programmiersprache Delphi, mit dem in Anschluss an die Erstellung des Zielbildes das Bildverarbeitungsprogramm entwickelt werden soll, unterstützt nativ nur dieses Bildformat (bmp). Mit Corel Photo Paint wurde weiterhin der untere Bildteil, der die Legende enthält, abgeschnitten, um eine Fehlinterpretation dieses Bereichs zu vermeiden. Um mit der Farbe Rot zeichnen zu können, wurde die Farbtiefe auf 24 bit eingestellt und ein neues Objekt erstellt. Auf diesem Objekt wurden alle Schaumzellwände mit roter Farbe (Pinselbreite = 2 Pixel) manuell nachgezeichnet. Daraufhin wurde eine Maske aus dem Objekt erstellt, die ebenfalls im bmp-Format gespeichert wurde (Abb. 4-152). In dieser Maske besitzen die Zellwände den Index eins, welcher der Farbe Weiß entspricht. Das Zellinnere hat den Index null, dieses entspricht der Farbe Schwarz.

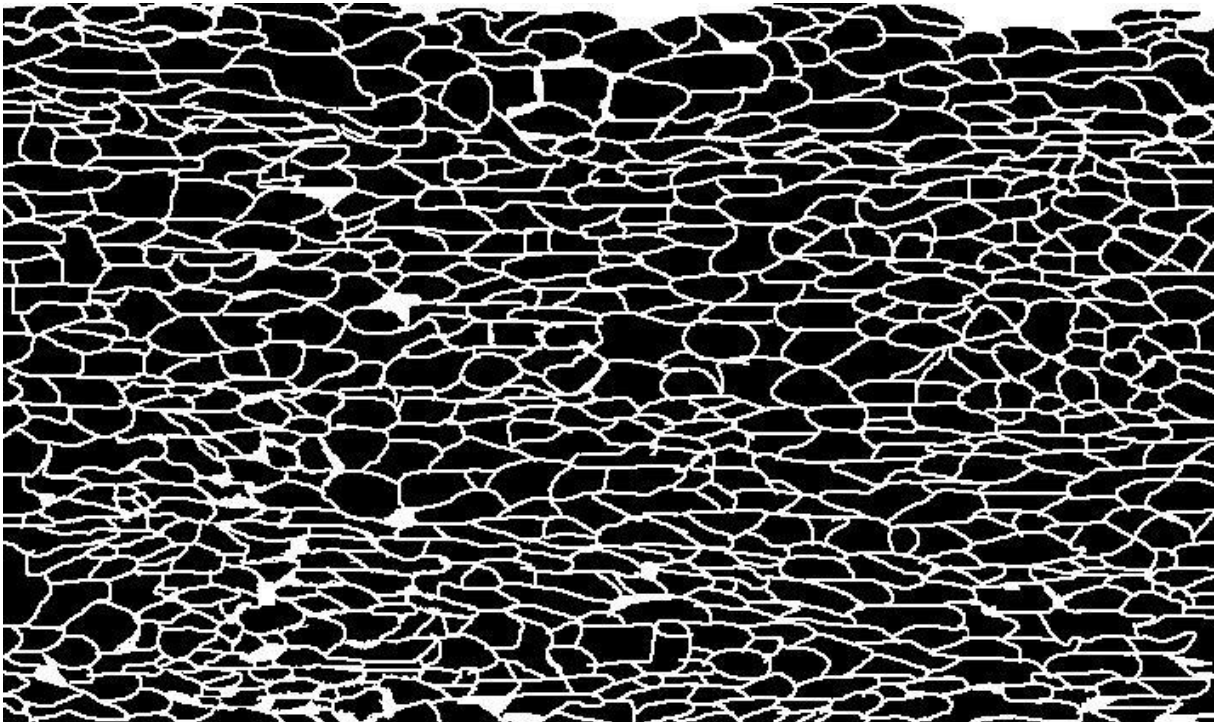


Abb. 4-152: Mit Corel Photo Paint manuell erstelltes Zielbild

Die so erstellte Maske (Abb. 4-152) kann ebenfalls mit Corel Photo Paint invertiert und als bmp-Datei gespeichert werden (Abb. 4-153).

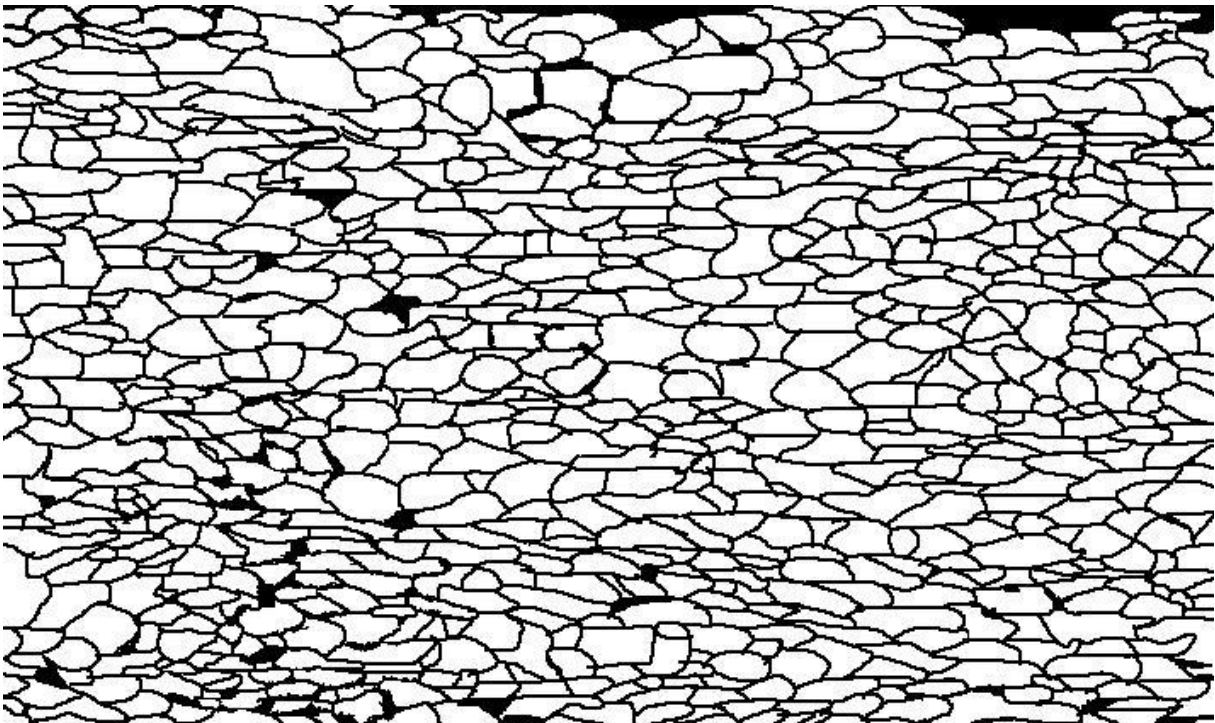


Abb. 4-153: Mit Corel Photo Paint Invertiertes Bild

Das manuelle Nachzeichnen mit dem Programm Corel Photo Paint dauert sehr lange, bis zu vier Stunden. In vielen Fällen ist, wie bereits zu Beginn des Kapitels erwähnt, durch den men-

schlichen Betrachter nicht klar zu unterscheiden, wo genau die Begrenzungen der Zellen sind. Einige Zellgrenzen müssen daher willkürlich festgelegt werden. Die quantitative Bewertung des Bildverarbeitungsalgorithmus kann daher schon durch die Probleme bei der Erzeugung des Zielbildes fehlerbehaftet sein. Andererseits kann das Erkennen der Abgrenzung von Schaumzellen auch durch ein Bildverarbeitungsprogramm nicht gewährleistet werden. Welches folglich zwei unterschiedlichen Fehlerquellen entsprechen könnte. Ausgehend von dem Binärbild in Abb. 4-153 kann mit Hilfe eines Algorithmus, der bereits im Institut für Technische Chemie verwendet wurde, eine Zerlegung der Bilddaten in einzelne Objekte vorgenommen werden. Der Algorithmus trägt den Namen „Find Object 8 Connected“ (Institut für Technisches Chemie, Leibniz Universität Hannover). Als Nebenprodukt werden die Flächen aller Objekte berechnet (siehe dazu Abb. 4-154 und Abb. 4-155).

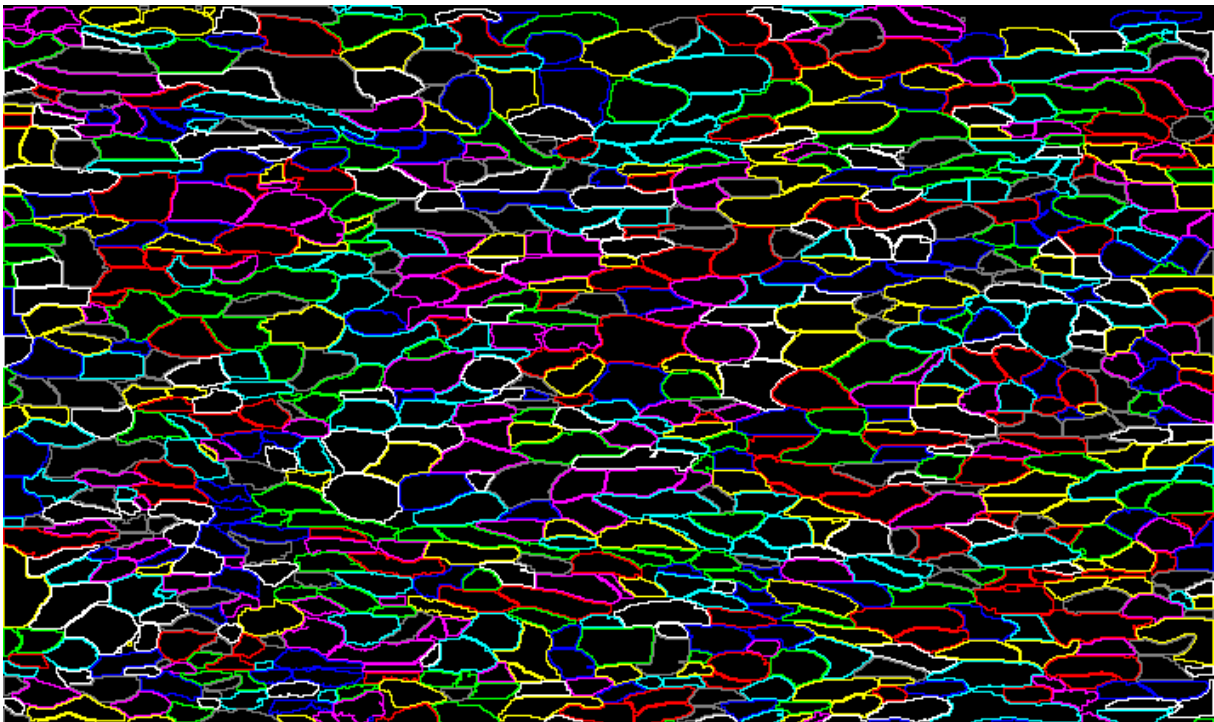


Abb. 4-154: Kantenbild nach Anwendung des Algorithmus Find Object 8 Connected

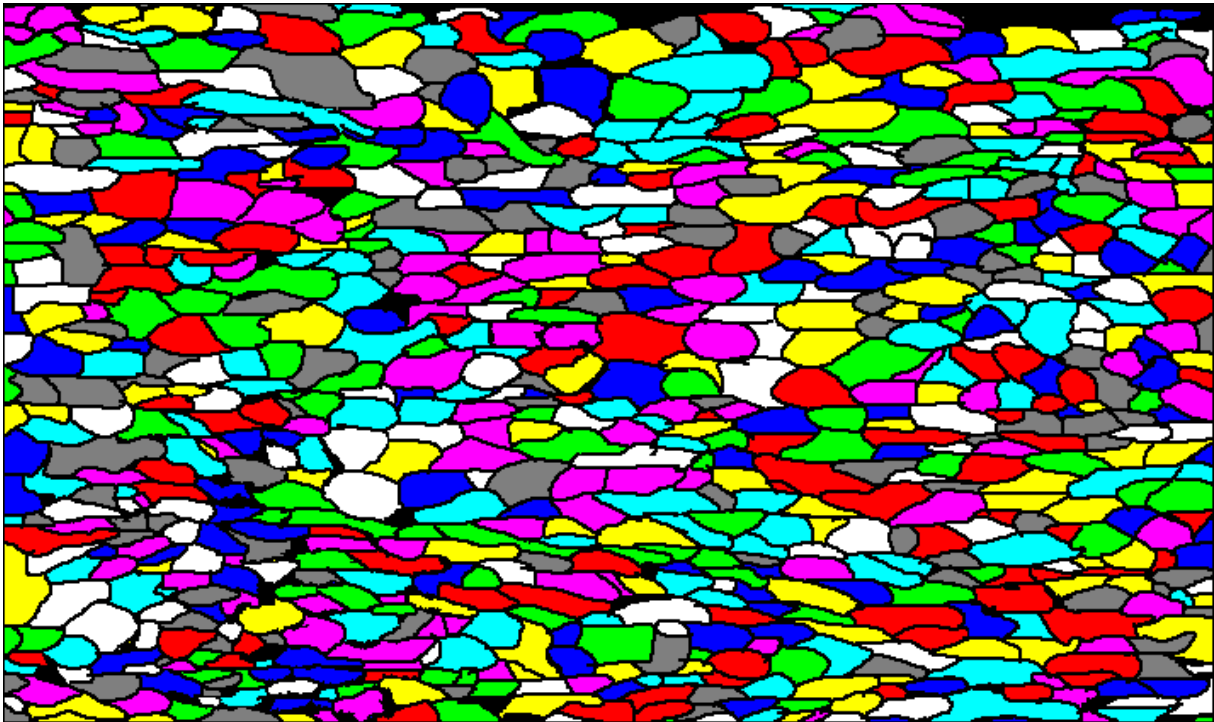


Abb. 4-155: Objektflächenbild nach Anwendung des Algorithmus Find Object 8 Connected

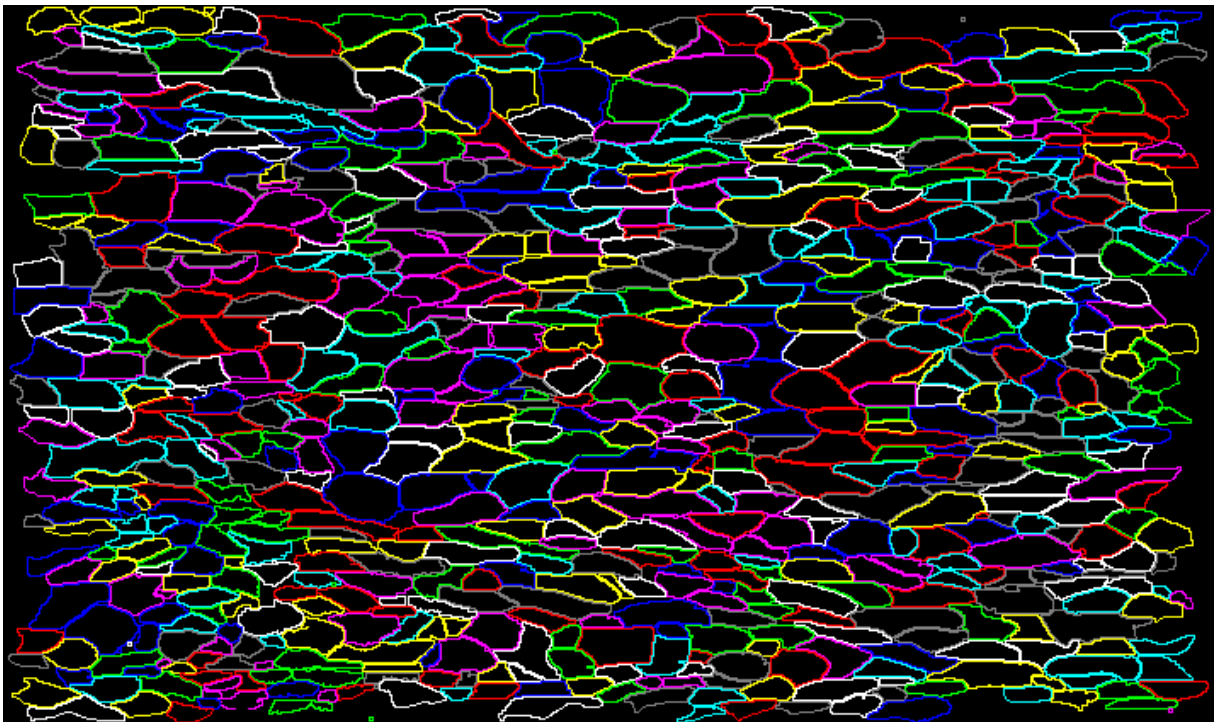


Abb. 4-156: Kantenbild nach Eliminierung aller Objekte, die den Bildrand berühren

Für Objekte, die den Bildrand berühren, ist eine Größenbestimmung nicht sinnvoll, da ihre Ausdehnung außerhalb des Bildes nicht bekannt ist. Solche Objekte werden entfernt (Abb. 4-156 und Abb. 4-157). Des Weiteren werden Objekte mit einer Größe unter 25 Pixel entfernt und nicht weiter ausgewertet. Vorerst wird also angenommen, dass Objekte dieser Größe vernachlässigt werden können.

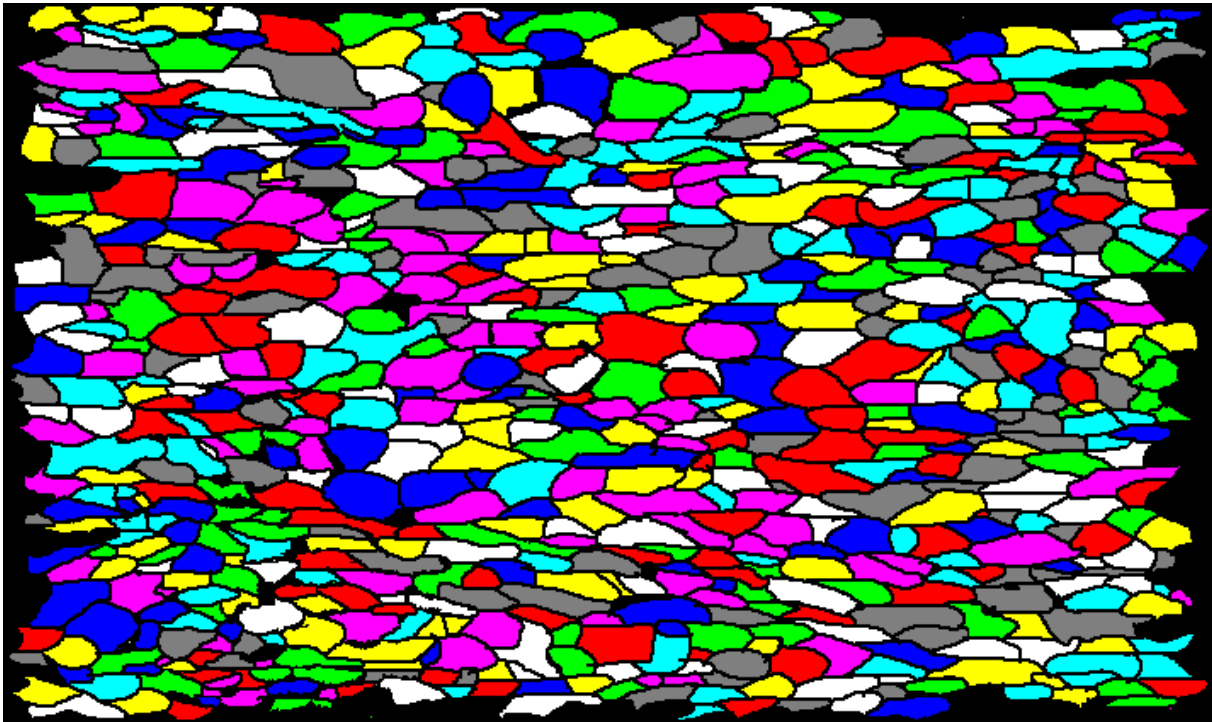


Abb. 4-157: Objektflächen nach Eliminierung aller Objekte, die den Bildrand berühren

Um einen ersten Eindruck von der Schaumzellform zu erhalten, wird zunächst der Formfaktor „Compactness“ [85] jedes Objekts berechnet. Für die Erstellung des Zielbildes wird die vereinfachte Definition verwendet (Gleichung 4-9), da diese ohne großen zeitlichen Aufwand in den Algorithmus implementiert werden kann.

$$C = F / A \qquad \text{Gleichung 4-9}$$

C: Compactness (Objekt-Formfaktor, dtsh.: Kompaktheit)

F: Fläche eines Rechtecks, welche das Objekt umschließt

A: Objektfläche

Für exakt rechteckige sowie quadratische Objekte ergibt sich somit eine Compactness von eins. Für elliptische, gestreckte Objekte sind die Werte größer als eins. Die Auswertung der 690 Schaumzellen des Zielbildes ergab, dass die häufigsten Objekte Größen zwischen 150 und 200 Pixel aufweisen. Der Mittelwert liegt bei 290 Pixeln. Die Compactness C liegt im Mittel bei 1,7 – der größte Teil der Schaumzellen ist folglich elliptisch. Nur wenige Zellen haben sehr hohe Werte bei der Kompaktheit. Das bedeutet, dass die Anzahl der sehr langen, dünnen Zellen gering ist. Weitere statistische Kenngrößen sind in Tab. 4-11 zu sehen. Die Histogramme der Objektflächen und der Compactness C sind in Abb. 4-158 und Abb. 4-159 dargestellt.

Tab. 4-11: Statistik zur Auswertung des Zielbildes (Abb. 4-157)

Größe und Einheit	Wert
Anzahl N der Zellflächen	690
Summe der Objektflächen A_i in Pixel	200.088
Minimum Objektfläche in Pixel	27
Mittelwert Objektfläche in Pixel	290
Mittelwert STABW*	8
Maximum Objektfläche in Pixel	1792
Compactness	1,72
Compactness STABW*	0,01

*STABW: Standardabweichung

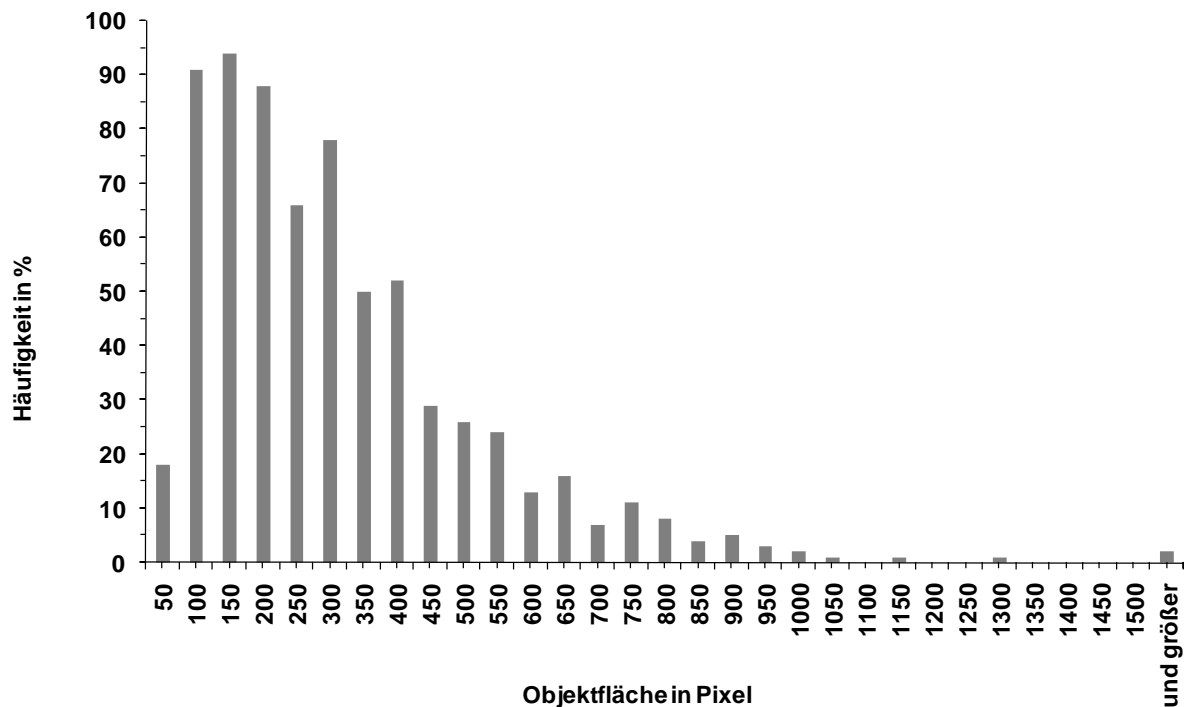


Abb. 4-158: Histogramm der Objektflächen des Zielbildes

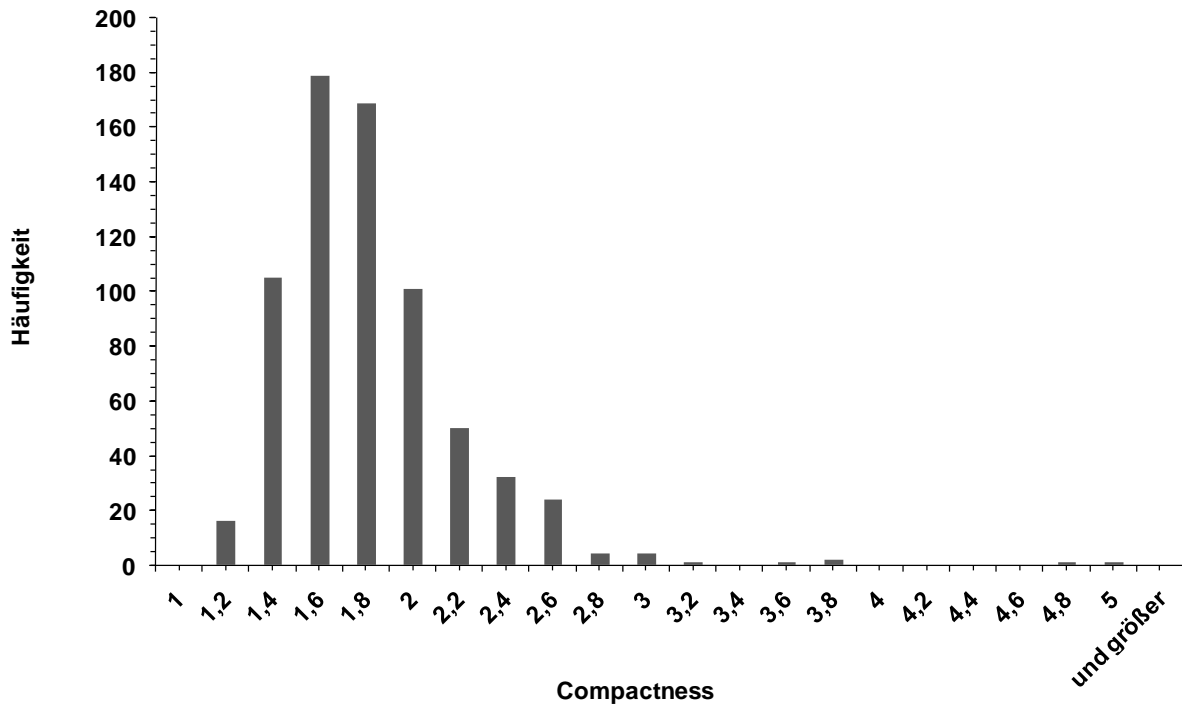


Abb. 4-159: Histogramm der von dem Zielbild ermittelten Compactnesswerte

Entwicklung des Algorithmus

Ziel des zu entwickelnden Algorithmus ist es, ein Bild zu erhalten, das ähnlich dem in Abb. 4-153 dargestellten invertierten Bild ist. Das Zellinnere soll mit der Farbe Weiß gekennzeichnet sein, welche dem Index eins in der zugrunde liegenden Matrix entsprechen würde. Die Gesamtheit der Zellstege und des kompakten, ungeschäumten Materials soll schwarz gefärbt sein und somit dem Index null entsprechen. Aufbauend auf diesem Bild kann die Auswertung, wie im Abschnitt „Erstellen des Zielbildes“ beschrieben ist, vorgenommen werden. Die Herausforderung besteht darin, aus einem gegebenen Bild das erforderliche Binärbild zu errechnen, weil es schwierig ist das Kompaktmaterial beziehungsweise die Schaumzellen zu definieren. Es wurden verschiedene Ansätze erprobt, die im Folgenden beschrieben und bewertet werden sollen. Hierfür wurden zwei Definitionen festgelegt:

Definition Z: Schaumzelle mit schwarzem Inneren ohne Grauwertgradient



Definition Z': Schaumzelle mit Grauwertgradient



Ansatz 1: Binärisierung

Für die Binärisierung des Originalbildes wurde der Schwellenwert für die Graustufe zu $255/2$ festgelegt, da dieses der Hälfte des ermittelten Graustufenmaximums entspricht. Unter Verwendung des Schwellenwerts wird das Bild in die Farben Schwarz und Weiß unterteilt und anschließend eine Invertierung vorgenommen. Zusammenhängende Objekte werden nach der Moore Nachbarschaftsregel extrahiert. Die Moore-Nachbarschaft beschreibt die Nachbarschaftsbeziehung in einem quadratischen Raster. Alle Flächen, welche mindestens eine Ecke mit der Basisfläche gemeinsam haben (Abb. 4-160), gelten als Nachbarn. Sie wird daher auch als 8er-Nachbarschaft bezeichnet [86].



Abb. 4-160: Moore-Nachbarschaft

Vorteile dieses Mechanismus sind, dass er relativ einfach erstellt werden kann und dass mit ihm alle Schaumzellen Z detektiert werden können. Nachteilig ist, dass nahezu keine Robustheit gegen Bildstörungen vorhanden ist. Das heißt, dass die Unterteilung in Zellwände und Zellstege ungenau werden kann, so dass Objekte entstehen, in denen mehrere Schaumzellen (sowohl Z als auch Z') verbunden sind (Abb. 4-161). Einige Schaumzellen Z' , die einen starken Grauwertgradienten aufweisen, werden nicht erkannt. Diese Tatsache kann umfangreiche Nachbearbeitungen bedingen. Die Veränderung des Algorithmus ist wenig kompliziert.

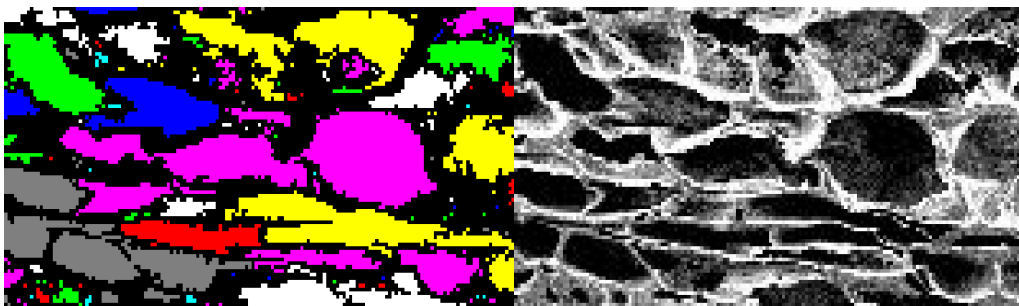


Abb. 4-161: Binärisierungsalgorithmus

Ansatz 2: Kantendetektion und Skelettierung mit dem SUSAN Algorithmus

Die Kantendetektion und Skelettierung wird mit dem SUSAN-Verfahren vorgenommen. Bei der Kantendetektion wird eine Grauwertkante (Linie) zwischen dem Objekt (Schaumzelle) und dem Hintergrund (ungeschäumtes Material) extrahiert. Die Weiterverarbeitung dieser Linie, die unter anderem das Verdünnen der Linie beinhalten kann, wird als Skelettierung bezeichnet [85, 87]. Eliminiert werden Objekte, deren Fläche kleiner als elf Pixel ist, weil angenommen wird, dass deren Größe vernachlässigbar ist. Das Closing, bei dem kleinere Lücken der Linien geschlossen werden, findet mit einer 3×3 Filtermatrix statt, anschließend erfolgt eine Invertierung [85]. Zusammenhängende Objekte werden nach der Von-Neumann-Nachbarschaftregel extrahiert. Die Von-Neumann-Nachbarschaft ist eine Nachbarschaftsbeziehung in einem quadratischen Raster. Lediglich die Flächen, die eine Kante mit der Basisfläche gemeinsam haben, gelten als Nachbarn (Abb. 4-162). Verglichen zu der Moore-Nachbarschaft (Abb. 4-162) werden hier folglich weniger Flächen als benachbart erfasst.



Abb. 4-162: Von-Neumann-Nachbarschaft

Alle Objekte, für die nicht gilt $25 < \text{Fläche} < 1/20 \cdot \text{Bildgröße}$, werden eliminiert. Ein Nebeneffekt ist, dass Objekte, die den Bildrand berühren, hierbei mit entfernt werden. Zudem werden alle Objekte entfernt, deren mittlerer Grauwert $> 3/4 \cdot 255$ ist. Die Bewertung der verbleibenden Objekte wird analog zum Vorgehen aus dem Abschnitt „Erstellen des Zielbildes“ ausgeführt. Vorteilhaft ist, dass alle Schaumzellen Z und teilweise auch die Zellen Z' gefunden werden. Durch die Verwendung des SUSAN-Verfahrens besteht eine Robustheit gegen Bildstörungen, Unschärfe und Grauwertgradienten in der Nähe von Zellwänden. Weniger gut ausgeprägt ist die Unterscheidung von einzelnen Objekten. Es entstehen auch mit diesem Mechanismus Objekte, in denen mehrere Zellen (sowohl Z als auch Z') verbunden sind oder in denen eine Schaumzelle und ein Steg vorliegen (Abb. 4-163). Des Weiteren werden einige der offenen Zellen nicht erkannt. Daher müsste auch hier, ähnlich zu Ansatz 1, eine Nachbearbeitung der Objekte erfolgen. Die Verbesserung dieses Ansatzes wäre relativ kompliziert.

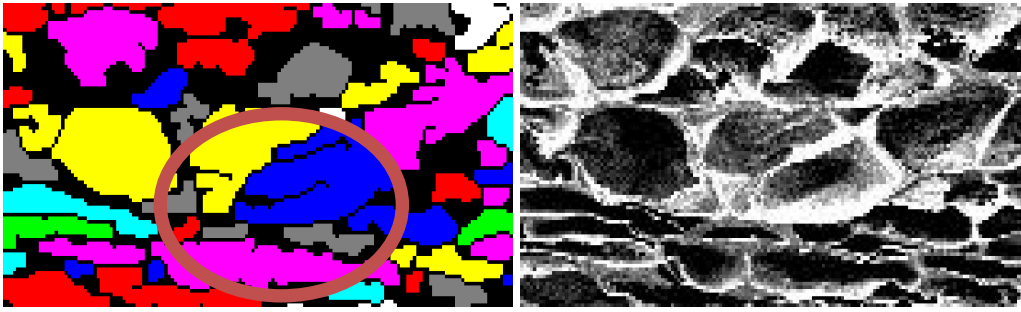


Abb. 4-163: Kantendetektion und Skelettierung mit dem SUSAN Algorithmus

Ansatz 3: Binärisierung und Skelettierung nach Zhang und Suen

Eine Binärisierung des Originalbildes wird am Schwellwert $255/2$ vorgenommen, da dieses der Hälfte des ermittelten Graustufenmaximums entspricht. Die Binärisierung wird mit einer Skelettierung nach Zhang und Suen [88] kombiniert. Anschließend wird, identisch zu Ansatz 2, eliminiert, invertiert und ausgewertet. Anhand des beschriebenen Mechanismus werden offene Zellen und teilweise geschlossene Zellen detektiert. Im Vergleich zu Ansatz 2 (SUSAN) ist jedoch eine geringere Robustheit gegen Bildstörungen zu erwarten. Prinzipiell treten die gleichen Nachteile wie bei dem Ansatz 2 auf, mit folgenden Unterschieden: die Tendenz, dass Objekte aus Pore und Steg entstehen ist hier geringer, dafür sind hier in höherem Maße Objekte fälschlicherweise verbunden (Abb. 4-164).

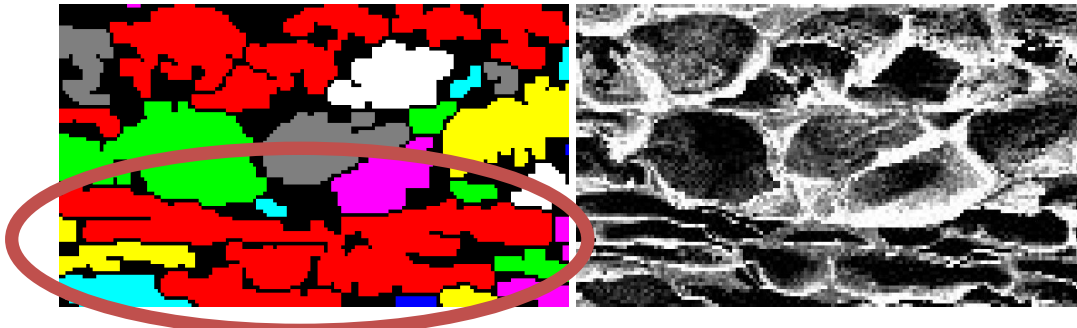


Abb. 4-164: Binärisierung und Skelettierung nach Zhang und Suen

Eine Verbesserung des Algorithmus wäre im Vergleich zu Ansatz 2 (SUSAN) einfacher zu realisieren.

Vergleich der Ergebnisse: Manuelle Auswertung mit den Ansätzen 1 bis 3

Der Vergleich der Ergebnisse soll anhand der nach den unterschiedlichen Ansätzen ermittelten Objektflächen (Abb. 4-165) beziehungsweise deren Fehlerquadratsummen (Berechnung siehe Anhang), bezogen auf die Objektgrößen des manuell erstellten Zielbildes, vorgenommen werden.

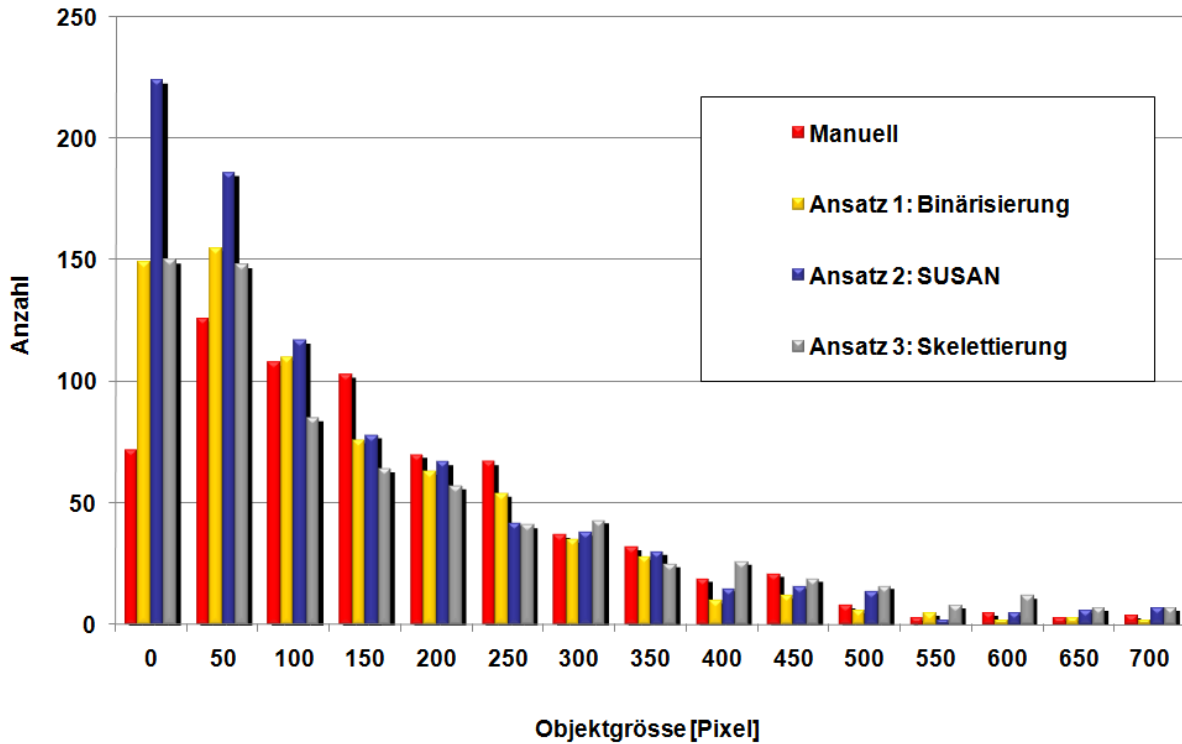


Abb. 4-165: Vergleich der Häufigkeiten der detektierten Objektflächen

Aus dem Vergleich der Fehlerquadratsummen (Tab. 4-12) folgt, dass für den Ansatz 2 (SUSAN) die größten Abweichungen bezogen auf die Objektgrößen des Zielbildes vorliegen. Es folgt der Ansatz 3 (Skelettieren). Die geringsten Abweichungen treten hingegen für den Ansatz 1 (Binärisierung) auf. Aufgrund der geringsten Fehlerquadratsumme wurde dieser Ansatz als Basis für die weitere Entwicklung des Bildverarbeitungsprogrammes Membrane Evaluation ausgewählt.

Tab. 4-12: Vergleich der verschiedenen Ansätze anhand ihrer Fehlerquadratsummen

Ansatz	Fehlerquadratsumme, bezogen auf das Zielbild (Abb. 4-157)
1: Binärisierung	7.927
2: SUSAN	28.175
3: Skelettierung nach Zhang und Suen	9.834

Unter Berücksichtigung der zuvor beschriebenen Ergebnisse wurde vom Institut für Technische Chemie (Leibniz Universität Hannover) die Software „Membrane Evaluation“ bereitgestellt. Diese stellt eine Weiterentwicklung des Ansatzes 1, der Binärisierung, dar. In der Software „Membrane Evaluation“ können die folgenden Parameter für die Auswertung der REM-Bilder von Schaumstoffen vorgegeben werden:

- Umrechnungsfaktor für die Umrechnung der Einheit Pixel zu der Einheit μm^2
- Graustufen-Schwellenwert für die Binärisierung (engl.: Threshold)
- SD-Parameter für die Vorgabe der Anzahl von möglichen Nachbarpixel für die detektierten Hintergrundpixel, hier: das ungeschäumte Material

(Formatierung des Codes siehe Anhang)

- Eliminierungs-Schwellenwert für die Graustufe (engl.: Object Elimination Threshold)
- Eliminierungs-Schwellenwert für die Zellflächengröße (engl.: Object Size Limit).

Vorbereitend erfolgt eine Ausmessung des zu untersuchenden REM-Bildes in μm und Pixel mit dem Programm Scandium von Olympus (Hamburg), so dass der Umrechnungsfaktor von der Einheit Pixel zu μm^2 über einen Dreisatz berechnet werden kann. Das jeweilige REM-Bild wird anschließend als bmp-Datei in Membrane Evaluation geladen. Die Auswertung wird mit dem Button „RUN“ (Abb. 4-166) gestartet.

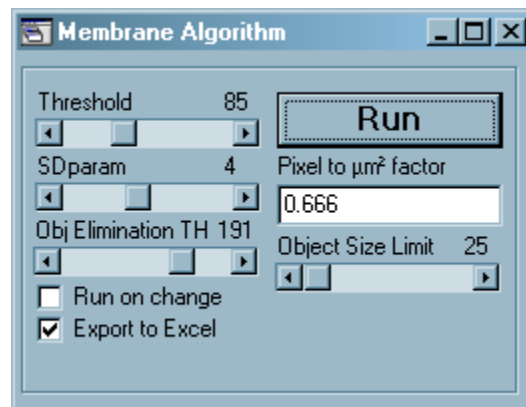


Abb. 4-166: Benutzeroberfläche Programm Membrane Evaluation

Als Ergebnisdateien erscheinen das Binärisierungsbild in den Farben Schwarz (ungeschäumtes Material) und Weiß (Schaumzellen) und das Bild mit den voneinander abgegrenzten Objekten in unterschiedlichen Farben (siehe Anhang). Zusätzlich wird eine Excel-Datei erstellt, in der die folgenden Messwerte enthalten sind:

- die jeweilige Fläche A_0 des auszuwertenden Messbereichs in Pixel bzw. μm^2
- die Anzahl N der gezählten Schaumzellen innerhalb der Fläche A_0 (Number of Objects)
- die jeweiligen Flächen A_i der einzelnen Schaumzellen in Pixel bzw. μm^2
- die Summe der Flächen A_i (Total Area in Pixel resp. μm^2)
- das Verhältnis des auszuwertenden Messbereichs A_0 zu der Gesamtheit der Objektflächen A_i , welches der Porosität in % entspricht (Area Ratio)
- das Minimum der detektierten Objektflächengrößen in μm^2 (Min Object Area)
- den Mittelwert aus den detektierten Objektflächengrößen in μm^2 (Mean Object Area)
- das Maximum der detektierten Objektflächengrößen in μm^2 (Max Object Area).

Weiterhin werden folgende Formfaktoren in der Excel-Datei erfasst, mit denen die Form der Schaumzellen erfasst werden soll:

- Die Compactness C des jeweiligen Objekts.
($C = 1$ für quadratische oder rechteckige Objekte, $C > 1$ für elliptische Objekte)
- Die Exzentrizität E des jeweiligen Objekts.
- Mit der Exzentrizität E wird das Verhältnis zwischen dem maximalem und dem minimalen polaren Abstand in einem einzelnen Objekt (hier: einer Schaumzelle) verstanden. Mit Hilfe des über den Objektschwerpunkt berechneten polaren Abstands wird eine lage- und größenunabhängige Beschreibung der Objektform erzielt[85].
($E = 1$ für kreisförmige Objekte, $E > 1$ für elliptische Objekte)
- Das Streckungsverhältnis A des jeweiligen Objekts.
- Dieses gibt das Verhältnis zwischen der Länge des Objekts und der Breite des Objekts an [85]. Bezogen auf kreisförmige Objekte gilt:
 $A = 1$ für kreisförmige Objekte, $A > 1$ für elliptische Objekte

Auswertung eines Testbildes mit dem entwickelten Programm

Membrane Evaluation

Für die Überprüfung der Funktionsweise des Programms „Membrane Evaluation“ wurde mit Corel Photo Paint ein Testbild mit acht gleich großen, ovalen Flächen angefertigt und ausgewertet. Die Flächen wurden in ovaler Form erstellt, um die Abweichung von der Kreisform mit dem Formfaktor Compactness (Gleichung 4-9) nachvollziehen zu können.

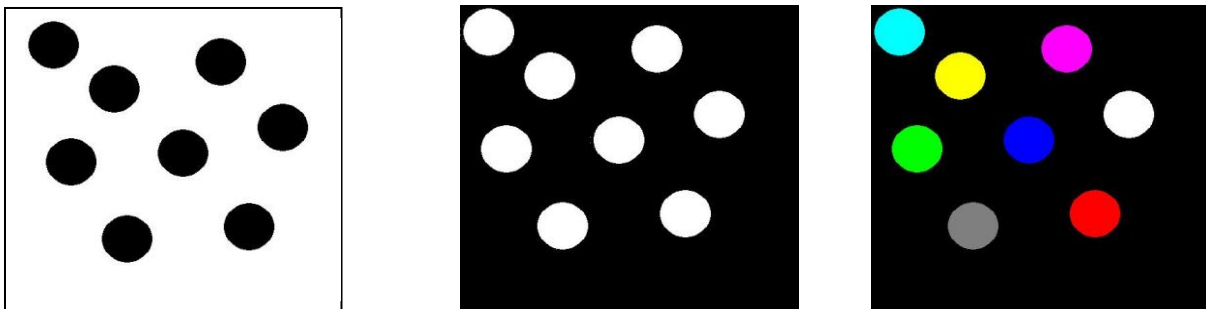


Abb. 4-167: Auswertung des Testbilds mit Membrane Evaluation

Die Auswertung mit der Software „Membrane Evaluation“ ergab die in Tab. 4-13 zusammengestellten Werte.

Tab. 4-13: Auswertung des Testbildes mit Membrane Evaluation

Größe und Einheit	Ergebnis
Messbereich A_0 in μm^2	15.756.750.000
Objektanzahl N	8
Summe der Objektflächen A_i in μm^2	2.271.493.080
Flächenverhältnis in %	14,41
Minimum Objektfläche in μm^2	283.901.620
Mittelwert Objektfläche in μm^2	283.936.635
Maximum Objektfläche in μm^2	284.041.680
Compactness	1,29
Exzentrizität	1,12
Streckungsverhältnis	1,07

Die Anzahl der Objekte wird mit dem Ergebnis Anzahl = 8 Stück richtig ermittelt. Der von „Membrane Evaluation“ detektierten Flächenmittelwert wurde zu $283,94 \text{ mm}^2$ bestimmt. Um diesen Wert zu überprüfen, wurde die kreisförmige Fläche zum Vergleich mit dem Programm Scandium von Olympus (Hamburg) ausgemessen. Dabei wurde eine Fläche von $285,02 \text{ mm}^2$ festgestellt, welche gut mit dem von Membrane Evaluation detektierten Messwert übereinstimmt. Zwischen den ermittelten Flächenwerten liegt ein minimaler Unterschied von 0.38 % vor, der auf manuelle Fehler bei dem Ausmessen mit Scandium zurückgeführt werden kann. Die Mittelwerte der Kompaktheit, der Exzentrizität und des Streckungsverhältnisses weichen um maximal 22,48 % von dem Wert 1,00 ab, der für ideal quadratische/ rechteckige Objekte (Compactness) beziehungsweise kreisrunde Objekte (Exzentrizität, Streckungsverhältnis) angenommen wird. Dieses bestätigt, dass eine numerische Erfassung ovaler Objektformen mit dem Programm möglich ist. Die Formfaktoren sind unterschiedlich hoch. Die Compactness ist um 22,48 % größer als eins, da diese, der Einfachheit halber, zunächst auf rechteckige Objekte bezogen wurde (siehe Gleichung 4-9). Insgesamt kann festgehalten werden, dass das Programm „Membrane Evaluation“ für das Testbild (Abb. 4-167) realistische Werte bezüglich der Anzahl, der Größe und der Form der Objekte liefert.

Vergleich der Programme SCN Image und Membrane Evaluation

Ergänzend soll ein Vergleich anhand des Originalbildes (Abb. 4-151) durchgeführt werden, indem dieses einerseits mit dem Bildverarbeitungsprogramm SCN Image (siehe Material und Methoden) und andererseits mit dem neu entwickelten Programm Membrane Evaluation ausgewertet wird. Es wurden die in Tab. 4-14 zusammengestellten Werte erhalten

Tab. 4-14: Ergebnisvergleich SCN-Image und Membrane Evaluation

Messgröße	SCN-Image	Membrane Evaluation	Abweichung
Messbereich A_0 in μm^2	11.118.608	14.929.328	25 %
Anzahl N Zellflächen	537	664	19 %
Summe der Zellflächen in μm^2	5.940.011	6.496.726	8 %
Porosität in %	53	43	19 %
Minimum Zellfläche in μm^2	45	1423	97 %
Mittelwert Zellfläche in μm^2	11.061	9.784	11 %
Maximum Zellfläche in μm^2	1.833.363	129.781	93 %

Gute Übereinstimmungen zeigen die Ergebnisse für die Mittelwerte der Zellflächen in μm^2 . Dieses könnte bestätigen, dass in beiden Programmen generell genügend Objekte (Zellen) gefunden werden, um aus ihnen einen repräsentativen Mittelwert zu generieren. Auch die Summe der gemessenen Zellflächen liegt mit einer Abweichung von 8 % nah beieinander. Hingegen weichen die detektierten Minima und Maxima der Zellflächengrößen sehr stark voneinander ab. Das von SCN herausgegebene Minimum ist, im Vergleich zu dem Ergebnis von Membrane Evaluation, um 97 % kleiner. Das von SCN ermittelte Maximum ist um 93 % größer. Mit SCN-Image wurde demnach ein größerer Bereich bezüglich der Zellflächengröße erfasst. Die hohen prozentualen Abweichungen könnten einerseits durch ein fehlerhaftes Abzeichnen des REM-Bildes im Auswertverfahren von SCN-Image verursacht werden (siehe Abb. 4-168 und Abb. 4-169), bei dem subjektiv entschieden wird, welche Strukturen als Schaumzellen erfasst werden. Andererseits könnten im Binärisierungsschritt von Membrane Evaluation Fehler erfolgen (Abb. 4-170). Es könnten zu viele der einzelnen Zellen verkannt werden und zu einer großen Zelle zusammengefasst werden. Denkbar ist auch, wie zuvor erwähnt, dass Teile der Sekundärstruktur als Primärstruktur erfasst werden.

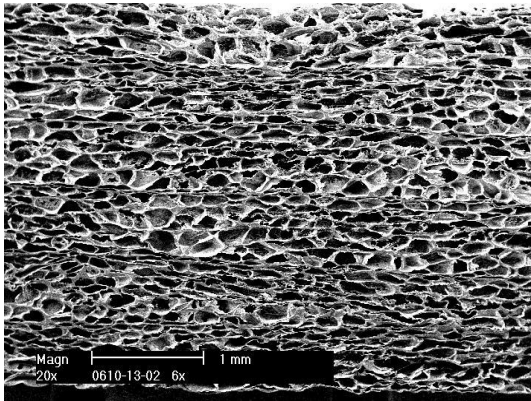


Abb. 4-168: Original REM-Bild des Schaumquerschnitts

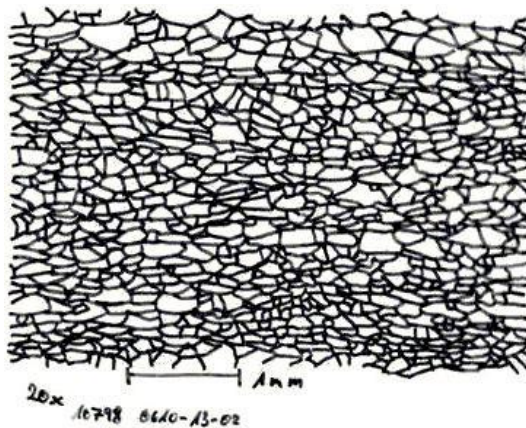


Abb. 4-169: SCN-Image Abgezeichnetes REM-Bild

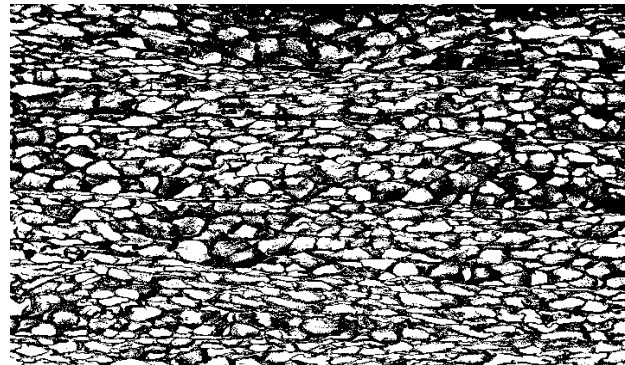


Abb. 4-170: Membrane Evaluation - Binärisiertes REM-Bild

Auswertung von Schaumstoff-REM-Aufnahmen mit Membrane Evaluation

Anhand der Messwerte, die mit der Software Membrane Evaluation erhalten werden können, sollen Schaumstoffen verglichen werden, die bei unterschiedlichen Abzugsgeschwindigkeiten angefertigt wurden (siehe auch Variation Abzugsgeschwindigkeit, Abschnitt 4.1.2). Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Schaumstoffquerschnitte wurden mit 100facher Vergrößerung angefertigt und sind in Abb. 4-171 bis Abb. 4-174 dargestellt.

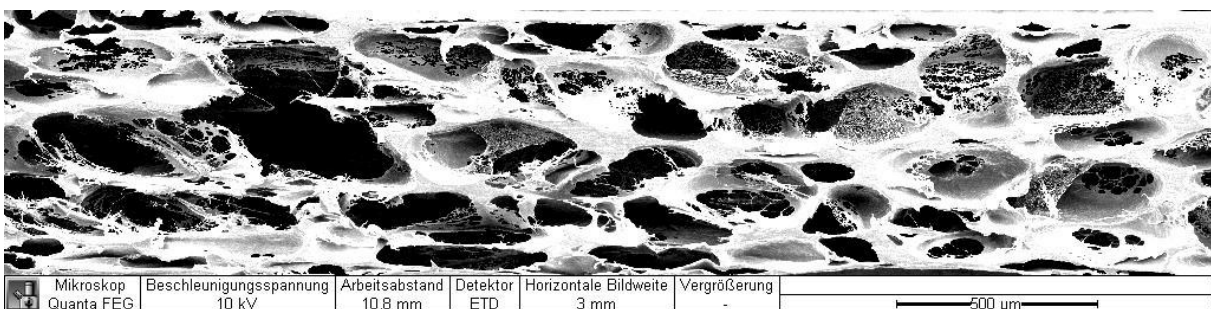


Abb. 4-171: Abzugsgeschwindigkeit 4 m/min



Abb. 4-172: Abzugsgeschwindigkeit 5 m/min

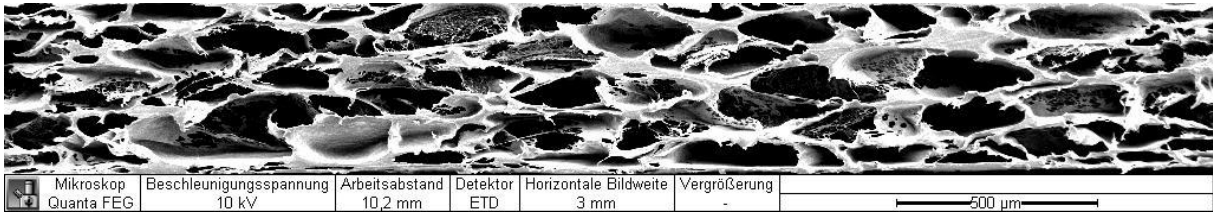


Abb. 4-173: Abzugsgeschwindigkeit 6 m/min



Abb. 4-174: Abzugsgeschwindigkeit 7 m/min

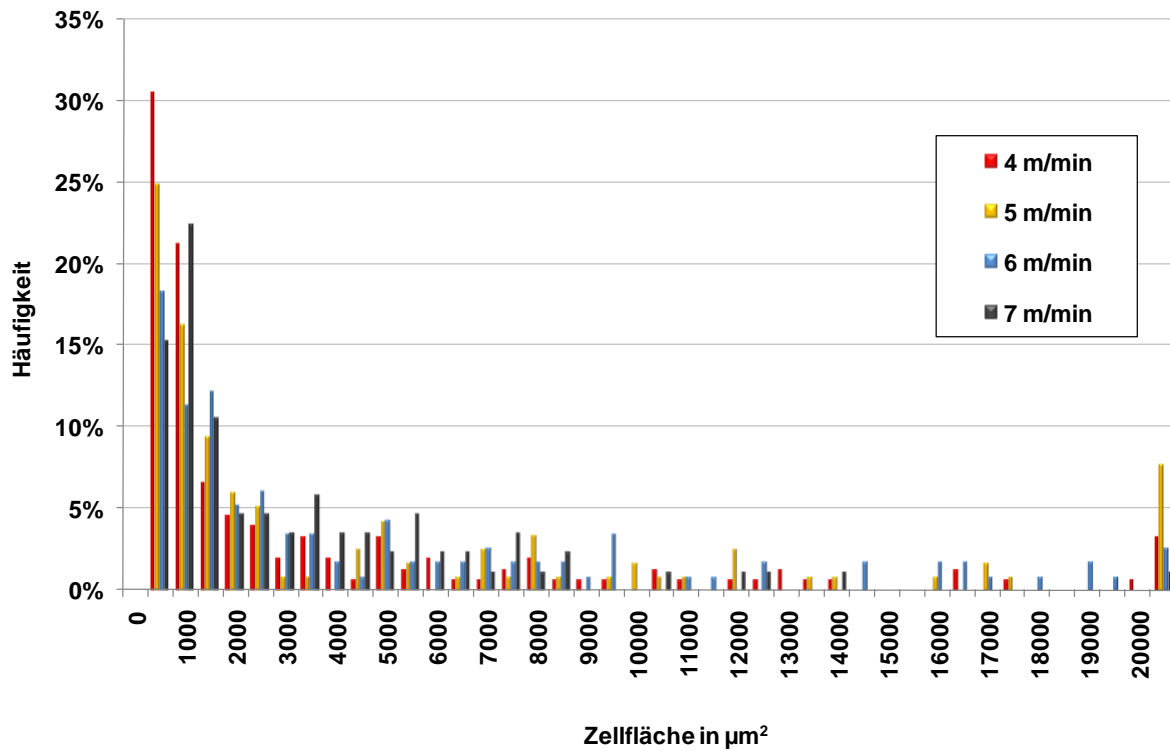


Abb. 4-175 Häufigkeit von Zellflächen für unterschiedliche Abzugsgeschwindigkeiten

In Abb. 4-175 ist die prozentuale Häufigkeit der für die unterschiedlichen Abzugsgeschwindigkeiten gemessenen Zellflächen dargestellt. Hinsichtlich der berechneten Zellflächen treten Unterschiede im Bereich von 500 – 1000 μm^2 auf. Für die niedrigeren Abzugsgeschwindigkeiten von 4 und 5 m/min werden hier größere Zellflächen gemessen. Die Maxima aller gemessenen Zellflächen ebenfalls in diesem Bereich liegt. Rechnet man eine Kreisfläche von 500 – 1000 μm^2 über die entsprechende Formel (Gleichung 4-10) auf den Kreisdurchmesser zurück erhält man Werte zwischen 25 – 36 μm .

$$A = \frac{1}{4} \pi d^2 \quad \text{Gleichung 4-10}$$

A: Kreisfläche in μm^2

d: Kreisdurchmesser in μm

Diese Werte liegen niedriger als erwartet. Die Zelldurchmesser der sekundären Schaumstruktur werden jedoch zu 50 – 100 μm angenommen (durch blauen Pfeil in Abb. 4-176 markiert, siehe nächste Seite). Eine Sekundärstruktur kann in den Zellwänden des Schaumstoffs entstehen, wenn diese aufgrund des inneren Gasdrucks der Schaumblase wachsen und dabei perforiert werden. Es kann vermutet werden, dass das Programm zu „sensibel“ misst, beziehungsweise die Sekundärstruktur (rot umrandet in Abb. 4-176) als Primärstruktur erfasst wird. Dieses soll durch die Konfiguration eines Schwellenwertes für zu vernachlässigende Objektflächen im Programm geändert werden.

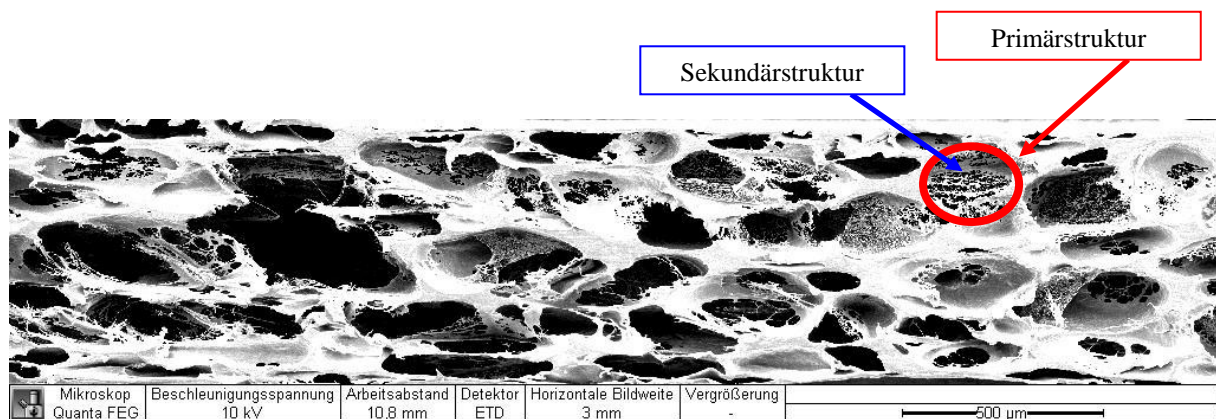


Abb. 4-176: Abzugsgeschwindigkeit 4 m/min

Zusätzlich wurden die Häufigkeitsverteilungen der Kompaktheit (Abb. 4-177), der Exzentrizität (Abb. 4-178) und des Streckungsverhältnisses (Abb. 4-179) von den vier Querschnittsaufnahmen der Schaumstoffe (Abb. 4-171 bis Abb. 4-174) ermittelt. In Abb. 4-177 wird deutlich, dass häufige Werte der Compactness für die Abzugsgeschwindigkeit 4 m/min zwischen 1.0 und 2.8 liegen. Hingegen treten für eine höhere Abzugsgeschwindigkeit von 7 m/min auch Werte im höheren Bereich von 3.8 und 4.8 auf.

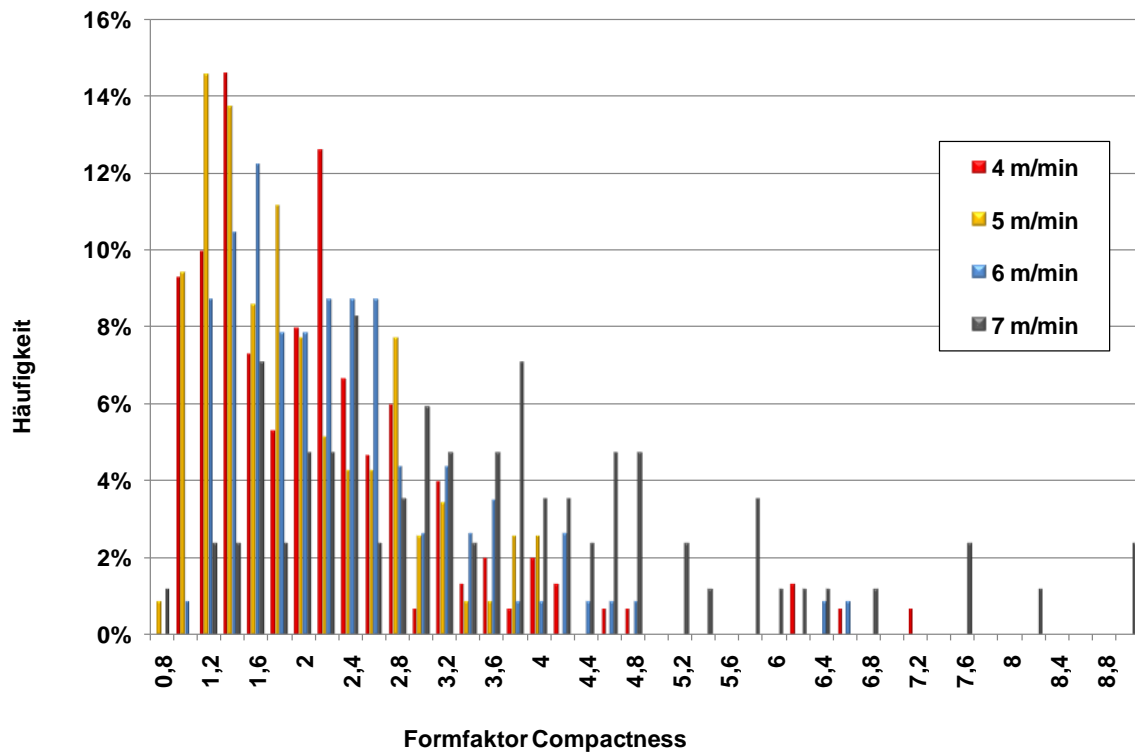


Abb. 4-177: Formfaktor Compactness für unterschiedliche Abzugsgeschwindigkeiten

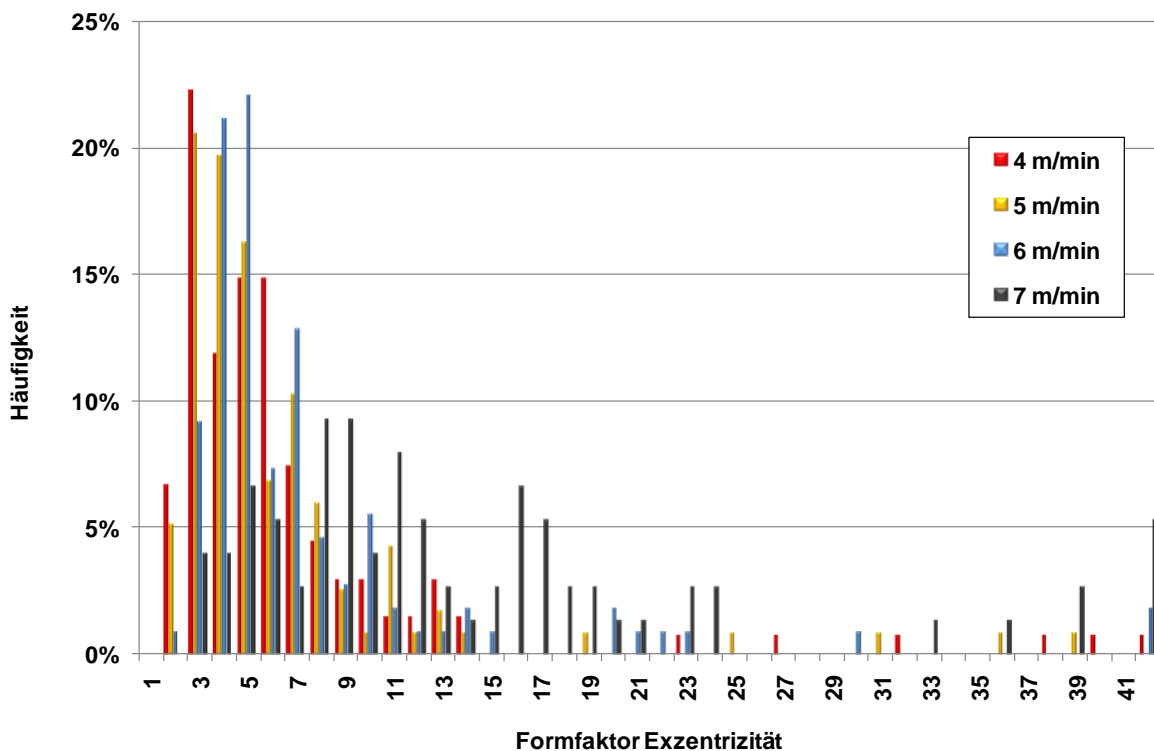


Abb. 4-178: Formfaktor Exzentrizität für unterschiedliche Abzugsgeschwindigkeiten

Tendenziell deutet das Histogramm (Abb. 4-177) darauf hin, dass durch das Einstellen einer höheren Abzugsgeschwindigkeit die Häufigkeit höherer Werte zunimmt. Hohe Werte für die Compactness können nach Gleichung 4-9 erreicht werden, wenn die Objektfläche A gegenüber der umschließenden Rechteckfläche F sehr klein ist. Eine solche Tendenz kann für un-

symmetrische Objekte auftreten, die zwar die begrenzenden Wände der Rechteckfläche berühren, jedoch selbst keine große Fläche aufweisen. Übereinstimmende Tendenzen können für die Exzentrizität (Abb. 4-178) und das Streckungsverhältnis (Abb. 4-179) festgestellt werden.

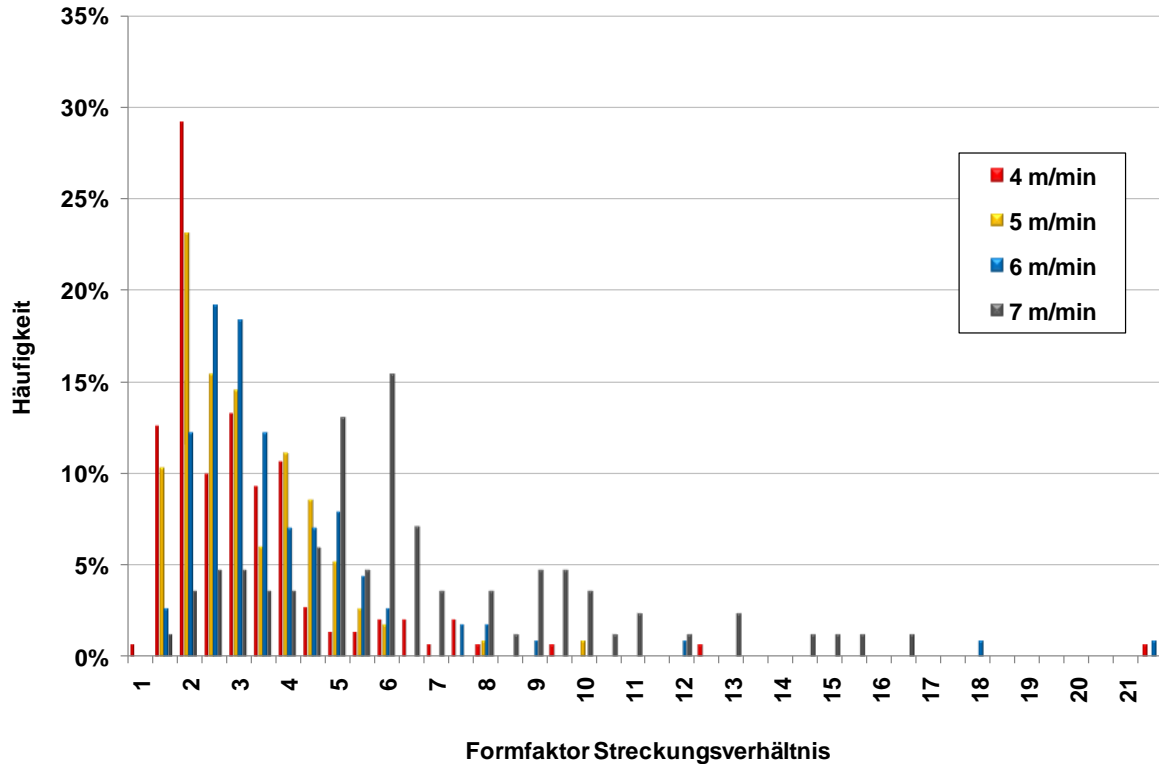


Abb. 4-179: Formfaktor Streckungsverhältnis für unterschiedliche Abzugsgeschwindigkeiten

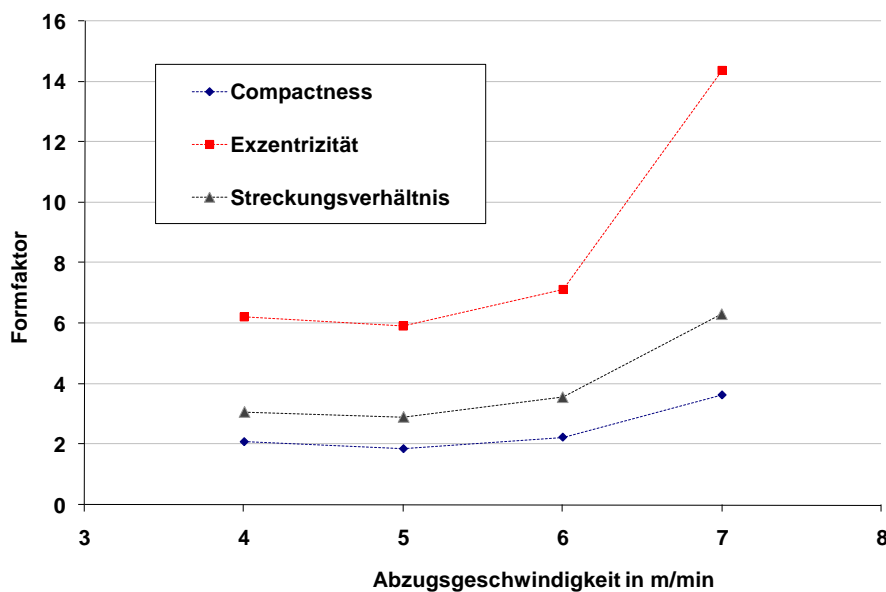


Abb. 4-180: Unterschiedliche Formfaktoren in Abhängigkeit von der Abzugsgeschwindigkeit

Um die Übereinstimmung der Tendenzen der Formfaktoren für die Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit besser zu veranschaulichen, wurde das auf der vorherigen Seite dargestellte

Diagramm (Abb. 4-180) erstellt. Die Tendenz der Formfaktoren, die für die Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit auftritt, kann auf die unterschiedliche Dehnung der Schaumzellen im jeweiligen Abzugsprozess zurückgeführt werden. Bei niedrigen Abzugsgeschwindigkeiten (4 m/min) werden die Schaumzellen im Vergleich zu hohen Abzugsgeschwindigkeiten (7 m/min) weniger stark gedehnt. Das heißt, dass die Schaumzellen bei niedrigen Abzugsgeschwindigkeiten eher in ihrer sphärischen Form erhalten bleiben. Durch einen schnellen Abzug der Schaumfolie kann eine Streckung der sphärischen Schaumzellen erfolgen, so dass sie eine längliche oder elliptische Form annehmen. Das Ausmaß der Elongation der Schaumzellen kann mit den Formfaktoren Compactness, Exzentrizität und dem Streckungsverhältnis quantitativ erfasst werden. Eine deutliche Änderung der Schaumzellform tritt beispielsweise mit der Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit von 6 auf 7 m/min auf (Abb. 4-180).

Einfluss der Variation von Programmparametern in Membrane Evaluation auf die Endergebnisse Zellflächenanzahl, -größe und -form

Im Programm muss ein konstanter Faktor für die Umrechnung von der Einheit Pixel zu der Einheit μm^2 vorgegeben werden. Variiert werden können die folgenden Parameter:

- Graustufen-Schwellenwert für die Binärisierung (engl.: Threshold)
- SD-Parameter für die Vorgabe der Anzahl von möglichen Nachbarpixel für die detektierten Hintergrundpixel, hier: das ungeschäumte Material (Definition siehe Anhang)
- Eliminierungs-Schwellenwert für die Graustufe (engl.: Object Elimination Threshold)
- Eliminierungs-Schwellenwert für die Zellflächengröße (engl.: Object Size Limit).

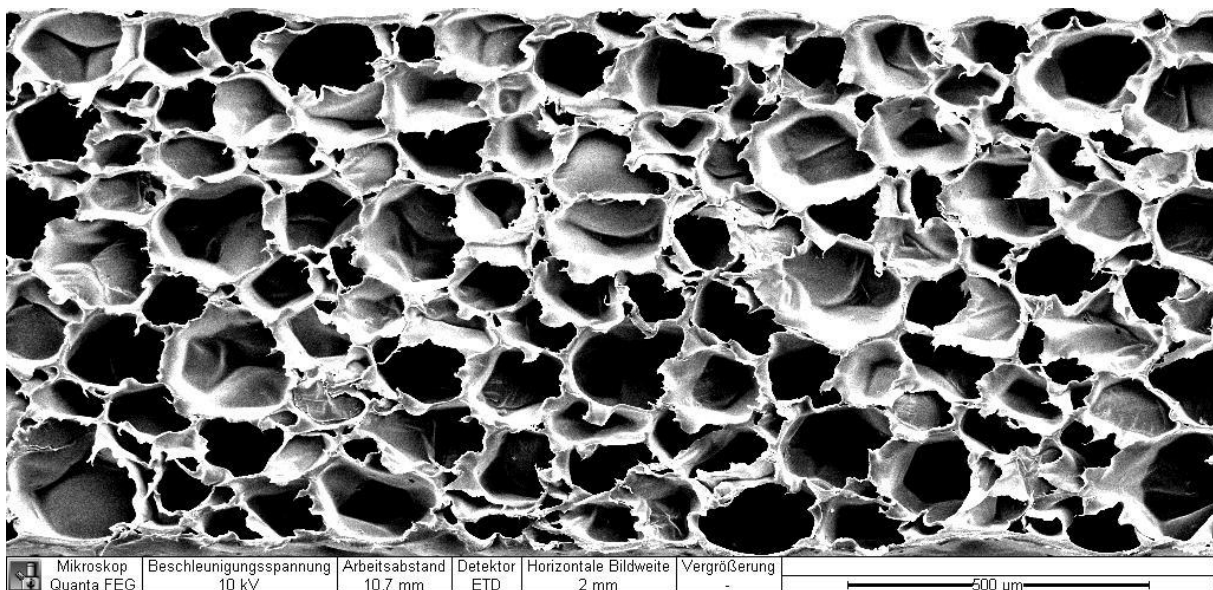


Abb. 4-181: Geschlossenzelliger Schaumstoff, REM Querschnitt 150fach

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Veränderung der Programmparameter auf die Endergebnisse haben kann, wurde eine Versuchsreihe mit dem in Abb. 4-181 gezeigten Schaum-

querschnitt durchgeführt. Hierbei sollte unter anderem festgestellt werden, ob die Veränderung der Programmparameter zu einer Zellflächenverteilung mit größeren Zellflächen führen kann, da für die in Abb. 4-175 dargestellte Verteilung angenommen wurde, dass „zu kleine“ Zellflächen ermittelt wurden. Der verwendete Schaumquerschnitt (Abb. 4-181) wurde von einem geschlossenzelligen Schaum angefertigt. Als Standardparameter werden die in der Tab. 4-15 grau hinterlegten Werte verwendet. Anschließend wurde jeweils ein Programmparameter variiert, diese sind in Tab. 4-15 grau hinterlegt.

Tab. 4-15: Versuchsübersicht Variation Programmparameter

Parameter/ Versuchspunkt Bezeichnung	Threshold	SD Parameter	Object Elimination Threshold	Object Size Limit
Std.	85	4	191	25
TH 35	35	4	191	25
TH 135	135	4	191	25
SD 1	85	1	191	25
SD 8	85	8	191	25
OET 127	85	4	127	25
OSL 50				50
OSL 150				150

Std.: Standard

TH: Threshold –Graustufen-Schwellenwert für die Binärisierung

SD: SD-Parameter für die Vorgabe der Anzahl von möglichen Nachbarpixel für die detektierten Hintergrundpixel, hier: das ungeschäumte Material (Definition siehe Anhang)

OET: Object Elimination Threshold – Eliminierungs-Schwellenwert für die Graustufe

OSL: Object Size Limit – Eliminierungs-Schwellenwert für die Zellflächengröße in Pixel

Für die in Tab. 4-15 dargestellte Versuchsübersicht sollen die in Tab. 4-16 beschriebenen Messwerte verglichen werden, die mit dem Programm Membrane Evaluation erhalten werden können. Der Gesamtmessbereich in μm^2 wird nicht verglichen, weil dieser aufgrund des gleichen Originalbildes (Abb. 4-181) konstant bleibt. Die während der Auswertung in Membrane Evaluation erhaltenen Bilder sind im Anhang zusammen gestellt.

Tab. 4-16: Übersicht Messergebnisse Membrane Evaluation

Größe und Einheit

Anzahl N der Zellflächen

Summe der Objektflächen A_i in μm^2

Porosität in %

Minimum Objektfläche in μm^2

Mittelwert Objektfläche in μm^2

Maximum Objektfläche in μm^2

Kompaktheit

Exzentrizität

Streckungsverhältnis

In Abb. 4-182 sind die für die jeweiligen Versuchsparameter detektierten Zellflächenzahlen N zusammengestellt.

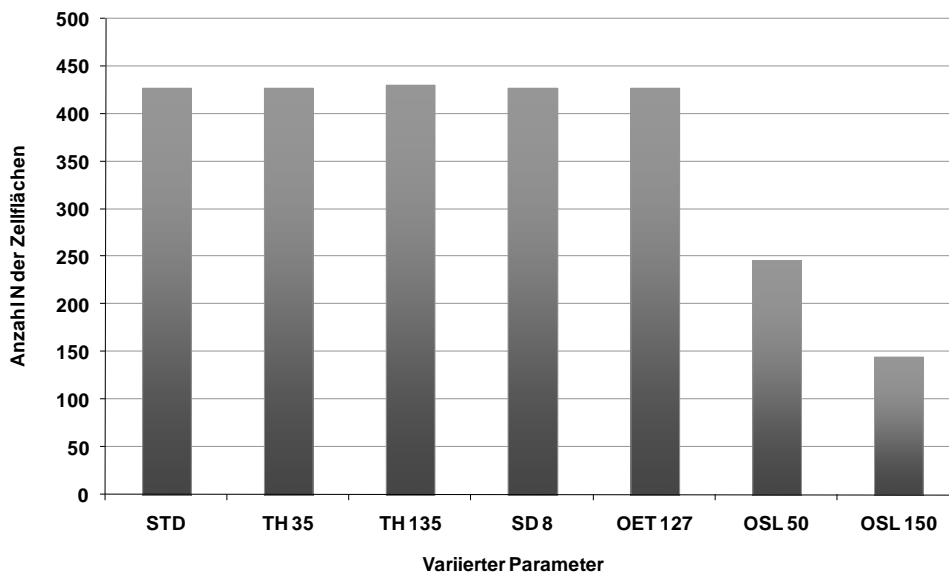


Abb. 4-182: Anzahl N der Zellflächen in Abhängigkeit von den variierten Programmparametern

Die Variation des SD-Parameters ist nochmals einzeln in Abb. 4-183 dargestellt, da unterschiedliche Achsenbeschriftungen für die Verdeutlichung der Tendenzen nötig sind. Auffällig sind die Ergebnisse für die Variation des SD-Parameters (SD 1, Abb. 4-183) und die Objektgrößeneliminierung (OSL 50 und OSL 150, Abb. 4-182).

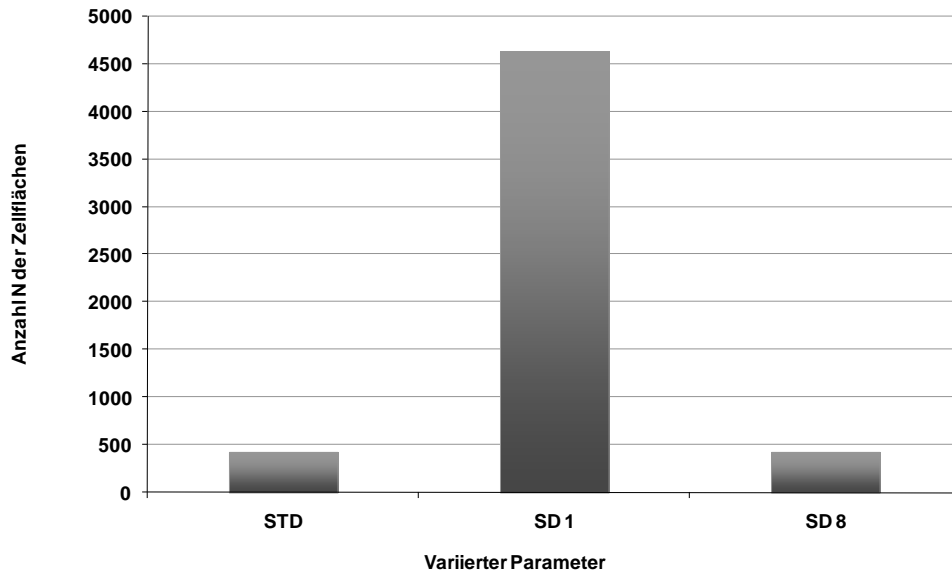


Abb. 4-183: Anzahl N der Zellflächen in Abhängigkeit von dem SD-Parameter

Durch die Einstellung des SD-Parameters auf 1 wird eine Zellflächenanzahl von 4634 erhalten. Mit dem SD-Parameter kann die Anzahl der möglichen benachbarten Pixel vorgegeben werden, die zu dem Objekt „Schaumzelle“ hinzugezählt werden sollen (siehe Anhang). Durch die Absenkung des SD-Parameters werden sehr viele kleine Zellen in den Bereichen des Bildes detektiert, in denen eine mittlere Graustufe vorliegt, und somit die Unterteilung von Schaumzelle und ungeschäumten Material kritisch ist. Dies erfolgt vor allem im Bereich der Zellwände der Schaumzellen. Aufgrund der geringen möglichen Anzahl an Nachbarpixel für die Hintergrundpixel (das ungeschäumte Material) können hier keine sehr großen Objekte „zusammenwachsen“. Der mit der Einstellung SD 1 erhaltene Wert weicht um 90 % von dem Standardwert (STD) ab und nimmt damit einen deutlichen Einfluss auf die Anzahl der Zellflächen. Einen signifikanten Einfluss auf die Zellflächenanzahl hat weiterhin der für die Objektgrößeneeliminierung (OSL) vorgegebene Wert. Dieser wird in der Einheit Pixel vorgegeben. Je höher die Pixelzahl, desto größer sind die Objektflächen, die nicht mitgezählt werden sollen. Daher nimmt die Zellflächenanzahl N mit größer werdendem OSL ab. Hierfür treten, verglichen zum Standardwert STD, Unterschiede von 42 % für die Einstellung OSL 50 und 66 % für die Einstellung OSL 150 auf. Die von dem Programm Membrane Evaluation detektierten Summen der Zellflächen A_i werden in Abb. 4-184 gezeigt. Angegeben wird dieser Messwert in der Einheit μm^2 , da er die Gesamtheit der im REM-Bild detektierten Fläche wiedergibt, die als „geschäumte Fläche“ erfasst werden. Die Unterteilung in den kompakten und den geschäumten Anteil der betrachteten Querschnittsfläche erfolgt über einen Schwellenwert für die Graustufe (Threshold TH). Wie in Abb. 4-184 ersichtlich, nimmt dieser Einfluss auf die Endergebnisse. Wird der Grauwert von dem Standardwert 85 (siehe Tab. 4-15) auf 35 gesenkt, so nimmt die Summe der Zellflächen für die Einstellung TH 35 um 18 % ab.

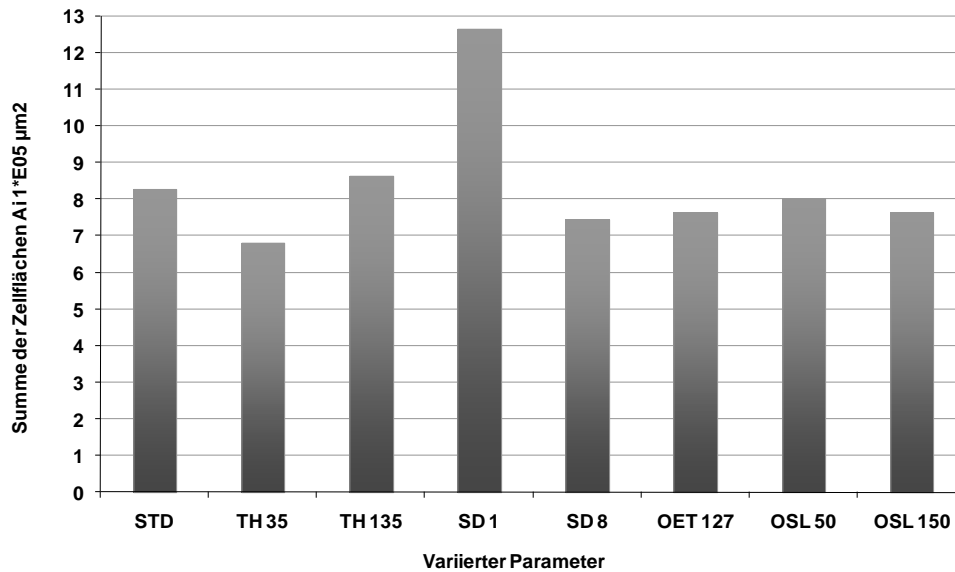


Abb. 4-184: Summe der Zellflächen A_i in Abhängigkeit von den variierten Programmparametern

Ein niedrigerer Grauwert bedeutet, dass graue Objekt eher als Schwarz und somit als Kompaktmaterial erfasst werden. Die Summe der geschäumten Zellflächen A_i fällt daher geringer aus. Gegenteilig verhält sich dies, wenn der Schwellenwert für die Graustufe von 85 auf 135 erhöht wird. Graue Objekt werden dann eher als weiße, geschäumte Fläche erfasst. Die Anzahl der Zellflächen wird damit verglichen zu der Standardeinstellung um 4 % erhöht. Es kann also festgestellt werden, dass die Erhöhung des Graustufen-Schwellenwerts für das betrachtete REM-Bild (Abb. 4-181) keinen so großen Einfluss hat, wie die Absenkung des Schwellenwerts, welches auf die Graustufenverteilung im Originalbild zurückgeführt werden könnte. Ähnlich zu den Ergebnisse der Zellflächenanzahl (Abb. 4-182) wirkt sich die Vorgabe für den SD-Parameter auch auf die Summe der Zellflächen aus. Es wird eine Zunahme der Zellflächen gegenüber dem Standardwert um 52 % beobachtet (Abb. 4-184). Zum einen führt die Absenkung des SD-Parameters zu der Erfassung sehr vieler kleiner Zellen im Zellwandbereich. Zusätzlich kann dort keine Ausdehnung der Hintergrundpixel (des ungeschäumten Materials) erfolgen, da die Anzahl der möglichen Nachbarpixel gering ist. Somit entstehen sehr große Flächen für die Schaumzellen, die den hohen Wert für die Flächensumme in μm^2 bedingen. Abb. 4-185 zeigt die Porosität in Prozent in Abhängigkeit von den jeweiligen Variationen der Programmparameter. Die Porosität, beschreibt das Verhältnis von dem geschäumten Material, der Summe der Zellflächen A_i , zum Kompaktmaterial. Die Tendenzen der Porosität, die im Vergleich zum Standard vorliegen, entsprechen denen der zuvor diskutierten Zellflächensumme, denn der Anteil der geschäumten Flächen wird immer in Bezug zu dem Gesamtmessbereich gesetzt, der in diesem Fall konstant ist. Eine Erhöhung der Zellflächensumme (Abb. 4-184) bedingt daher die Porositätszunahme (Abb. 4-185) und umgekehrt.

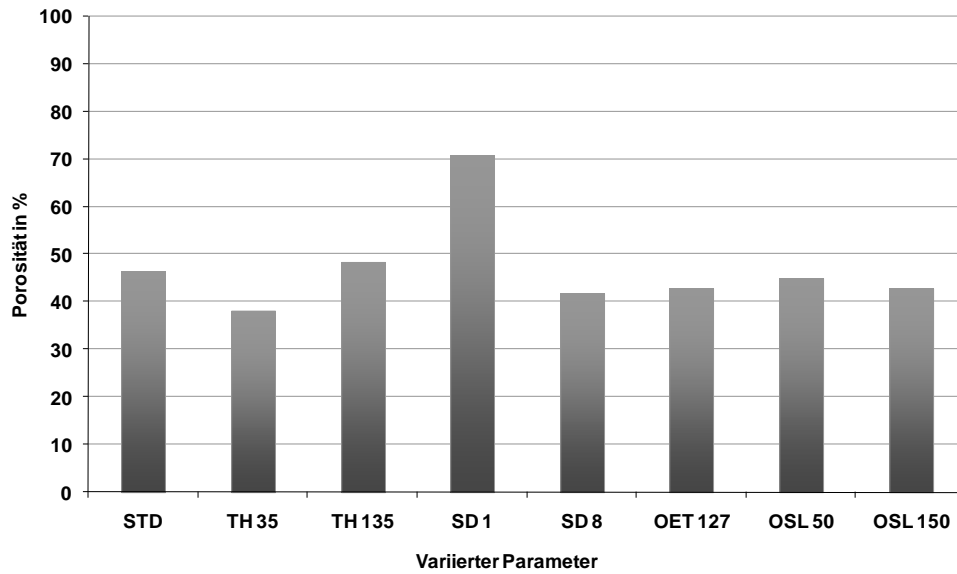


Abb. 4-185: Porosität in Abhängigkeit von den variierten Programmparametern

Von Interesse ist weiterhin der Einfluss der Programmparameter auf das Minimum, den Mittelwert und das Maximum der gemessenen Zellflächen. Die zugehörigen Diagramme sind in Abb. 4-186, Abb. 4-187 und Abb. 4-188 ersichtlich.

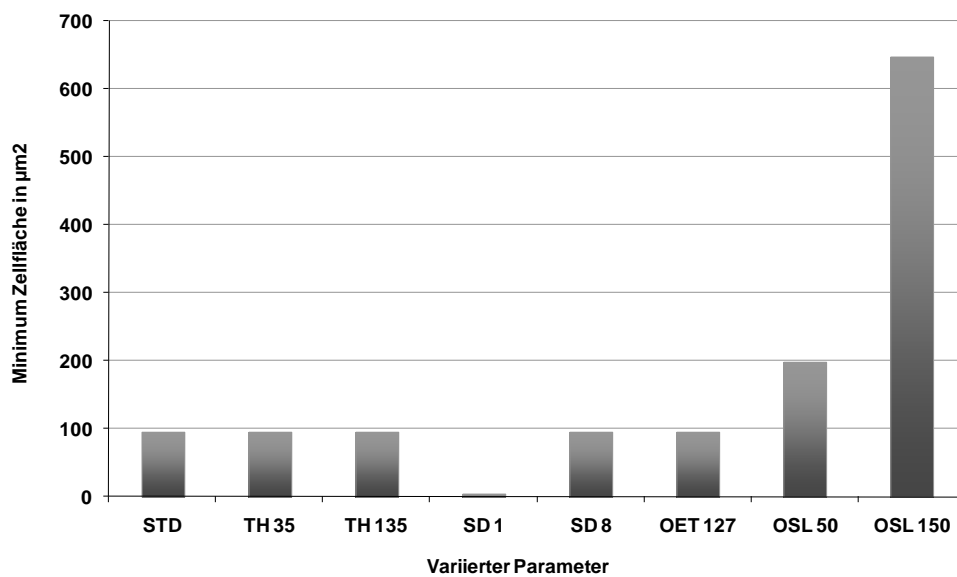


Abb. 4-186: Minimum der Zellfläche in Abhängigkeit von den eingestellten Programmparametern

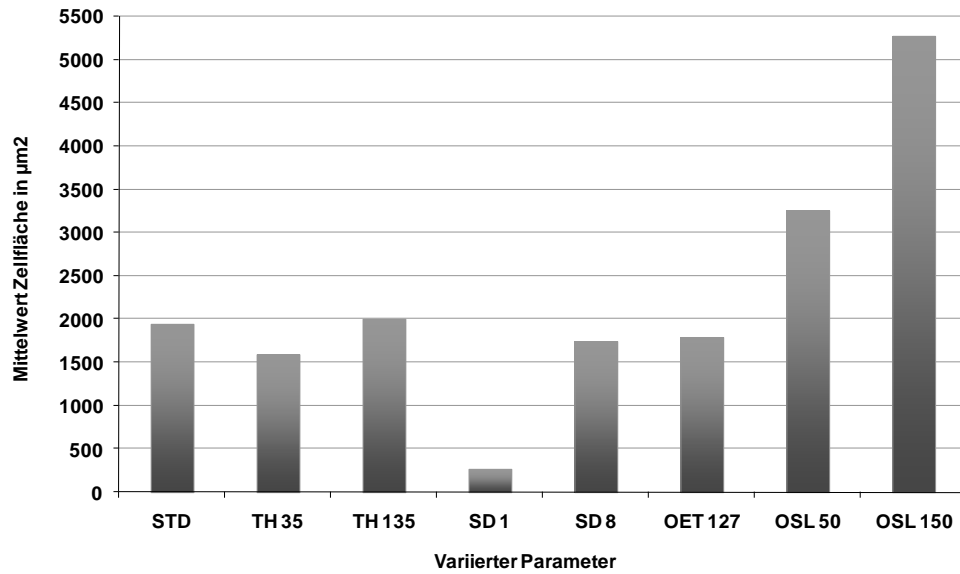


Abb. 4-187: Mittelwert Zellfläche in Abhängigkeit von den eingestellten Programmparametern

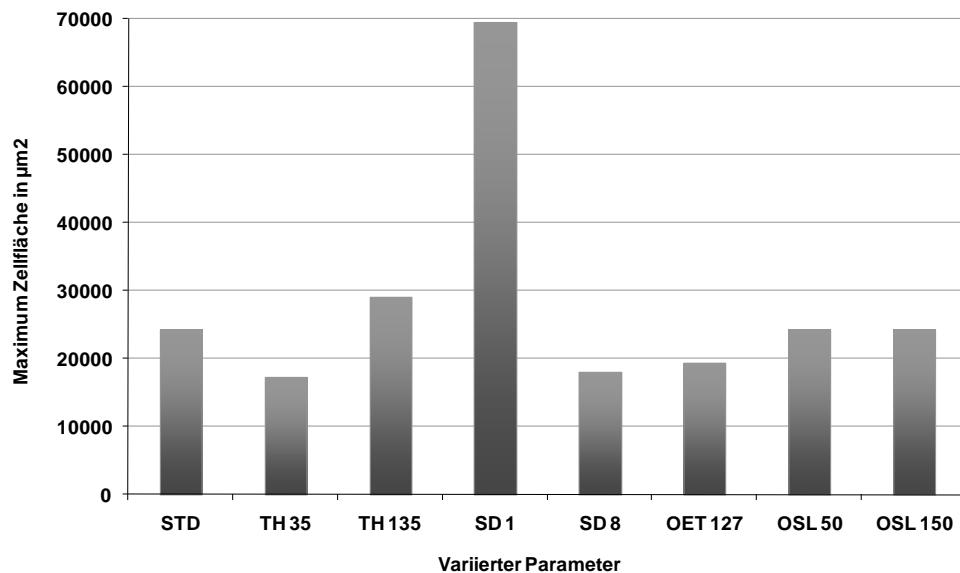


Abb. 4-188: Maximum Zellfläche in Abhängigkeit von den eingestellten Programmparametern

Für die Standardeinstellungen wird die kleinste Zellfläche zu $95 \mu\text{m}^2$ detektiert (Abb. 4-186). Ein deutlich geringerer Wert wird nach der Einstellung des SD-Parameters auf 1 gemessen. Hier beträgt die minimale Zellfläche nur noch $4 \mu\text{m}^2$, welche einer fehlerhaften Messung entsprechen könnte. Denn ein Pixel entspricht in dem auszuwertenden Originalbild $3.81 \mu\text{m}^2$. Durch das Absenken des SD-Parameters kommt es unter anderem zur Erfassung von winzigen Zellflächen, da somit die Anzahl der möglichen Nachbarpixel reduziert wird. Die Vernachlässigung von Objektflächen einer bestimmten Größe kann über die Einstellung des Parameters „Objektgrößenlimit (OSL)“ reguliert werden. Deutlich wird, dass durch die Erhöhung des OSL von 25 Pixel auf 50 beziehungsweise 150 Pixel die Größe der minimalen Zellfläche steigt. Verglichen zu dem bei Standardbedingungen erhaltenen Wert, wird für die Ein-

stellung OSL 50 ein doppelt so hoher Wert und für die Einstellung OSL 150 fast das siebenfache des Standardwerts erfasst. Diese Tatsache wird verständlich, wenn der für das Programm benutzte Umrechnungsfaktor einbezogen wird. Ein Pixel entspricht in dem auszuwertenden Originalbild $3.81 \mu\text{m}^2$. Die Erhöhung des Objektgrößenlimits von 25 auf 150 Pixel bedeutet einen Unterschied von 125 Pixel, der einer Fläche von $480 \mu\text{m}^2$ entsprechen würde. Unter der Annahme einer kreisförmigen Fläche Gleichung 4-10 könnte demnach ein Kreisdurchmesser von $25 \mu\text{m}$ ermittelt werden, die im Originalbild (Abb. 4-181) aufgrund der geringen Größe vernachlässigt werden könnte. In einem weiteren Diagramm (Abb. 4-187) ist der Mittelwert aller gemessenen Zellflächen in Abhängigkeit von den variierten Versuchsparametern dargestellt. Für die Standardeinstellungen wird ein Zellflächenmittelwert von $1944 \mu\text{m}^2$ festgestellt. Die im Diagramm dargestellten Tendenzen stimmen mit den zuvor beschriebenen Tendenzen der minimalen Zellfläche überein. Signifikanten Einfluss haben demnach die Verringerung des SD-Parameters und die Erhöhung des Objektgrößenlimits. Verglichen zu diesen Parametern ist der Einfluss des Graustufenschwellenwerts geringer. Die Absenkung des Graustufen-Schwellenwerts (TH 35) könnte das Ergebnis der Mittelwertbestimmung beeinflussen, da hierfür alle gemessenen Zellflächen einbezogen werden. Durch Absenkung des Werts werden wiederum graue Objekte eher als weiße Zellflächen erfasst. Wenn diese jeweils eine kleine Fläche aufweisen, kann es zu einem kleineren Mittelwert kommen. Weiterhin soll der Einfluss der vorgenommenen Variation auf das Maximum der Zellflächengröße betrachtet werden, welches in Abb. 4-188 dargestellt ist. Hier wird deutlich, dass wiederum durch den SD-Parameter starke Abweichungen im Vergleich zum Standardwert auftreten. Als Maximum wurde unter Standardeinstellungen eine Fläche von $24.285 \mu\text{m}^2$ erfasst. Im Vergleich zu dieser liegt der Wert für die Absenkung des SD-Parameters (SD 1) um 180% höher, welches darauf hindeutet, dass die Ausdehnung der Hintergrundpixel, die das ungeschäumte Material wiedergeben, aufgrund des niedrigen SD-Parameters verhindert wird. Auch hier nehmen der Graustufen-Schwellenwert (TH) und der Objekteliminierungs-Schwellenwert Einfluss auf die Endergebnisse. Im Vergleich zum Standard liegen die Werte für die Einstellung TH 35 und OET 127 um 30 % tiefer, der Wert für die Einstellung TH 135 um 20 % höher. Abschließend sollen die für die Versuchsreihe ermittelten Formfaktoren diskutiert werden. In Abb. 4-189 sind die Mittelwerte der Kompaktheit und des Streckungsverhältnisses dargestellt. Die Mittelwerte für die Exzentrizität werden in Abb. 4-190 graphisch veranschaulicht. Insgesamt kann festgestellt werden, dass alle Werte größer als eins sind. Die gemessenen Zellformen weichen daher, entsprechend den zuvor beschriebenen Definitionen, von der ideal rechteckigen beziehungsweise kreisförmigen Objektform ab und könnten somit zu ovalen, langgestreckten oder unsymmetrischen Formen tendieren. Die Kompaktheitswerte sind mit Ausnahme der Versuchspunkte SD 1 und OSL 150 konstant. Mit der Absenkung des SD-Parameters auf 1 muss daher eine verstärkte Erfassung von langgestreckten oder unsymmetrischen Formen erfolgen.

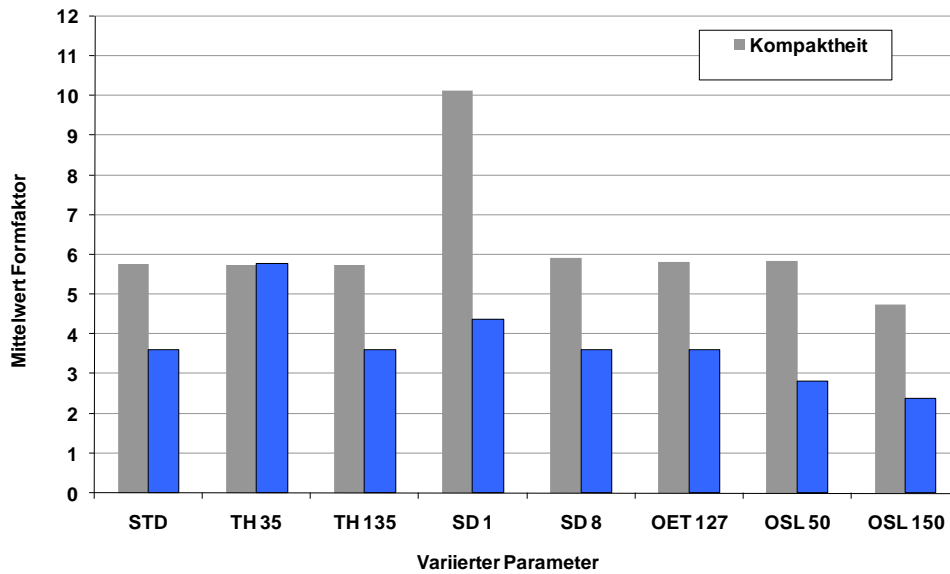


Abb. 4-189: Mittelwert der Formfaktoren Kompaktheit bzw. Streckungsverhältnis in Abhängigkeit von den eingestellten Programmparametern

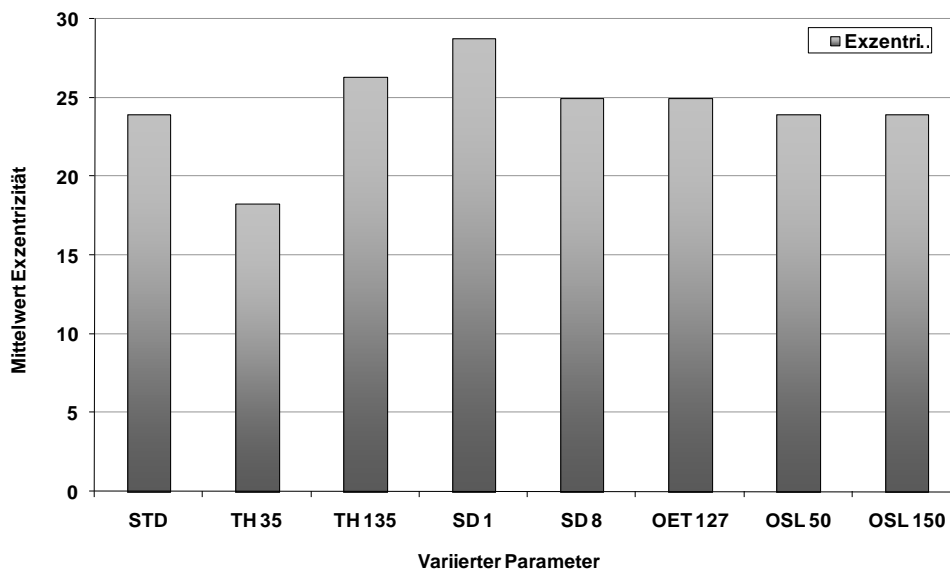


Abb. 4-190: Formfaktor Exzentrizität in Abhängigkeit von den eingestellten Programmparametern

Der Mittelwert für die Kompaktheit liegt im Vergleich zum Standardwert für SD = 1 um 70 % höher. Die Erhöhung des Objektgrößenlimits auf OSL = 150 Pixel bedingt hingegen die Abnahme der Kompaktheit um 20 %, welches mit der Vernachlässigung kleiner, unsymmetrischer oder länglicher Objektflächen erklärt werden könnte. Ähnliche Tendenzen treten für die Mittelwerte des Streckungsverhältnisses auf. Auch hier könnten der SD-Parameter und das Objektgrößenlimit wegen der zuvor beschriebenen Gründe Einfluss auf den Formfaktor nehmen. Zusätzlich wirkt sich hier auch die Verringerung des Graustufen-Schwellenwertes auf die gemessene Objektform aus. Im Vergleich zu den Standardeinstellung wird mit einem niedrigeren Grauwert (TH = 35) eine höhere Anzahl an länglichen oder asymmetrischeren Zellen

detektiert, so dass die Kompaktheit um 60 % ansteigt. Eine gegenläufige Tendenz ist jedoch in Abb. 4-190 für den Formfaktor Exzentrizität zu erkennen. Für die Absenkung des Schwellenwerts ($TH = 35$) nimmt die Exzentrizität ab. Dieses könnte damit erklärt werden, dass eine Graustufe schon eher als Schwarz oder Hintergrund erfasst wird und somit Objekte entstehen, die eher einem kreisrunden als einem elliptischen Objekt entsprechen. Auch hier hat der SD-Parameter einen signifikanten Einfluss auf das Endergebnis. Zudem kann festgestellt werden, dass die Mittelwerte insgesamt quantitativ höher liegen als die Mittelwerte der Kompaktheit und des Streckungsverhältnisses.

4.2.2.2 Zusammenfassung

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Technische Chemie in Hannover wurde das Bildverarbeitungsprogramm Membrane Evaluation entwickelt, mit dem eine vollständig automatisch ablaufende Auswertung der REM-Bilder von Schaumquerschnitten vorgenommen werden kann. Verglichen zu dem bisher verwendeten Bildverarbeitungsprogramm SCN-Image können mit diesem Programm keine subjektiven Fehler während des Auswertens durch manuelles Abzeichnen entstehen und der zeitliche Aufwand für eine Auswertung ist wesentlich geringer. Ergänzend wurde im Programm Membrane Evaluation die Berechnung von Formfaktoren (Kompaktheit, Exzentrizität, Streckungsverhältnis) hinterlegt, mit denen die im REM-Bild ersichtliche Schaumzellenform beschrieben werden kann. Anhand eines Testbildes konnte nachgewiesen werden, dass Objekte, die sich durch einen genügend hohen Kontrast von einer anderen Fläche abheben, hinsichtlich ihrer Anzahl, Größe und Form richtig erfasst werden. Hierfür wurden die Ergebnisse des Programms Membrane Evaluation mit einer Ausmessung verglichen, die mit dem Programm Scandium (Olympus, Hamburg) durchgeführt wurde. Weiterhin wurde ein Vergleich der Ergebnisse durchgeführt, die zum einen mit dem manuellen Programm SCN-Image (siehe Material und Methoden) und zum anderen mit dem automatisch agierenden Programm Membrane Evaluation erhalten wurden. Der Vergleich (Tab. 4-14) zeigt, dass die Summe der Zellflächen A_i und die Mittelwerte der Zellflächen sehr gut übereinstimmen, die Abweichung liegt bei 8 % und 11 %. Zusätzlich wurde getestet, ob mit dem Programm veränderte Schaumeigenschaften (Zellgröße, Zellform) nachgewiesen werden können, die durch die Veränderung von Prozessparametern hervorgerufen werden. Daher wurden REM-Bilder von Schaumquerschnitten mit Membrane Evaluation ausgewertet, die bei unterschiedlichen Abzugsgeschwindigkeiten extrudiert wurden (Abb. 4-171 bis Abb. 4-174). Es konnte nachgewiesen werden, dass durch die Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit der Mittelwert der Formfaktoren (Kompaktheit, Exzentrizität, Streckungsverhältnis) steigt und jeweils größer als eins ist. Dieses deutet darauf hin, dass die Zellformen durch die Streckung bei höheren Abzugsgeschwindigkeiten tendenziell länglicher beziehungsweise unsymmetrischer werden. In der ermittelten Zellflächenverteilung (Abb. 4-175) treten die häufigsten Werte in dem Bereich zwischen 500 und 1000 μm^2 (Kreisdurchmesser von 25 – 36 μm) auf. Die Werte liegen niedriger, als erwartet, wenn hierzu die verwendeten Originalbilder (Abb. 4-171 bis Abb. 4-174) visuell betrachtet werden. Daher wurde abschließend der Ein-

fluss der zu variierenden Versuchsparameter von Membrane Evaluation auf die erhaltenen Endergebnisse untersucht. Es zeigt sich, dass besonders der vorgegebene SD-Parameter (Anzahl der möglichen Nachbapixel für die detektierten Hintergrundpixel) und das Objektgrößenlimit die Ergebnisse beeinflussen können und weiterführende Untersuchungen für deren optimale Einstellung notwendig sind.

Insgesamt muss festgehalten werden, dass sich die Auswertung der angefertigten REM-Bilder verbessern ließe, wenn die Unterteilung von geschäumten und ungeschäumten Material besonders im Bereich der Schaumzellwände exakter kontrastiert wäre. Auf den für die Untersuchungen verwendeten REM-Bildern erscheinen einige Schaumzellwände aufgrund ihrer schrägen Lage als sehr hell. So werden sie eher als Schaumzelle und nicht als ungeschäumtes Material erfasst werden. Für eine weniger fehlerbehaftete Bildverarbeitung sollte das REM-Bild folglich einen besseren Kontrast aufweisen, welcher eventuell durch eine Vorbearbeitung erzielt werden könnte. Zudem wären Referenzwerte für die Anzahl, die Größe und die Form von Schaumzellen auf REM-Bildern von Schaumstoffen hilfreich.

4.3 Versuchsreihen Chemisches Extrusionsschäumen

Um das Potential der Herstellung von Membranen nach dem Extrusionsverfahren besser beurteilen zu können, sollte eine weitere Variante des Verfahrens getestet werden. Diese Variante erfolgt in Anlehnung an ein pulvermetallurgisches Verfahren [8, 89], bei dem ein Polymer-schaum als „Platzhalter“ für poröse Strukturen in Metallen fungiert. Übertragen auf die Membranherstellung könnte dieses Prinzip angewandt werden, indem zwei nicht mischbare Polymertypen zusammen verschäumt werden und einer der Polymertypen wiederum als „Platzhalter“ verwendet wird. Ein solcher „Platzhalter“ könnte ein wasserlösliches Polymer sein, das in einem Folgeschritt aus der Schaumfolie herausgelöst wird, so dass eine poröse und gleichzeitig geschäumte Struktur verbleibt. Hierzu wurden zunächst Prinzipversuche auf der in Kapitel 3 Material und Methoden beschriebenen Extrusionsanlage mit Kohlenstoffdioxid als physikalischem Treibmittel durchgeführt. Eine Mischung aus 50 % PP (PF 814, Basell, Hoofddorp) und 50 % EVOH (Mowiflex TC 232, Kuraray, Frankfurt) wurde bei 180 °C mit CO₂ und 2 % Talkum (CT 692, Clariant, Ahrensburg) physikalisch geschäumt. Von den Schaumfolien wurden die in Abb. 4-191 und Abb. 4-192 gezeigten REM-Aufnahmen angefertigt.

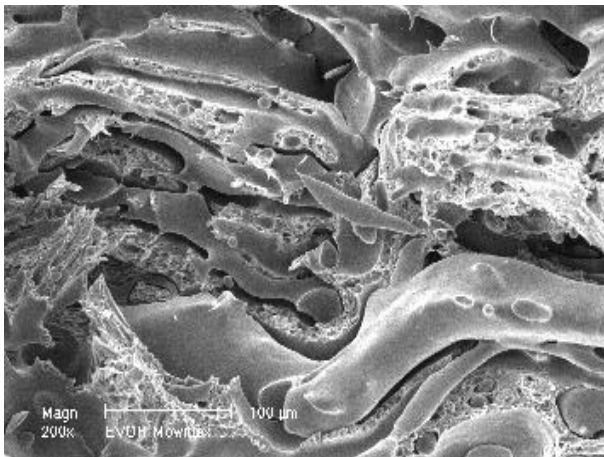


Abb. 4-191: PP EVOH Schaum 200fach

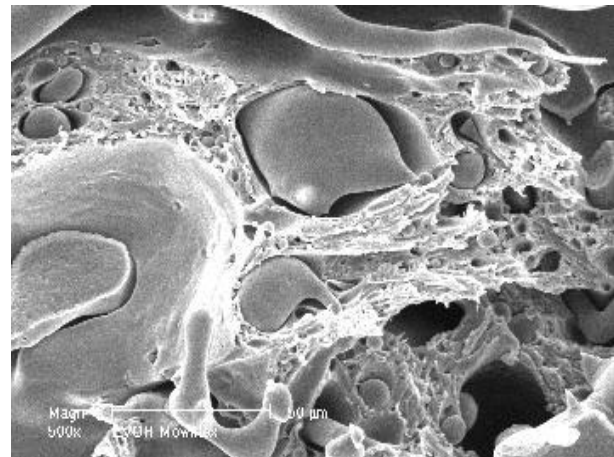


Abb. 4-192: PP EVOH Schaum 500fach

Durch die REM-Bilder wird deutlich, dass das wasserlösliche Mowiflex separat, ähnlich einem „Platzhalter“, im geschäumten Polypropylen vorliegt. Zudem konnte die Schaumfolie teilweise in Wasser gelöst werden. Im dafür verwendeten Wasser trat eine Trübung auf, da auch PP-Partikel aus der Folie herausgelöst wurden. Diese konnten durch eine Vakuumfiltration von dem Wasser abgetrennt werden und sind in Abb. 4-193 dargestellt. Insgesamt bestätigen die durchgeführten Prinzipversuche, dass das Erzeugen einer porösen Struktur nach dem zuvor beschriebenen Verfahren möglich wäre.

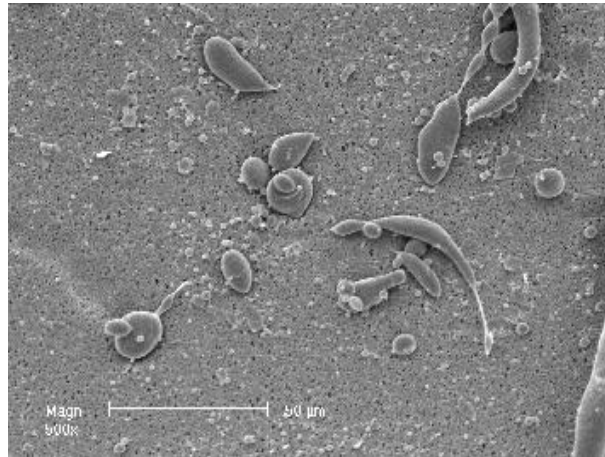


Abb. 4-193: PP-Partikel, die durch das Lösen der Folie in Wasser freigelegt werden

Während der Verarbeitung des PP-EVOH-Gemisches auf der Extrusionsanlage traten jedoch Probleme auf. Mit dem in der Extrusionsanlage vorliegenden Einzug konnte nicht genügend Druck in der Einzugszone aufgebaut werden, da das verwendete Mowiflex im geschmolzenen Zustand eine sehr niedrige Viskosität ($MFI = 39 \text{ g/10 min}$) besitzt. Weiterhin kam es zu erheblichen Druckschwankungen, da Vernetzungen des Mowiflex im Einzug auftraten. Eine mögliche Alternative könnte die Verarbeitung auf einem Laborextruder darstellen, der einen besser geeigneten Einzug, wie beispielsweise einen glatten Einzug, besitzt. Weitere Versuchsreihen wurden daher in Zusammenarbeit mit der Clariant Masterbatches GmbH (Ahrensburg) durchgeführt, die über die in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Laborextruder verfügen. Es wurde mit chemischen Treibmitteln geschäumt, da die Laborextruder keine Vorrichtung für das Einbringen eines physikalischen Treibmittels aufweisen.

4.3.1 Versuchsziel und –durchführung

Das Verschäumen von Gemischen aus wasserlöslichen und wasserunlöslichen Polymeren mit chemischen Treibmitteln wurde auf Laborextrudern für die Flachfolienherstellung (Dr. Collin GmbH, Ebersberg bzw. Brabender GmbH & Co. KG, Duisburg, siehe Abschnitt 3.2.2) getestet. Der Einfluss verschiedener Parameter, wie die Art und der Anteil der verwendeten Polymere und der chemischen Treibmittel sowie die Einstellungen an den Extrusionsanlagen, auf die Schaumstruktur sollte untersucht werden. Es ist angedacht, die wasserlöslichen Polymere aus den geschäumten Folien herauszulösen, um auf diese Weise poröse Membranen zu erhalten. Ziel ist es daher auch, einen möglichst hohen Anteil des wasserlöslichen Polymers in die jeweilige Schaumfolie einzubringen, um nach dem Lösen dieser Komponenten eine sehr poröse Struktur zurückzubehalten. Für die Extrusionsversuche wurden die in Tab. 4-17 aufgeführten wasserlöslichen Polymere verwendet. Diese wurden in unterschiedlichen prozentualen Anteilen mit den in Tab. 4-18 zusammengestellten wasserunlöslichen Polymeren kombiniert und chemisch verschäumt. Für die Extrusionsversuche wurden zusätzlich Compounds aus den wasserlöslichen und den wasserunlöslichen Polymeren hergestellt (Tab. 4-17). Die Dispergie-

ung dieser Compounds sollte mit der direkten Einarbeitung von EVOH während der Extrusion verglichen werden.

Tab. 4-17: Wasserlösliche Polymertypen

Polymertyp	Bezeichnung	Firma, Standort	MFI in g/10min	K-Value*
Polyvinylpyrrolidon (pulverförmig)	Plasdone K-29/32	ISP, Köln	-	29-32
Polyvinylalkohol	Mowiflex TC 232	Kuraray, Frankfurt	39,00	-

*Definition K-Value siehe Abschnitt 3.1

Tab. 4-18: Wasserunlösliche Polymertypen

Polymertyp	Bezeichnung	Firma, Standort	MFI in g/10min
PP-Homopolymer	HG 245 FB	Borealis AG, Wien	26,00
PP-Homopolymer	HG 265 FB	Borealis AG, Wien	26,00
PP-Homopolymer	PF 814	Basell Polyolefine, Rotterdam	2,49
PP-Heterophasisches Block-copolymer	BC 250 MO	Borealis AG, Wien	4,00
PP-Random Copolymer	RA 130 E - 1498	Borealis AG, Wien	0,25
Thermoplastisches Polyether-Polyurethan	Elastollan 1185 A	BASF, Ludwigshafen	-
Polyamid	Grilon F40NL	EMS, Domat/ Ems	28.50

Es wurden unterschiedliche Polymertypen (PP, PA, TPU) ausgewählt, um zu testen, wie gut diese im Prozess verarbeitet werden können. Weiterhin wurden Polypropylen-Typen mit unterschiedlichen MFI (Melt Flow Index) beziehungsweise mit unterschiedlichen Polymerstrukturen (Homopolymer, Random Copolymer, Heterophasic Copolymer) verwendet, um auch den Einfluss dieser Eigenschaften auf die Schaumstruktur zu untersuchen.

Experimente und Ergebnisse

Tab. 4-19: Compounds aus wasserlöslichen und wasserunlöslichen Polymertypen

Wasserlösliches Polymer	Typ	Anteil in %	Wasserunlösliches Polymer	Typ	Anteil in %
EVOH	Mowiflex TC 232	20	PP	BC 250 MO	80
EVOH	Mowiflex TC 232	20	PP	HG 245 FB	80
EVOH	Mowiflex TC 232	30	PP	PF 814	70
EVOH	Mowiflex TC 232	30	PP	HG 265 FB	70
EVOH	Mowiflex TC 232	60	PP	PF 814	40
EVOH	Mowiflex TC 232	20	TPU	Ellastolan 1185 A	80
EVOH	Mowiflex TC 232	20	PA	Grilon F40NL	80
PVP	Plasdone K- 29/32	20	PP	HG 245 FB	80
PVP	Plasdone K- 29/32	20	PP	BC 250 MO	80
PVP	Plasdone K- 29/32	20	TPU	Ellastolan 1185 A	80

Zusätzlich wurden Art und Anteil der verwendeten chemischen Treibmittel (Tab. 4-20) variiert. Die Treibmittel reagieren jeweils endotherm.

Tab. 4-20: Chemische Treibmittel

Bezeichnung	Hauptbestandteil	Firma, Standort	Zersetzungs- temperatur in °C
PEX 5015	Natriumhydrogencarbonat	Clariant, Ahrensburg	150
PEX 5025	Natriumhydrogencarbonat + Zitronensäurderivat	Clariant, Ahrensburg	ab 150
PEX 5055	Zitronensäurederivat	Clariant, Ahrensburg	240

Von den Schaumfolien wurden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop angefertigt. Zudem wurden Tests hinsichtlich ihrer Löslichkeit durchgeführt. Für die Löslichkeitsversuche wurden von jeder Probe jeweils drei Stanzlinge ($d = 47 \text{ mm}$) angefertigt und deren Gewicht bestimmt. Anschließend wurden diese drei Stanzlinge in ein Becherglas mit RO-Wasser und Rührer gegeben (Abb. 4-194) Die Proben wurden nach einem Tag (1 d) entnommen und anschließend für 48h unter Vakuum (80 mbar) bei 100°C getrocknet. Darauf folgend wurde erneut das Gewicht bestimmt. Von Interesse sind die prozentualen Gewichtsverluste der Schaumfolien nach dem Löseprozess. Verwendet wird jeweils der Mittelwert des Gewichtsverlust, ermittelt aus den drei Messungen. Dieser wird mit dem Originalanteil des wasserlöslichen Polymers der unbehandelten Folie verglichen.



Abb. 4-194: Versuchsaufbau Löslichkeit, Bechergläser mit Schaumfolien in Wasser, Magnetrührer

4.3.2 Ergebnisse

Zunächst wurde versucht, einen möglichst hohen Anteil an wasserlöslichem Polymer (EVOH bzw. PVP) in die Folien einzuarbeiten. Denn nach dem Herauslösen eines hohen prozentualen Anteils dieses Polymers könnte eine hochporöse Struktur verbleiben. Es war möglich, bis zu 80 % des EVOHs mit dem PP-Typ HG 245 FB zu verschäumen. Hierfür wurde 1 % des chemischen Treibmittels PEX 5015 verwendet. Die daraus resultierende Schaumfolie ist in Abb. 4-195 dargestellt, sie zeigt eine grobe, unregelmäßige Schaumstruktur. Dieses könnte einer-

seits an den vorliegenden Prozessparametern liegen. Im Werkzeug wurde eine Schmelztemperatur von 206 °C und ein Druck von 43 bar detektiert. Nach [26] sollten niedrigere Schmelztemperaturen und höhere Drücke zu einer Verbesserung des Aufschäumens führen. Andererseits kann die grobe Zellstruktur auf eine unzureichende Durchmischung der verwendeten Materialien während der Extrusion hindeuten.

Die Verarbeitung des zweiten wasserlöslichen Polymers Plasdone K-29/32 war im Vergleich zum Mowiflex problematischer, da dieses nicht gut von dem Collin-Extruder eingezogen wurde und eine Entmischung in der Folie auftrat, so dass jeweils einzelne Kompartimente der verwendeten Polymere vorlagen. Es konnten daher nur 20 % des Plasdone mit dem PP HG 245 extrudiert werden. Dieses Gemisch wurde mit 1 % PEX 5025 geschäumt (Abb. 4-196).

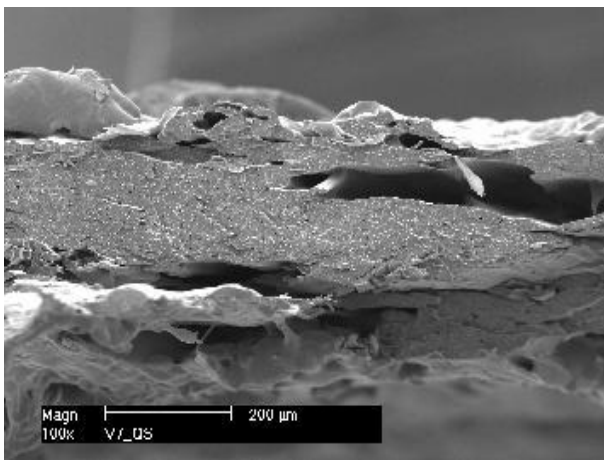


Abb. 4-195: 80 % Mowiflex TC 232 + 20 % HG 245 FB (+ 1 % PEX 5015), Collin-Extruder, Dicke: 671 µm, Dichte: 0,527 g/cm³

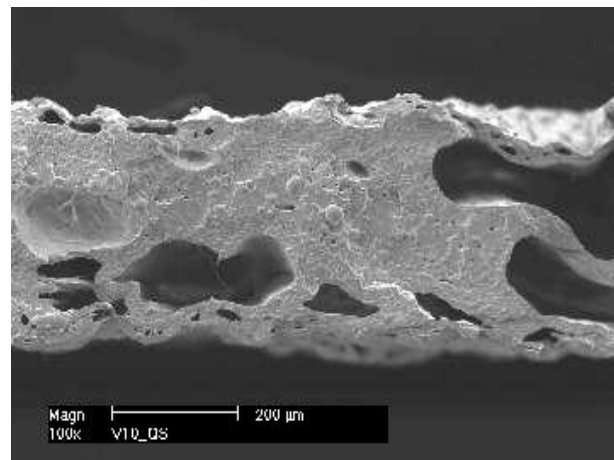


Abb. 4-196: 20 % Plasdone K-29/32 + 80 % HG 245 FB (+1 % PEX 5025), Collin-Extruder, Dicke: 416 µm, Dichte: 0,530 g/cm³

Auch hier liegt eine unregelmäßige Schaumstruktur vor. Die Schaumzellen sind im Vergleich zu Abb. 4-195 größer, welches zum einen auf das verwendete Treibmittel PEX 5025 zurückgeführt werden könnte, welches in der Schaumherstellung, im Vergleich zum PEX 5015, für die Generierung gröbere Zellstrukturen verwendet wird. Weiterhin ist die Fließfähigkeit der Schmelzen mit Mowiflex beziehungsweise Plasdone unterschiedlich hoch (siehe Tab. 4-17). Die mit Plasdone gefertigte Folie beinhaltet einen höheren Anteil des Polypropylens HG 245 FB, welches einen MFI von 26 g/ 10 min besitzt und daher die Viskosität der Schmelze entscheidend erhöht. Möglicherweise unterstützt die höhere Viskosität das Zellwachstum, so dass unter diesen Bedingungen wenige kollabierte Zellen vorliegen (Abb. 4-196). Mit den zuvor beschriebenen Schaumfolien wurde ein Löslichkeitstest mit einem Wasserbad durchgeführt. Der Masseverlust der Folien nach einem Tag im Wasserbad beträgt 87 % für die mit 80 % Mowiflex extrudierte Folie (Abb. 4-197). Der Wert liegt im Vergleich zum eigentlich verwendeten Anteil des Mowiflex um 7 % höher, da während des Lösens ebenfalls PP-Partikel herausgelöst werden können, die zu einem zusätzlichen Masseverlust führen, wie es zu Beginn dieses Kapitels bereits erwähnt wurde. Insgesamt ist die verbleibende Struktur so porös,

dass sie ebenfalls instabil ist. Die mit 20 % Plasdone hergestellte Folie weist einen geringeren Masseverlust von 10 % auf (Abb. 4-198), da der eingesetzte Anteil des wasserlöslichen Polymers geringer war und schon vor dem Lösen eine stabile Struktur vorlag (Abb. 4-196), welche durch das Wasser schwieriger zu lösen sein könnte, da die Schaumzellen im Inneren der Membran vorliegen. Für das Wasser steht somit eine geringere Oberfläche zur Verfügung, an dem das Lösen des wasserlöslichen Anteils stattfinden kann.

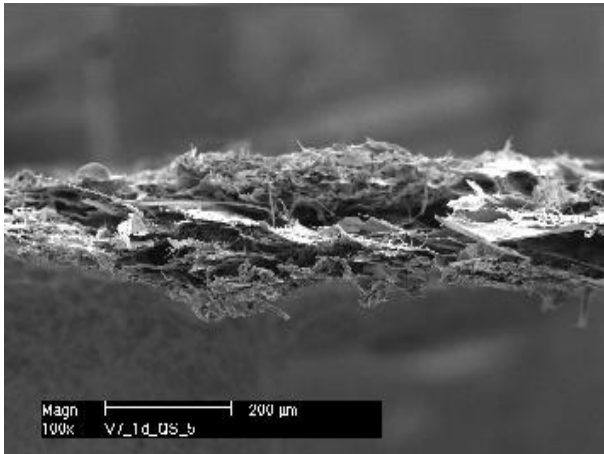


Abb. 4-197: 80 % Mowiflex TC 232 + 20 % HG 245
FB (+ 1 % PEX 5015), Collin Extruder,
1 d Wasserbad, Masseverlust: 87 %

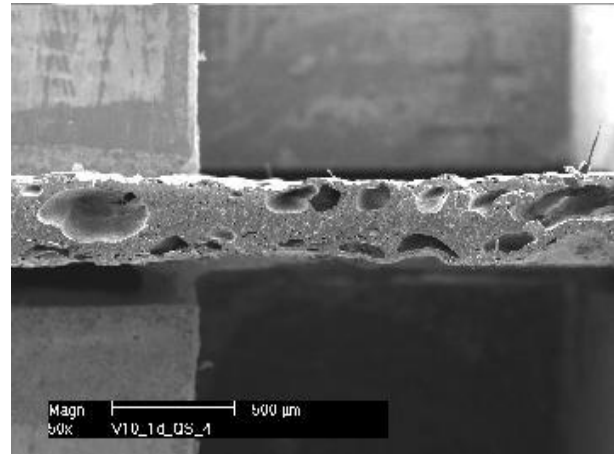


Abb. 4-198: 20 % Plasdone K-29/32 + 80 % HG 245
FB (+1 % PEX 5025), Collin Extruder,
1 d Wasserbad, Masseverlust: 10 %

Aufgrund der problematischen Verarbeitung des PVPs Plasdone wurden die weiteren Arbeiten hauptsächlich mit dem EVOH Mowiflex durchgeführt. Ein hoher prozentualer Masseverluste von 56 % nach dem Löseprozess konnte hierbei beispielsweise für eine Schaumfolie erzielt werden, die aus 52 % EVOH und 48 % des Polypropylens BC 250 MO hergestellt wurde. Zum Schäumen wurden 0,6 % PEX 5015 verwendet (siehe Abb. 4-199). Die Schaumstruktur, die verbleibt, nachdem die Folie für einen Tag im Wasserbad gerührt wurde (Abb. 4-200), ist im Vergleich zu der mit 80 % Mowiflex gefertigten Folie (Abb. 4-197) stabiler. Die Verringerung des prozentualen Anteils könnte sich demnach positiv ausgewirkt haben und das Verbleiben eines stabileren Polypropylengerüsts bedingt haben. Da die Polymermischung aus 52 % EVOH und 48 % Polypropylen BC 250 MO auf dem in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Collin-Extrusionsanlage wegen Einzugsproblemen und Ablagerungen im Werkzeug nicht verarbeitet werden konnte, wurde die Extrusion auf der in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Brabender-Extrusionsanlage durchgeführt. Diese besitzt eine Temperierung des Werkzeugs bis hin zum Düsenaustritt, so dass Ablagerungen im Werkzeug entgegengewirkt wird. Zudem ist die Verweilzeit der Polymermischung im Brabender geringer, welches sich positiv auf die Zersetzung des Mowiflex auswirkt, die ab Temperaturen > 225 °C auftreten kann. So treten weniger Ablagerungen im Werkzeug auf. Für die in Abb. 4-199 gezeigt Schaumfolie lag eine Schmelzetemperatur von 165 °C und ein relativ niedriger Druck von 9,8 bar vor. Die Schaumstruktur ist weiterhin sehr inhomogen, im Querschnitt ist eine

schichtartige Struktur zu erkennen. Dies zeigt erneut auf, dass keine gute Durchmischung der Polymere vorliegt.

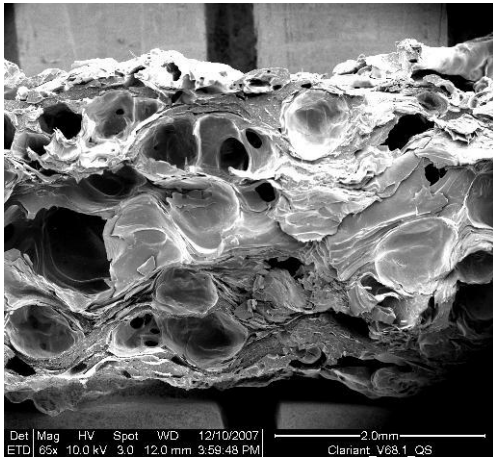


Abb. 4-199: 52 % Mowiflex TC 232 +
48 % BC 250 MO (+ 0,6 % PEX 5015),
Brabender Extruder, Dicke: 3488 μm ,
Dichte: 0,448 g/cm^3 , vor dem Lösen in Wasser

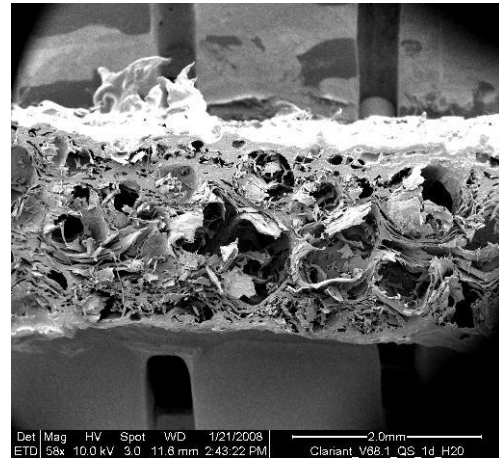


Abb. 4-200: 52 % Mowiflex TC 232 + 48 % BC 250 MO
(+ 0,6 % PEX 5015), Brabender Extruder,
1 d Wasserbad, Masseverlust: 56 %

Um die Homogenität der Polymerschmelze und der daraus resultierenden Schaumstruktur zu verbessern, wurde die Verwendung eines statischen Schmelzemischers (Typ SMX) getestet. Dieser wurde zwischen dem Extruderausgang und dem Werkzeugeingang der Collin-Anlage eingebaut. In Abb. 4-201 und Abb. 4-202 sind Schaumfolien zusammengestellt, die zum einen ohne den statischen Mischer und andererseits mit dem statischem Mischer angefertigt wurden.

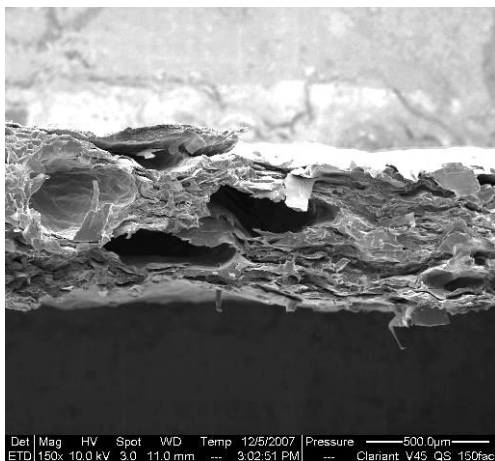


Abb. 4-201: 52 % Mowiflex TC 232 +
48 % BC 250 MO (+ 0,6 % PEX 5015),
Collin Extruder, ohne statischen Mischer,
Dicke: 817 μm , Dichte: 0,626 g/cm^3

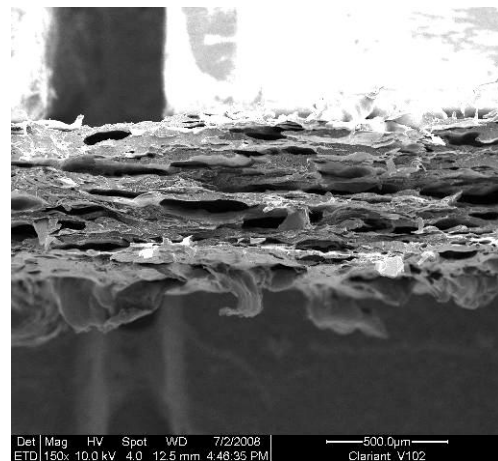


Abb. 4-202: 52 % Mowiflex TC 232 +
48 % BC 250 MO (+ 0,6 % PEX 5015),
Collin Extruder, mit statischem Mischer,
Dicke: 735 μm , Dichte: 0,548 g/cm^3

Durch die Verwendung des SMX kann eine deutlich homogenere Verteilung der Schaumzellen erreicht werden. Die Dichte liegt im Vergleich zu der Folie, die ohne SMX extrudiert wurde, um 13 % niedriger. Daher kann davon ausgegangen werden, dass eine deutlich bessere Durchmischung der wasserlöslichen und der wasserunlöslichen Komponente, hier EVOH (Mowiflex) und Polypropylen (BC 250 MO), erreicht wird.

Die stärkere Durchmischung wirkt sich jedoch auch auf den prozentualen Masseverlust der Folien nach dem Lösen im Wasserbad aus. So wird ein Masseverlust von 33 % für die in Abb. 4-203 gezeigte Schaumfolie ermittelt. Im Vergleich hierzu liegt der Masseverlust mit Verwendung des SMX bei 18 % (Abb. 4-204). Durch die feinere Durchmischung beider Komponenten wird demnach auch das Lösen des wasserlöslichen Anteils erschwert, weil dieser für das Wasser schwieriger zugänglich ist.

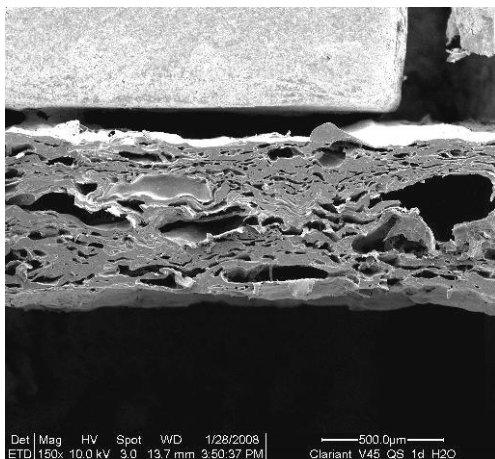


Abb. 4-203: 52 % Mowiflex TC 232 + 48 % BC 250 MO (+ 0,6 % PEX 5015), nach 1 Tag im Wasserbad, ohne statischen Mischer, Masseverlust 33 %

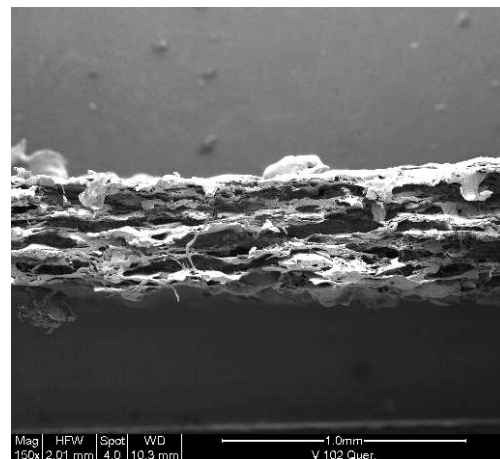


Abb. 4-204: 52 % Mowiflex TC 232 + 48 % BC 250 MO (+ 0,6 % PEX 5015), nach 1 Tag im Wasserbad, mit statischem Mischer, Masseverlust 18 %

Ein weiterer Ansatz für die Verbesserung der Durchmischung der unterschiedlichen Polymertypen war die Herstellung von Compounds aus wasserlöslichen und wasserunlöslichen Polymeren (Tab. 4-19). Diese Compounds wurden vor den jeweiligen Versuchsreihen von der Clariant Masterbatches GmbH (Ahrensburg) angefertigt. Anschließend wurden diese extrudiert beziehungsweise chemisch verschäumt. In Abb. 4-205 ist eine kompakte Folie aus 80 % EVOH und 20 % Polypropylen gezeigt, die durch manuelles Mischen hergestellt wurde. Im Vergleich dazu ist in Abb. 4-206 eine Folie mit der gleichen Rezeptur dargestellt, die zunächst als Compound angefertigt wurde und anschließend extrudiert wurde. Es wird deutlich, dass durch die Compoundierung eine homogenere Verteilung beider Komponenten erzeugt wird. Auch die Ober- und Unterseite dieser Folie sind ebener (Abb. 4-206).

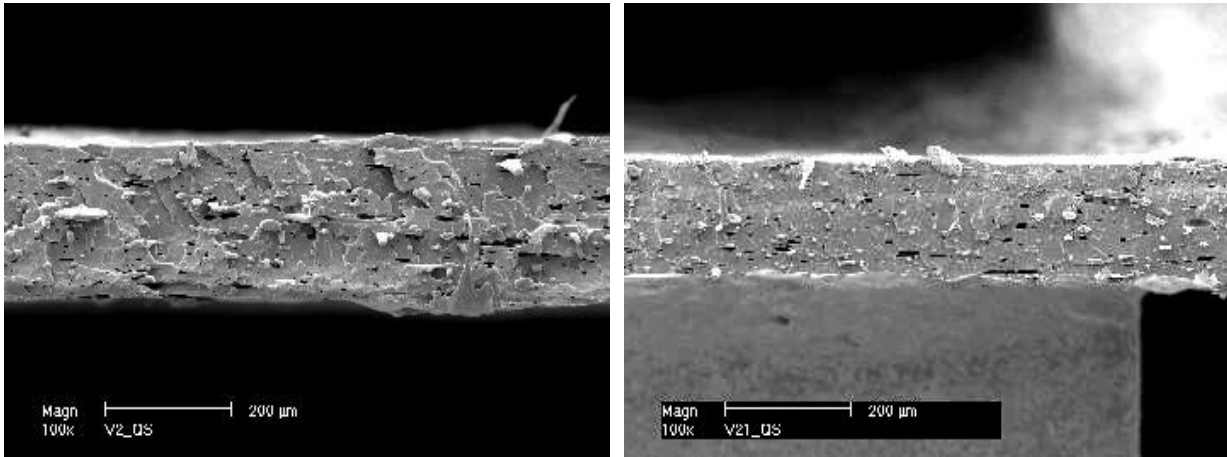


Abb. 4-205: 80 % Mowiflex TC 232 + 20 % HG 245
FB Collin-Extruder, Manuelles Mischen

Abb. 4-206: 80 % Mowiflex TC 232 + 20 % PP, Col-
lin Extruder, Compoundierung

Während der Verarbeitung der Compounds (Tab. 4-19) fiel auf, dass diese schwieriger im Vergleich zu den manuell hergestellten Mischungen der jeweiligen Polymere zu extrudieren waren. Hier kam es öfter zu Ablagerungen im Werkzeug. Denkbar ist, dass die Polymere, wie beispielsweise das Mowiflex, durch die vorherige Compoundierung bereits einer hohen thermischen Belastung ausgesetzt waren, so dass es zu Zersetzungserscheinungen während der anschließenden zweiten Extrusion kam. Weiterhin ist möglich, dass nicht alle Polymertypen (Tab. 4-17 und Tab. 4-18) für eine mehrmalige Verarbeitung ausgelegt sind. Bestimmte Eigenschaften könnten daher bei einem weiteren Verarbeitungsvorgang fehlen.

4.3.3 Zusammenfassung

Es ist möglich, poröse Strukturen durch das Verschäumen von Mischungen aus wasserlöslichen und wasserunlöslichen Polymeren und das anschließende Herauslösen des Platzhalters herzustellen. Art und Anteil der verwendeten Polymere und Treibmittel beeinflussen hierbei maßgebend die Schaumstruktur. Die Verwendung des Polypropylens BC 250 MO (Borealis, Wien) beziehungsweise des HG 245 FB/ HG 265 FB (Borealis, Wien) führt zu unterschiedlichen Schaumstrukturen, welches durch ihre unterschiedlichen Fließeigenschaften (siehe MFI in Tab. 4-18) und ihren damit verbundenen Einfluss auf die Viskosität der Polymerschmelze zurückgeführt werden kann. Die Schaumzellen kollabieren, wenn die Viskosität der Schmelze zu gering ist. Andererseits können sie nicht wachsen, wenn eine zu hohe Viskosität vorliegt. Auch das jeweilige Treibmittel (Tab. 4-20) hat Einfluss auf die Schaumstruktur, über dieses kann die Größe der Schaumzellen variiert werden. Ein zu hoher Anteil des Treibmittels (> 1,2 %) führt zum Kollabieren des Schaums. Diese Strukturen, die nach dem Lösen verbleiben, sind teilweise sehr instabil. Die Stabilität ist unter anderem abhängig von dem Anteil des eingebrachten und anschließend herausgelösten wasserlöslichen Polymers. Es konnten bis zu 80 % EVOH (Mowiflex TC 232, Kuraray, Frankfurt) mit 20 % Polypropylen (HG 245 FB, Borealis, Wien) chemisch geschäumt werden. Die verbleibende wasserunlösliche Struktur war jedoch sehr instabil. Bessere Ergebnisse konnten mit einem prozentualen Anteil von 52 %

Mowiflex erzielt werden. Die Compoundierung der jeweiligen polymere führte im Vergleich zu der manuellen Mischung zu einer besseren Durchmischung. Bei der anschließenden Verarbeitung der Compounds traten Probleme, wie beispielsweise Werkzeugablagerungen auf, die die Extrusion behinderten oder nicht ermöglichten. Daher wurde weiterhin die Verwendung eines Statischen Mixers für die Homogenisierung der Schmelze getestet. Unter Verwendung des statischen Mixers konnte zum einen eine homogenere Schaumstruktur erzielt werden. Andererseits nahm der prozentuale Masseverlust der Schaumfolie nach dem Lösen ab. Die wasserlöslichen Bereiche der Folie könnten folglich aufgrund der besseren Durchmischung weniger gut zugänglich für das Wasser sein. Hinsichtlich der zur Verfügung stehenden Polymertypen PP, PA, TPU wurde festgestellt, dass die Polypropylene, insbesondere das Blockcopolymer BC 250 MO, am besten verarbeiten ließen. Es ist möglich, dass die zusätzlich im Blockcopolymer enthaltenen Polymere dessen gute Verarbeitung ermöglichen. Für das PA und das TPU traten teilweise Einzugsprobleme und Mischungsprobleme auf, die aufgrund ihrer niedrigen Viskosität im geschmolzenen Zustand hervorgerufen werden könnten. Es war angedacht, dass eine bessere Durchmischung von wasserlöslicher und wasserunlöslicher Komponente erfolgt, umso ähnlicher sich deren MFI sind. Diese konnte im Fall des EVOHs (Mowiflex TC 232, MFI 39 g/ 10 min) und des Polyamids (Grilon F40NL) nicht bestätigt werden.

Auffällig ist, dass die nach dem Verfahren erzeugten porösen Strukturen schichtartig aufgebaut sind, welches durch die Strömung der unterschiedlichen Schmelzetypen während der Extrusion verursacht werden könnte, die schichtweise übereinander verlaufen könnte. Durch die Verwendung des statischen Schmelzemixers konnte die schichtartige Struktur verfeinert, jedoch nicht gänzlich unterbunden werden (siehe Abb. 4-203 und Abb. 4-204).

5 Diskussion und Ausblick

Es wurden Schaumfolien mit offenzelligen, mikrozellulären Strukturen durch das Verschäumen von Polypropylen mit physikalischen beziehungsweise chemischen Treibmitteln erzeugt, die filtrierende Eigenschaften besitzen.

Maßgebend für die Eigenschaften des resultierenden Schaumstoffs sind die Parameter, die für die Schaumherstellung im Extrusionsprozess vorgegeben werden. Diese sind unter anderen die Drehzahl der Schmelzepumpe, der Treibmittelanteil der Schmelze und die Geschwindigkeit, mit der die extrudierte Schaumfolie abgezogen wird. Die Parameter beeinflussen beispielsweise die Morphologie und die Offenzelligkeit der Schaumstoffe, welche für die Verwendung dieser als Filtermedium von Bedeutung sein können. Hinzu kommt, dass sich die Parameter untereinander beeinflussen, welches eine komplizierte Steuerung des Prozesses bedingt. Beispielsweise führt die Erhöhung des Treibmittelgehaltes zu einer Viskositätsniedrigung der Polymerschmelze [39, 42], welche wiederum eine Absenkung des Werkzeugdrucks ausmacht. Die Drehzahlerhöhung der Schmelzepumpe B führt zu dem Eintrag von Reibungswärme, der mit einer Erhöhung der Schmelztemperatur einhergeht. Zudem verursacht die Erhöhung der Pumpendrehzahl einen Anstieg des Schmelzdrucks. Aufgrund dieser Verknüpfungen ist es schwierig, den Einfluss einzelner Parameter auf die Schaumeigenschaften zu untersuchen. Hilfreich könnte eine Prozessuntersuchung nach einer Methodik sein, die die Verknüpfung einzelner Parameter berücksichtigt, wie beispielsweise die Taguchi-Shainin-Methodik [90].

Weiterhin sind die Eigenschaften der für die Extrusion verwendeten Polymere und Nukleierungsmittel für die Homogenität und die Offenzelligkeit der Schaumstoffe von Bedeutung. Durch die Verwendung von Zusatzpolymeren, die einen niedrigen MFI aufweisen, konnte die Dehnfähigkeit der Schmelze im Extrusionsprozess und teilweise die Offenzelligkeit der Schaumstoffe erhöht werden (Kapitel 4.1.3). Die Untersuchung des Einflusses von weiteren Polymereigenschaften (verzweigte/ lineare Struktur, Kristallinität) auf die Eigenschaften des Schaumstoffs könnte hier ein weiter führender Themenpunkt sein. Es wurde festgestellt, dass die verwendeten Nukleierungsmittel zu sehr unterschiedlichen Schaumstrukturen führten (Kapitel 4.1.4). Interessant könnten daher weitere Versuche mit Nukleierungsmitteln sein, die ebenfalls geringe Partikelgrößen aufweisen (z.B. Bariumsulfat-, Kreide-, Siliziumdioxidpartikel), um den Einfluss dieser auf die Schaumzellgröße genauer zu untersuchen.

Die Schaumfolien weisen aufgrund ihres Herstellungsprozesses (Kapitel 3.2) eine geschlossene Ober- und Unterseite auf, die in einem Folgeschritt (Kapitel 4.1.5) entfernt werden muss, um die geschäumte Struktur für die zu filtrierende Medien zugänglich zu machen. Im Labormaßstab wurden die Oberflächenschichten unter Verwendung von Klebeband entfernt, um die Durchführung von Charakterisierungsmethoden (Luft- und Wasserdurchfluss, Offenzelligkeit) zu ermöglichen. Es soll angemerkt werden, dass diese Oberflächenbehandlung Einfluss auf die Ergebnisse der Charakterisierungsmethoden haben könnte. Zudem könnte die Übertra-

gung der mit dem Klebeband durchgeführten Methode in den Produktionsmaßstab kompliziert und kostenaufwendig sein, so dass eine weitere Methode notwendig ist. Eine alternative Methode stellt die Flammbehandlung dar. Mit dieser können, je nach eingestellten Parametern, Öffnungen an den Oberflächen der Schaumfolien erzielt werden. Weitere Versuche wären für die Ermittlung der optimalen Beflammungsparameter notwendig, bei denen eine ausreichende Öffnung der Schaumfolien erreicht wird ohne diese zu beschädigen.

Eine nach den Oberflächenbehandlungen durchgeführte Standzeitmessung konnte bestätigen, dass die erzeugten offenzelligen, mikrozellulären Schaumstrukturen filtrierende Eigenschaften besitzen (Kapitel 4.1.5.2). Diese sind bisher relativ gering gegenüber gebräuchlichen Filtermaterialien, wie z.B. Vliesstoffe. Eine verbesserte Filtrationsleistung könnten Schaumstoffe erbringen, die noch kleinere Zellgrößen und eine homogenere Schaumstruktur als die bisher erzeugten Schaumstoffe besitzen. Dieses könnte beispielsweise durch das Erzeugen eines größeren Druckabfalls am Werkzeugaustritt erzeugt werden. Allerdings ist hierbei zu beachten, dass mit diesem auch die Schererwärmung der Gas-Polymer-Schmelze zunehmen könnte, so dass die Stabilisierung des Schaumstoffs schwierig sein könnte.

In Kapitel 4.2 wird die Entwicklung von Charakterisierungsmethoden für Schaumstoffe vorgestellt. Die Messung des Sorptionsverhaltens am Tensiometer (Kapitel 4.2.1) ermöglicht das Erfassen von Schaumeigenschaften ohne eine vorherige Oberflächenbehandlung der geschäumten Folien. Mit der Charakterisierungsmethode kann das Aufnahmevermögen von Schaumstoffen für Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Zeit gemessen werden. Um exaktere Aussagen über die Modellierung dieses Vorgangs zu erhalten, sollten zusätzliche Tests mit Materialien erfolgen, deren Struktur eindeutig definiert ist. Denkbar wäre, dass die Messung des Sorptionsverhaltens einzelner Teflon-Kapillaren, wie sie für die HPLC verwendet werden, zu ergänzenden Erkenntnissen führt.

Mit dem in Kapitel 4.2.2 vorgestellten Bildverarbeitungsprogramm kann die Anzahl und die Form der Schaumzellen gemessen werden. Problematisch ist einerseits die Anfertigung der REM-Bilder. Diese sollten für die Auswertung eine möglichst gerade Schnittfläche besitzen und einen hohen Kontrast hinsichtlich des geschäumten und ungeschäumten Materials aufweisen. Untersuchungen zu der Erstellung und Bearbeitung von REM-Bildern, die von Schaumstoffen angefertigt werden, könnten daher hilfreich sein.

Weiterhin ist es möglich, poröse Strukturen durch das Verschäumen von Mischungen aus wasserlöslichen und wasserunlöslichen Polymeren mit chemischen Treibmitteln und dem anschließenden Herauslösen der wasserlöslichen Komponente (Platzhalter-Prinzip, siehe Abschnitt 4.3) zu erzeugen. Die so erzeugten porösen Strukturen wiesen eine schichtartige, zum Teil instabile Beschaffenheit auf. Eine Verbesserung der Stabilität könnte möglicherweise durch das Vernetzen der wasserunlöslichen Komponente in einem Folgeschritt erreicht werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch die Schaumextrusion und einen anschließenden Weiterbehandlungsschritt offenzellige, poröse Schaumfolien hergestellt werden können, welche geringe filtrierende Eigenschaften besitzen. Das Herstellungsverfahren kann ohne die Verwendung von organischen Lösemitteln, basierend auf dem Werkstoff Polypropylen, durchgeführt werden. Nach dem Entfernen der oberen, geschlossenen Hautschicht der Schaumfolien sind diese für Luft beziehungsweise Flüssigkeiten durchgängig, welches anhand der entsprechenden Messungen bestätigt werden kann. Allerdings wird bei dem Vergleich der Standzeitmessung der Schaumstoffe mit Standardfiltern der Sartorius Stedim Biotech GmbH deutlich, dass die Zellstruktur der Schaumstoffe bisher relativ grob ist. Für die Anwendung der Schaumstoffe als Filter müssten diese weitere Entwicklungsstufen durchlaufen. Es müsste eine feinere und homogenere Schaumstruktur erzeugt werden.

Eine abschließende Beurteilung der Produktionskosten und – geschwindigkeiten kann noch nicht erfolgen. Denn es sind weitere Untersuchungen bezüglich der verwendeten Ausgangsmaterialien, des Extrusionsprozesses und der Oberflächenbehandlung der Schaumstoffe notwendig, um diesen als Filtermaterial verwenden zu können.

Alternativ könnten andere Anwendungsgebiete eines solchen Schaumstoffs überprüft werden. Gegenstand der aktuellen Forschung ist beispielsweise die Verwendung extrudierter, mikrozellulärer Schäume als strukturelles Gerüst für die Zell- oder Gewebezüchtung [91-93].

6 Anhang

6 A-1: Standardeinstellungen und -werte der verwendeten Extrusionsanlagen

Tab. 6-1: Beispielprotokoll für die Standardeinstellungen und –Werte der Extrusionsanlage zum Physikalischen Schäumen von Polymeren mit Kohlenstoffdioxid

Parameter	Einheit	Standardeinstellung
Temperatur		
Extruder Zone 1	°C	170
Extruder Zone 2	°C	190
Extruder Zone 3	°C	220
Extruder Zone 4	°C	220
Extruder Zone 5	°C	220
Extruder Zone 6	°C	220
Adapter Zone 7	°C	180
Kühlverlängerung Zone 8	°C	180
Adapter Zone 9	°C	180
Schmelzepumpe A	°C	180
Heizelement 1	°C	180
Öltemperierung Wendelmischer	°C	176
Heizelement 2	°C	175
Schmelzepumpe B	°C	168
SMX Eingang	°C	172
SMX Gehäuse	°C	165
SMX Ausgang	°C	162
Polymerschmelze	°C	172
Kühldorn	°C	30

Parameter	Einheit	Standardeinstellung
Druck		
Vordruck CO ₂ Injektion	bar	0,280
Einspritzdruck CO ₂ Injektion	bar	0,180
Schmelzepumpe A, Eingang	bar	170
Schmelzepumpe A, Ausgang	bar	384
Schmelzepumpe B, Eingang	bar	300
Schmelzepumpe B, Ausgang	bar	204
Antrieb		
Stromstärke Extruder	A	90
Drehzahl Extruder	1/min	10
Drehzahl Pumpe A	1/min	12
Drehzahl Pumpe B	1/min	10,5
Geschwindigkeit Abzug	m/min	5
Weitere		
Durchmesser Kühldorn	mm	70
Massedurchsatz Schmelze	kg/h	8
CO ₂ Massestrom	g/h	250
Rezeptur		
Anteil lineares PP (PPC 3660*)	%	80
Anteil verzweigtes PP (PF 814*)	%	20
Anteil Treibmittel CO ₂	%	3
Anteil Nukleierungsmittel	%	2
Talkum*		

*Polymere und Treibmittel: siehe Material und Methoden

Tab. 6-2: Beispielprotokoll für die Standardeinstellungen und -Werte der Extrusionsanlage zum Schäumen von Polymeren mit Chemischen Treibmitteln am Brabender-Laborextruder

Parameter	Einheit	Standardeinstellung
Temperatur		
Extruder Zone 1	°C	165
Extruder Zone 2	°C	170
Extruder Zone 3	°C	180
Extruder Zone 4	°C	170
Polymerschmelze	°C	165
Druck		
Werkzeugdruck	bar	6,3
Antrieb		
Stromstärke Extruder	A	11,6
Drehzahl Extruder	1/min	120
Rezeptur		
Anteil wasserunlösliches Polymer (BC 250 MO*)	%	40
Anteil wasserlösliches Polymer (Mowiflex*)	%	60
Anteil chemisches Treibmittel (PEX 5015*)	%	+ 1.5

*Polymere und Treibmittel: siehe Material und Methoden

Tab. 6-3: Beispielprotokoll für die Standardeinstellungen und -Werte der Extrusionsanlage zum Schäumen von Polymeren mit Chemischen Treibmitteln am Collin-Laborextruder

Parameter	Einheit	Standardeinstellung
Temperatur		
Extruder Zone 1	°C	170
Extruder Zone 2	°C	175
Extruder Zone 3	°C	180
Extruder Zone 4	°C	185
Adapter	°C	190
Werkzeugdüse, Links	°C	200
Werkzeugdüse, Mitte	°C	190
Werkzeugdüse, Rechts	°C	200
Schmelzesensor 1	°C	191
Schmelzesensor 2	°C	187
Druck		
Werkzeugdruck	bar	59
Antrieb		
Stromstärke Extruder	A	4,6
Drehzahl Extruder	1/min	120
Rezeptur		
Anteil wasserunlösliches Polymer (BC 250 MO*)	%	40
Anteil wasserlösliches Polymer (Mowiflex*)	%	60
Anteil chemisches Treibmittel (PEX 5015*)	%	+ 1,5

*Polymere und Treibmittel: siehe Material und Methoden

6 A-2: Berechnungsgrundlage Porosität

Die Porosität ε wird auch als Hohlraumvolumenfraktion bezeichnet. Sie umfasst den Volumenanteil einer Membran, der nicht vom Membranwerkstoff ausgefüllt ist. Ist V_{ges} das Gesamtvolumen einer Membran entsprechend ihrer Begrenzungsflächen und V_{fluid} das Volumen aller Hohlräume innerhalb der Membran, welche von einem Fluid ausgefüllt sind, so gilt kann die Porosität ε mit der folgenden Gleichung beschrieben werden:

$$\varepsilon = \frac{V_{fluid}}{V_{ges}} \quad \text{Gleichung 6-1}$$

Die mittlere Dichte ρ_m einer Membran, die aus einem einheitlichen Werkstoff mit der Dichte ρ_p aufgebaut ist und deren Porensystem durch einen Fluid mit der Dichte ρ_f ausgefüllt ist, berechnet sich nach:

$$\rho_m = \frac{m_{ges}}{V_{ges}} = \rho_p(1 - \varepsilon) + \rho_f \varepsilon \quad \text{Gleichung 6-2}$$

Im Fall einer trocknen Membran ist das Porensystem mit Luft gefüllt, deren Masse im Vergleich zur Feststoffmasse vernachlässigbar ist. Die Porosität kann somit vereinfacht ausgedrückt werden durch:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_p} \quad \text{Gleichung 6-3}$$

und

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_{ges} / V_{ges}}{\rho_p} \quad \text{Gleichung 6-4}$$

6 A-3: Stichpunktartige Vorgehensweise für die Auswertung von REM-Bildern mit dem Bildverarbeitungsprogramm SCN-Image (Scion Corporation, Maryland, USA)

- 1- das Programm SCN Image öffnen
- 2- ein Bild öffnen: *File- Open*, eine Datei auswählen
- 3- den Teil des Bildes inklusive Maßbalken auswählen, der ausgewertet werden soll:
Tools- punktiertes Rechteck auswählen
- 4- *File- Duplicate Selection*
- 5- *Tools- Strich mit zwei Punkten* auswählen
(Maßbalken an beiden Seiten markieren)
- 6- *Analyse- Set Scale* (Angabe der Pixel notieren)
- 7- Fenster mit Maßbalken schließen
- 8- den Teil des Bildes, ohne Maßbalken, so groß wie möglich auswählen
Tools- punktiertes Rechteck auswählen
- 9- *File- Duplicate Selection*
- 10- *Analyse- Reset*
- 11- *Analyse Options: Area, Include Interior Holes, Max Measurements: 8000*
Field – Width: 9, Digits Right of Decimal Point: 2
- 12- *Analyse- Set Scale* (Units, known Distance, Measured Distance – Pixels) eingeben,
(Pixels wurden unter Punkt 6 ermittelt)
- 13- *Analyse- Measure* (ganze Fläche): im Infofenster erscheint unter Area
eine Zahl in μm^2 (Wert notieren)
- 14- *Options- Threshold*
- 15- *Process- Rank Filter: Media Iterations 1*
- 16- *Edit- Invert* (Stege überprüfen), *Tools- Pinsel, white* auswählen (Stege korrigieren)
- 17- *Analyse- Analyse Particles: Min Particles Size 1, Max Particles Size 999999*
Include Interior
- 18- *Analyse- Show Results*
- 19- *Edit- Copy Measurements.*

6 A-4: Bildverarbeitung – Membrane Evaluation- SD-Parameter

(Institut für Technische Chemie, Leibniz Universität Hannover, Deutschland)

- Eingabe ist ein Bild mit 0 an den Stellen, an denen sich keine Objekte/ Schaumzellen befinden (Hintergrund/ ungeschäumtes Material),
- ansonsten x wobei x die Objektnummer ist
- ANFANG
- Veränderung im Bild = 0
- für jeden Hintergrund-Pixel im Bild gelte:
- n = Anzahl der Objekt-Nachbarpixel
- WENN (n >= SD-Parameter)
- UND (Pixel im OriginalBild dunkel genug (= kein Steg))
- UND (in der Umgebung dieses Pixel ist GENAU EIN Objekt,
d.h. die Nachbarschaft ist EINDEUTIG)
- DANN: Hintergrund-Pixel wird zu einem Objektpixel des Objekts, wenn diese aneinander grenzen
- ANSONSTEN: keine Veränderung
- Ende "Für jeden Hintergrund-Pixel" hat eine Veränderung stattgefunden: Gehe zu
- ANFANG
- ENDE

6 A-5: Berechnungsgrundlage Fehlerquadratsumme

Gegeben sei die Funktion $f(x_i)$ mit den Wertepaaren (x_i, y_i) . Die Summe der Quadrate der Abweichungen $f(x_i)-y_i$ berechnet sich zu:

$$F = \sum_{i=1}^n (f(x_i) - y_i)^2$$

Gleichung 6-5

F: Fehlerquadratsumme

n: Gesamtanzahl der Werte

i: Laufindex des jeweiligen Wertes

6 A-6: Bildverarbeitung – Variation der Membrane Evaluation Programmparameter

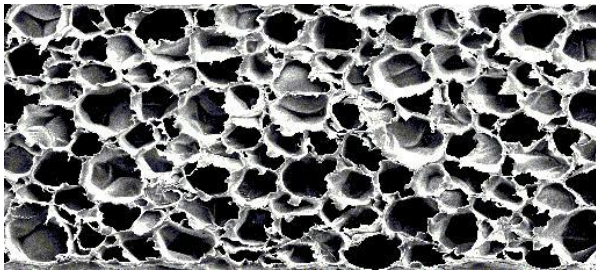


Abb. 6-1: Original REM-Bild

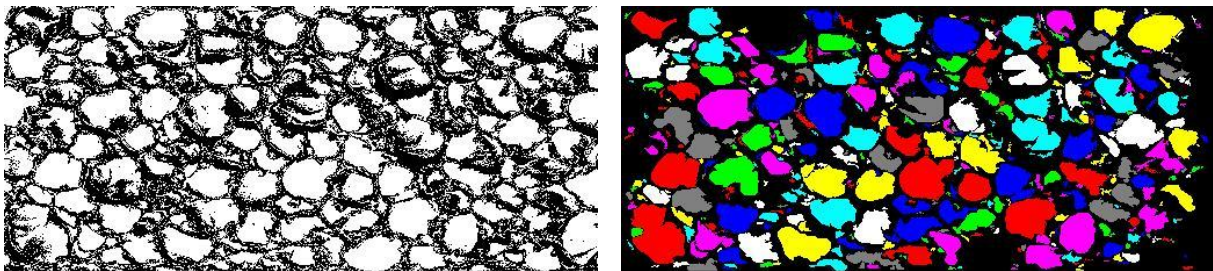


Abb. 6-2: Auswertung des Original REM-Bilds mit Membrane Evaluation mit den folgenden
Einstellungen: Threshold 85, SD Parameter 4, Object Elimination TH 191, Object Size Limit 25

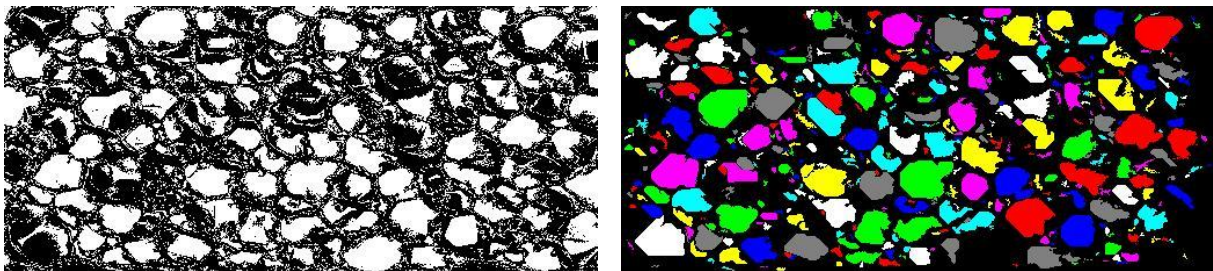


Abb. 6-3: Variation des Parameters Threshold auf 35 (TH 35)

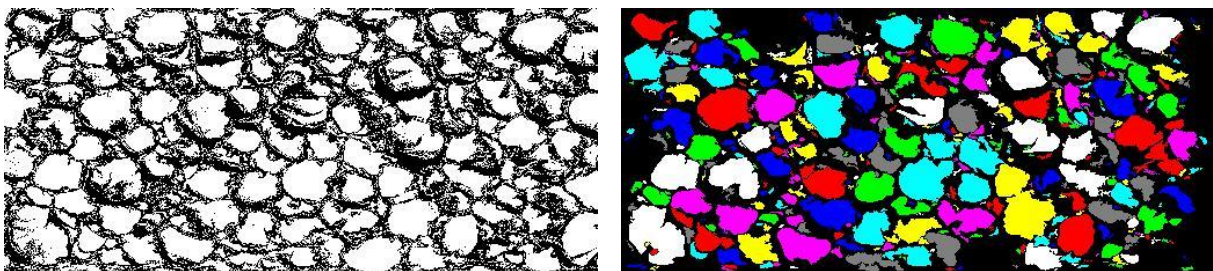


Abb. 6-4: Variation des Parameters Threshold auf 135 (TH 135)

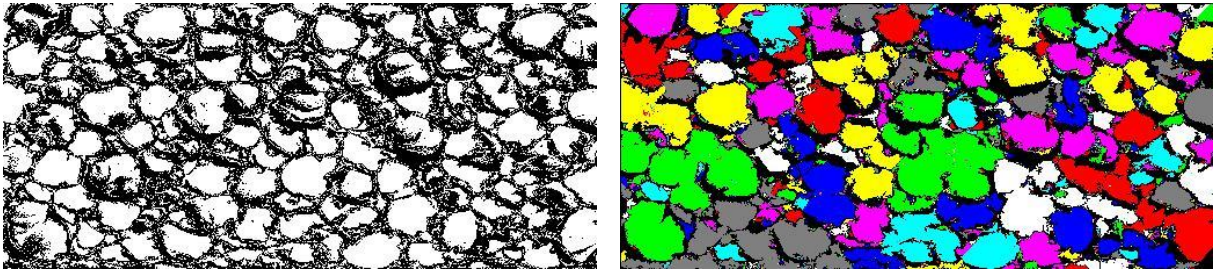


Abb. 6-5: Variation des SD-Parameters auf 1 (SD 1)

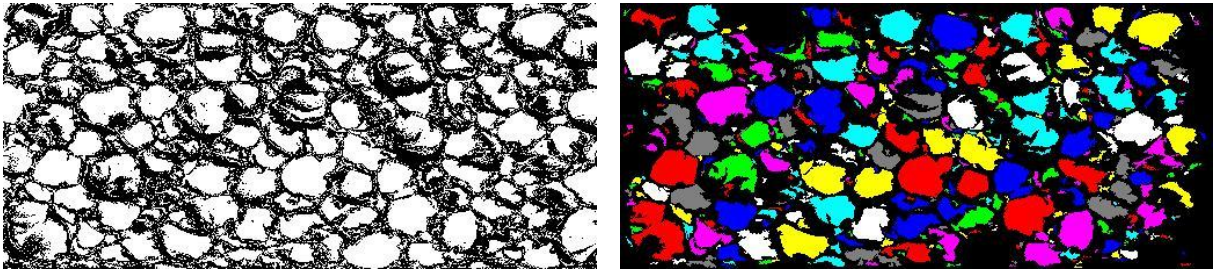


Abb. 6-6: Variation des SD-Parameters auf 8 (SD 8)

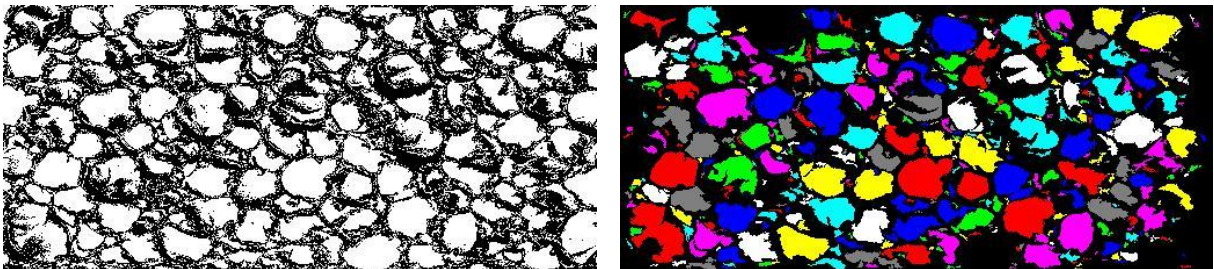


Abb. 6-7: Variation des Parameters Object Elimination Threshold auf 127 (OET 127)

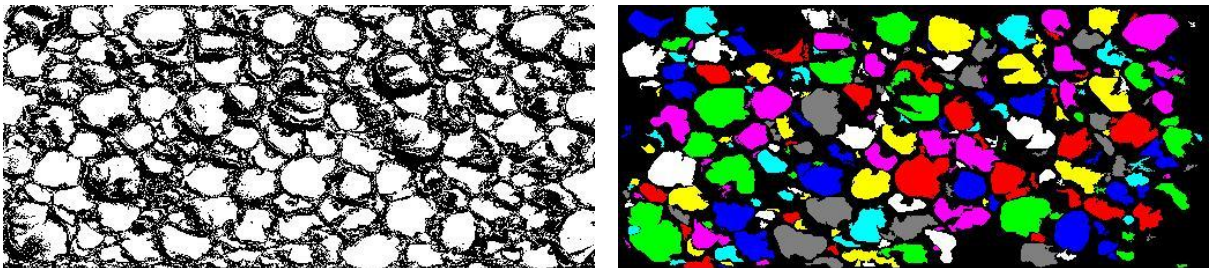


Abb. 6-8: Variation des Parameters Object Size Limit auf 50 (OSL 50)

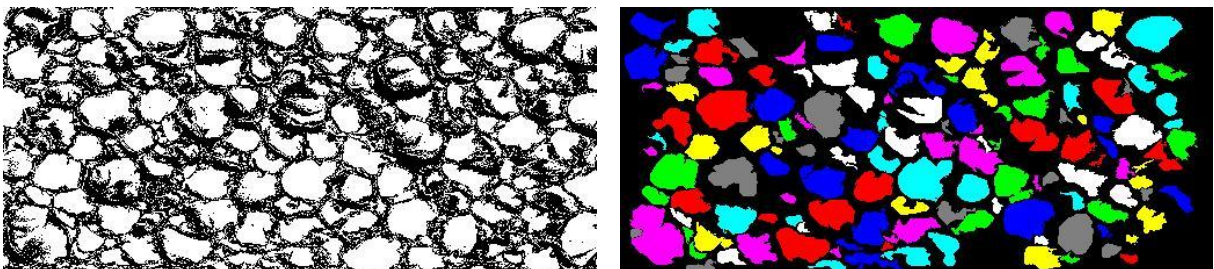


Abb. 6-9: Variation des Parameters Object Size Limit auf 150 (OSL 150)

7 Literatur

1. Klötzer, R.; Fatherazi, S.; Scheper, T.; Schimrosczyk, U., 2007. Neuartige poröse Membranen durch Schaumextrusion. Bundesministerium für Bildung und Forschung, Bonn; Sartorius Stedim Biotech GmbH, Göttingen. BMBF Abschlussbericht.
2. Mulder, M., 1996. Basic Principles of Membrane Technology. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 71 ff.
3. Huang, Q.; Seibig, B.; Paul, D., 2000. Melt extruded open-cell microcellular foams for membrane separation: Processing and cell morphology relationship. *Journal of Cellular Plastics* 36, 112 ff.
4. Huang, Q., 2000. Lösemittelfreie Herstellung von porösen polymeren Membranen durch Schaumextrusion. Institut für Chemie GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH Dissertation.
5. Lee, P.; Wang, J.; Park, C., 2006. Extruded open-cell foams using two semicrystalline polymers with different crystallization temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, 175-181.
6. Kaiser, W., 2006. Kunststoffchemie für Ingenieure. München, Carl Hanser Verlag.
7. Kim, D.; Hrma, P., 1991. Foaming in Glass Melts Produced by Sodium-Sulfate Decomposition under Isothermal Conditions. *Journal of the American Ceramic Society* 74, 551-555.
8. Nor, M.; Hong, L.; Ahmad, Z.; Akil, H., 2008. Preparation and characterization of ceramic foam produced via polymeric foam replication method. *Journal of Materials Processing Technology* 207, 235-239.
9. Kadar, C.; Chmelik, F.; Rajkovits, Z.; Lendvai, J., 2004. Acoustic emission measurements on metal foams. *Journal of Alloys and Compounds* 378, 145-150.
10. Klempner, D.; Frisch, C., 1991. Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology. München, Carl Hanser Verlag.
11. Lee, J.; Park, C.; Kim, S., 2007. Reducing material costs with microcellular/fine-celled foaming. *Journal of Cellular Plastics* 43, 297-312.
12. Francis, T.; Sandler, J.; Lopes, P.; Wassner, E., 2008. Foams of non-traditional polymers for new applications. *Blowing Agents and Foaming Processes*, Berlin.
13. Eaves, D., 2004. Handbook of Polymer Foams. Shawbury, Rapra Technology Limited.
14. Piesche, M.; Nonnenmacher, S.; Schütz, S., 2008. Modelluntersuchungen zur Restentgasung von Kunststoffschmelzen mit gasförmigen Schleppmitteln in einem statischen Entgasungsapparat - 1. Teil: Modellierung des Wachstums eines geschlossenzelligen Polymerschaums. *Chemie Ingenieur Technik* 80, 659-675.
15. Feng, J.; Bertelo, C., 2004. Prediction of bubble growth and size distribution in polymer foaming based on a new heterogeneous nucleation model. *Journal of Rheology* 48, 439-462.
16. Klempner, D.; Sendjarevic, V., 2004. Handbook of polymeric foams and foam technology. München, Carl Hanser Verlag.
17. Liebehenschel, L., 2006. Chemische Treibmittel - Eine Einführung in das Schäumen von Polymeren. *Kunststoffschäume - Neues aus Spritzgießen und Extrusion*, Aachen, 1-14.
18. Schumacher, H., 2006. Grundlagen des physikalischen Schäumens. *Kunststoffschäume - Neues aus Spritzgießen und Extrusion*, Aachen, 1-21.
19. Tsivintzelis, I.; Angelopoulou, A.; Panayiotou, C., 2007. Foaming of polymers with supercritical CO₂: An experimental and theoretical study. *Polymer* 48, 5928-5939.
20. Rodeheaver, B.; Colton, J., 2001. Open-celled microcellular thermoplastic foam. *Polymer Engineering and Science* 41, 380-400.

21. Lorenz, J., 2003. Extrusion mikrozellulärer Schäume. Thermoplastische Schaumstoffe – Verarbeitungstechnik und Prozessanalyse, Aachen, 1-12.
22. Harikrishnan, G.; Patro, T.; Khakhar, D., 2006. Polyurethane foam-clay nanocomposites: Nanoclays as cell openers. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, 7126-7134.
23. Huang, H.; Wang, J., 2007. Improving polypropylene microcellular foaming through blending and the addition of nano-calcium carbonate. *Journal of Applied Polymer Science* 106, 505-513.
24. Baldwin, D.; Park, C.; Suh, N., 1996. An extrusion system for the processing of microcellular polymer sheets: Shaping and cell growth control. *Polymer Engineering & Science* 36, 1425-1435.
25. Lee, P.; Li, G.; Lee, J.; Park, C., 2007. Improvement of cell opening by maintaining a high temperature difference in the surface and core of a foam extrudate. *Journal of Cellular Plastics* 43, 431-444.
26. Leung, S.; Wong, A.; Park, C.; Zong, J., 2008. Ideal surface geometries of nucleating agents to enhance cell nucleation in polymeric foaming processes. *Journal of Applied Polymer Science* 108, 3997-4003.
27. Schumacher, H., 2006. Schaumstrukturen durch Wahl des Nukleierungsmittels gezielt beeinflusst, Aachen
28. Manninen, A.; Naguib, H.; Nawaby, A.; Liao, X. et al., 2005. The effect of clay content on PMMA-clay nanocomposite foams. *Cellular Polymers* 24, 49-70.
29. Yang, H.; Chang, D., 1984. The Effect of the Type of Nucleating-Agent on the Foam Extrusion Characteristics. *Plastics Engineering* 40, 34-34.
30. Stadlbauer, M., 2004. Polypropylen Schaum. Thermoplastische Schaumstoffe - Verarbeitungstechnik und Möglichkeiten der Prozessanalyse, Aachen, 1-13.
31. Gotsis, A.; Zeevenhoven, B.; Hogt, A., 2004. The effect of long chain branching on the processability of polypropylene in thermoforming. *Polymer Engineering and Science* 44, 973-982.
32. Lee, S., 1994. More Experiments on Thermoplastic Foam Nucleation. *Journal of Cellular Plastics* 30, 444-453.
33. Muratani, K.; Shimbo, M.; Miyano, Y., 2005. Correlation of decompression time and foaming temperature on the cell density of foamed polystyrene. *Cellular Polymers* 24, 15-27.
34. Schumacher, H., 2006. Einfluss der Rezeptur auf die Struktur extrudierter Schäume. *Kunststoffschäume - Neues aus Spritzgießen und Extrusion*, 1-13.
35. Sedlacek, T.; Zatloukal, M.; Filip, P.; Boldizar, A. et al., 2004. On the effect of pressure on the shear and elongational viscosities of polymer melts. *Polymer Engineering and Science* 44, 1328-1337.
36. Spitael, P.; Macosko, C., 2004. Strain hardening in polypropylenes and its role in extrusion foaming. *Polymer Engineering and Science* 44, 2090-2100.
37. Wong, A.; Leung, S.; Li, G.; Park, C., 2007. Role of processing temperature in polystyrene and polycarbonate foaming with carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 7107-7116.
38. Manninen, A.; Naguib, H.; Nawaby, A.; Day, M., 2005. CO₂ sorption and diffusion in polymethyl methacrylate-clay nanocomposites. *Polymer Engineering and Science* 45, 904-914.
39. Li, G.; Li, H.; Wang, J.; Park, C., 2006. Investigating the Solubility of CO₂ in Polypropylene Using Various EOS Models. *Journal of Cellular Polymers* 25, 237-248.
40. Fatherazi, S., 2001. Entwicklung eines Zellöffnungsverfahrens bei der Extrusion mikrozellulärer Schäume. Institut für Kunststoffverarbeitung RWTH Aachen Diplomarbeit.

41. Huang, Q.; Seibig, B.; Paul, D., 1999. Polycarbonate hollow fiber membranes by melt extrusion. *Journal of Membrane Science* 161, 287-291.
42. Heinz, R., 2002. Prozessoptimierung bei der Extrusion thermoplastischer Schäume mit CO₂ als Treibmittel. Institut für Kunststoffverarbeitung RWTH Aachen Dissertation.
43. Lee, P.; Naguib, H.; Park, C.; Wang, J., 2005. Increase of open-cell content by plasticizing soft regions with secondary blowing agent. *Polymer Engineering and Science* 45, 1445-1451.
44. Sahagún, C.; González Núñez, R.; Rodrigue, D., 2007. Effects of postextrusion conditions on the morphology of foamed high-density polyethylene/polypropylene blends. *Journal of Applied Polymer Science* 106, 1215-1227.
45. Wang, J.; Park, C., 2008. Pressure profile in annular die using PP/CO₂ solution viscosity. *Cellular Polymers* 27, 147-164.
46. Naguib, H.; Park, C.; Reichelt, N., 2004. Fundamental foaming mechanisms governing the volume expansion of extruded polypropylene foams. *Journal of Applied Polymer Science* 91, 2661-2668.
47. Li, G.; Wang, J.; Park, C.; Simha, R., 2007. Measurement of gas solubility in linear/branched PP melts. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 45, 2497-2508.
48. Han, X., 2003. Continuous Production of Microcellular Foams. Chemical Engineering Ohio State University Dissertation.
49. Xu, Z.; Xue, P.; Zhu, F.; He, J., 2005. Effects of formulations and processing parameters on foam morphologies in the direct extrusion foaming of polypropylene using a single-screw extruder. *Journal of Cellular Plastics* 41, 169-185.
50. Lee, S., 1993. Shear effects on thermoplastic foam nucleation. *Polymer Engineering & Science* 33, 418-422.
51. Park, C.; Baldwin, D.; Suh, N., 1995. Effect of the Pressure Drip Rate on Cell Nucleation in Continuous Processing of Microcellular Polymers. *Polymer Engineering and Science* 35, 432-440.
52. Pötschke, P.; Krause, B.; Stange, J.; Munstedt, H., 2007. Elongational Viscosity and Foaming Behavior of PP Modified by Electron Irradiation or Nanotube Addition. *Macromolecular Symposia* 254, 400-408.
53. Oberbach, K.; Baur, E.; Brinkmann, S.; Schmachtenberg, E., 2004. Saechtling Kunststoff Taschenbuch. München, Carl Hanser Verlag.
54. Deutsches Institut für Normung e.V., 2006. DIN EN ISO 845: Schaumstoffe aus Kautschuk und Kunststoffen - Bestimmung der Rohdichte.
55. ASTM International, 1997. ASTM D 3567: Determining Dimensions of Reinforced Thermosetting Resin Pipe and Fittings.
56. Tondorf, A., 2006. Methoden zur Analyse von Schaumstrukturen mittels digitaler Bildverarbeitung. *Kunststoffschäume – Neues aus Spritzgießen und Extrusion*, Aachen, 1-12.
57. Peters, R., 2001. Einsatz digitaler Bildverarbeitung zur Schaumstrukturerkennung. *Thermoplastische Schäume – Innovative und praxisgerechte Verarbeitungsverfahren*, Aachen, 1-12.
58. Deutsches Institut für Normung e.V., 2002. DIN-ISO 4590: Bestimmung des Volumenanteils offener und geschlossener Zellen.
59. Deutsches Institut für Normung e.V., 2005. DIN EN ISO 29053: Bestimmung des Strömungswiderstandes.
60. Deutsches Institut für Normung e.V., 2008. DIN 53122-1,2: Prüfung von Kunststoff-Folien - Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit.
61. Deutsches Institut für Normung e.V., 2001. DIN ISO 2896: Rigid cellular plastics - Determination of water absorption.

62. Huang, Q.; Paul, D.; Seibig, B., 2002. Advances in solvent-free manufacturing of polymer membranes. *Desalination* 144, 1-3.
63. Lendlein, A.; Klein, F.; Weigel, T.; Marx, U., 2005. Kontinuierliche Herstellung mikroporöser Membranstrukturen durch Schaumextrusion mit superkritischen Kohlendioxid. DEHEMA-Arbeitsausschuss "Membrantechnik", Frankfurt/Main
64. Fatherazi, S.; Pflanz, K.; Petersen, R., 2006. WO 2006/105927 A1: Method for Opening the Film Layer of Plastic Foam Strip.
65. Klötzer, R., 1999. EP 1 051 236 B1: Expanded Porous Thermoplastic Polymer Membranes and Method and Device for the Production Thereof.
66. Kono, K.; Takita, K., 1996. EP 0 754 488 A1: Method of producing microporous thermoplastic resin membrane.
67. Lee, S., 2000. *Foam Extrusion - Principles and Practice*. London, CRC Press.
68. Deutsches Institut für Normung e.V., 2005. DIN ISO 1133: Kunststoffe - Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR).
69. Deutsches Institut für Normung e.V., 2008. DIN EN ISO 1628: Kunststoffe - Bestimmung der Viskosität von Polymeren in verdünnter Lösung durch ein Kapillarviskosimeter.
70. Wiberg, N.; Hollemann, F., 1995. *Hollemann - Wiberg, Lehrbuch der Anorganische Chemie*. Berlin, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 859 ff.
71. Internet, (2008). "Fluent News." Retrieved, from <http://www.fluent.com/about/news/newsletters/01v10i1/a14.htm>.
72. Menges, G., 1990. *Werkstoffkunde Kunststoffe*. München, Carl Hanser Verlag.
73. Bledzki, A.; Faruk, O., 2005. Effects of the chemical foaming agents, injection parameters, and melt-flow index on the microstructure and mechanical properties of microcellular injection-molded wood-fiber/polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science* 97, 1090-1096.
74. Wiberg, N.; Hollemann, F., 1995. *Hollemann - Wiberg, Lehrbuch der Anorganische Chemie*. Berlin, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 936 ff.
75. Martinovic, S.; Vlahovic, M.; Boljanac, T.; Pavlovic, L., 2006. Preparation of filter aids based on diatomites. *International Journal of Mineral Processing* 80, 255-260.
76. Fang, H.; Shi, X.; Zhang, T., 2006. Effect of activated carbon on fouling of activated sludge filtration. *Desalination* 189, 193-199.
77. Harikrishnan, G.; Patro, T.; Khakhar, D., 2006. Polyurethane Foam-Clay Nanocomposites: Nanoclays as Cell Openers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 7126-7134.
78. Xu, Z.; Park, H.; Kim, H.; Seo, K., 2008. Effects of Modified MMT on Mechanical Properties of EVA/MMT Nanocomposites and Their Foams. *Macromolecular Symposia* 264, 18-25.
79. Cabeda, L.; Gimenez, E.; Lagaron, J.; Gavara, R. et al., 2004. Development of EVOH-kaolinite nanocomposites. *Polymer* 45, 5233-5238.
80. Huang, J.; Zhu, Z.; Yin, J.; Qian, X. et al., 2001. Poly(etherimide)/montmorillonite nanocomposites prepared by melt intercalation: morphology, solvent resistance properties and thermal properties. *Polymer* 42, 873-877.
81. Pijpers, A.; Meier, R., 2001. Adhesion behaviour of polypropylenes after flame treatment determined by XPS(ESCA) spectral analysis. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 121, 299-313.
82. Bruch, L.; Cole, M.; Zaremba, E., 2007. *Physical Adsorption: Forces and Phenomena*, Dover Publ Inc.
83. Baerns, M.; Behr, A.; Brehm, A.; Gmehling, J. et al., 2006. *Technische Chemie*. Weinheim, WILEY-VCH.
84. Rutherford, S.; Coons, J., 2007. Water sorption in silicone foam containing diatomaceous earth. *Journal of Colloid and Interface Science* 306, 228-240.

85. Steinbrecher, R., 1993. Bildverarbeitung in der Praxis. München, Oldenbourg.
86. Nischwitz, A.; Fischer, M.; Haberäcker, P., 2007. Computergrafik und Bildverarbeitung. Wiesbaden, Friedrich Vieweg & Sohn Verlag; GMV Fachverlag GmbH.
87. Smith, S.; Brady, J., 1997. SUSAN - A new approach to low level image processing. *International Journal of Computer Vision* 23, 45-78.
88. Zhang, T.Y.; Suen, C.Y., 1984. A Fast Parallel Algorithm for Thinning Digital Patterns. *Communications of the Acm* 27, 236-239.
89. Knüwer, M., 1999. Herstellung von Eisenschäum nach dem pulvermetallurgischen Treibmittelverfahren Fraunhofer IRB Verlag.
90. Klein, B., 2007. Versuchsplanung - DoE: Einführung in die Taguchi/Shainin-Methodik, Oldenbourg.
91. Cheung, H.; Lau, K.; Lu, T.; Hui, D., 2007. A critical review on polymer-based bio-engineered materials for scaffold development. *Composites Part B: Engineering* 38, 291-300.
92. Lazzeri, L.; Cascone, M.; Danti, S.; Serino, L. et al., 2007. Gelatine/PLLA sponge-like scaffolds: morphological and biological characterization. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 18, 1399-1405.
93. Park, K.; Jung, H.; Son, J.; Park, K., 2007. Preparation of Biodegradable Polymer Scaffolds with Dual Pore System for Tissue Regeneration. *Macromolecular Symposia* 249-250, 145-150.

Danksagung

Diese Dissertation entstand in Zusammenarbeit des Instituts für Technische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität in Hannover mit der Sartorius Stedim Biotech GmbH in Göttingen in den Jahren 2006 bis 2008.

Herrn Prof. Dr. T. Scheper von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität in Hannover möchte ich für die Betreuung der Dissertation, die hilfreichen fachlichen Diskussionen und alle motivierenden Gespräche meinen herzlichen Dank aussprechen. Ich hätte mir keinen besseren Doktorvater vorstellen können.

Herrn Dr. D. Melzner von der Sartorius Stedim Biotech GmbH Göttingen möchte ich dafür danken, dass er diese Dissertation ermöglicht hat und mich zur Durchführung dieser ermutigt hat.

Herrn S. Fatherazi, Frau Dr. R. Petersen, Frau Dr. K. Köhler, Frau Dr. A. Reiche von der Sartorius Stedim Biotech GmbH in Göttingen gilt mein herzlicher Dank für die überaus konstruktive Betreuung der Dissertation, sowie für ihre fachlichen und persönlichen Ratschläge. Durch Sie habe ich sehr dazulernen können.

Herrn Dr. P. Lindner und Herrn Prof. B. Hitzmann von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität in Hannover bin ich zu außerordentlichem Dank verpflichtet. Ohne sie wäre die vorliegende Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Herrn Prof. J. Caro danke ich für seine spontane Zusage, Referent für die vorliegende Dissertation zu sein.

Für die lehrreiche und angenehme Zusammenarbeit mit den Kollegen des Instituts für Neue Materialien und des Lehrstuhls für Polymere Werkstoffe der Universität in Bayreuth, des Instituts für Kunststoffverarbeitung der RWTH in Aachen, der Clariant Masterbatches GmbH in Ahrensburg, der Krüss GmbH in Hamburg und der Ligamed GmbH in Cadolzburg bin ich äußerst dankbar.

Sehr bedanken möchte ich mich weiterhin bei allen Kollegen und „Mitpraktikanten“ der Sartorius Stedim Biotech GmbH. Ich habe mich während meiner Doktorandenzeit sehr wohl bei euch gefühlt und euren Rat und eure Hilfe sehr geschätzt.

Abschließend möchte ich mich bei meinem Freund, meiner Familie und meinen Freunden bedanken. Ich danke euch von Herzen dafür, dass ihr immer für mich da seid.

Lebenslauf

- 1981 am 31.12.1981 in Wernigerode/ Sachsen Anhalt geboren
- 1988 - 1992 Albert-Schweitzer-Grundschule Stapelburg
- 1992 - 2000 Heinrich-Heine-Gymnasium Ilsenburg
- 2000 Abitur (Prädikat „sehr gut“)
- 2000 - 2005 Studium der Chemie mit dem Schwerpunkt Technische Chemie an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
- 2005 Diplomarbeit im Fachbereich Technische Chemie der Universität Hannover in Zusammenarbeit mit der Sartorius Stedim Biotech GmbH in Göttingen
„Erstellung von Viskositätskurven gasbeladener Polymerschmelzen in einer Extrusionsanlage zur Herstellung mikrozellulärer Schäume“
(Prädikat: „sehr gut“)
- 2005 Chemie-Diplom (Prädikat: „gut“)
- 2006 - 2008 Dissertation am Institut für Technische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover in Zusammenarbeit mit der Sartorius Stedim Biotech GmbH Göttingen
„Lösemittelfreies Extrusionsschäumen von Filtrationsmembranen und ihre Charakterisierung“