

eingereicht/handed in: 30.10.2014
angenommen/accepted: 19.05.2016

**Dipl.-Ing. Stefan Littek¹, Prof. Dr.-Ing. Volker Schöppner¹, Dr. Artjom Döring²,
Prof. Dr. Dirk Kuckling²**

¹Kunststofftechnik Paderborn (KTP), Universität Paderborn

²Organische und Makromolekulare Chemie, Universität Paderborn

Berechnung des Materialabbaus von PP und PS in der Plastifiziereinheit

Teil 1: Belastung und Materialmodellierung

Durch die Verarbeitung auf einem Einschneckenextruder ist der thermoplastische Kunststoff unterschiedlichen Belastungen ausgesetzt, welche die Molekülstruktur schädigen und die Eigenschaften des Polymers verändern. Polypropylen (PP) und Polystyrol (PS) wurden mit Hilfe eines selbstkonstruierten Untersuchungsaufbaus zur definierten Belastung gezielt geschädigt. Dazu wurde die Temperatur, die Schergeschwindigkeit und die Verweilzeit variiert und die Materialveränderung durch die Gelpermeationschromatographie (GPC) und die Messung der intrinsischen Viskosität (IV) charakterisiert. Auf der Grundlage dieser Datenbasis wurde ein Schädigungsmodell entwickelt und parametrisiert.

Calculation of the material degradation of PP and PS in the plasticizing unit

Part 1: Stressing and modeling

Through the processing by using a single screw extruder the thermoplastic polymer is exposed to different loads which damage the structure of the molecules and change the behavior of the polymer. With the aim of a self-constructed test setup for defined loads, Polypropylene (PP) and Polystyrene (PS) were stressed by a variation of temperature, shear rate and residence time. The effect was analyzed by the gel permeation chromatography (GPC) and the measurement of the intrinsic viscosity (IV). With this database a degradation model was derived and parameterized.

Berechnung des Materialabbaus für PP und PS in der Plastifiziereinheit

Teil 1: Belastung und Materialmodellierung

S. Littek, V. Schöppner, A. Döring, D. Kuckling

1 EINLEITUNG UND STAND DER FORSCHUNG

Die Beschreibung des Prozessverhaltens von Einschneckenplastifiziereinheiten ist bereits in weiten Bereichen möglich und gut erforscht [1]. Durch den Verarbeitungsprozess ist das Polymer unterschiedlichen Belastungen unterworfen. Diese Materialbelastungen führen dazu, dass die chemische Struktur des Polymers beeinflusst wird und sich dadurch z. B. die dekorativen und mechanischen Eigenschaften des Endprodukts verschlechtern. Im Bereich der Einschneckenextrusion gibt es viele Veröffentlichungen, welche sich mit der experimentellen und mathematischen Beschreibung des Materialabbaus befassen, allerdings sind diese Quellen in der Regel prozessspezifisch und lassen sich nur einer Maschine oder einem Verarbeitungsprozess zuordnen.

Die vorliegende Veröffentlichung befasst sich mit der mathematischen Beschreibung und Modellierung des Materialabbaus im Einschneckenextruder auf Basis eines maschinenunabhängigen, experimentell ermittelten Materialgesetzes, welches mit den Prozessbedingungen im Einschneckenextruder schrittweise ausgewertet werden kann. Im Teil 1 der Veröffentlichung wird die Vorgehensweise zur Entwicklung einer konstitutiven Gleichung zur Berechnung des Materialabbaus vorgestellt. Weiterhin wird die Parametrisierung und Validierung der aufgestellten Gleichung mit PP und PS dargelegt und erläutert. Im zweiten Teil der Veröffentlichung wird die Modellierung und Berechnung der Plastifiziereinheit beschrieben. Die experimentelle Verifizierung des Modelles wird für PP und PS dargestellt.

1.1 Polypropylen

Über den gezielten und beabsichtigten Materialabbau durch reaktive Extrusion wurde in einigen Publikationen berichtet. Die Degradation von PP unter der Verwendung von Peroxid bei der Verarbeitung auf der Doppelschneckenmaschine wurde von Bruno et al. [2] untersucht. Dabei wurden ein Homopolymer PP und Copolymer PP/PE (Polyethylen) mit unterschiedlich hohen Anteilen an Peroxid auf zwei unterschiedlichen Doppelschneckenextrudern verarbeitet und anschließend durch die Gelpermeationschromatographie ausgewertet. Für eine konstante Schneckendrehzahl ist der Materialabbau für den kleinsten Massedurchsatz aufgrund der höheren Verweilzeit am größten. Mit steigender Schneckendrehzahl bei gleichem Durchsatz verringert sich die Verweilzeit, allerdings erhöhen sich die

Massetemperatur durch den höheren Energieeintrag und damit der Materialabbau. Tzoganakis et al. [3] untersuchten den Abbau von Polypropylen unter Verwendung von Peroxid auf dem Einschneckenextruder. Dabei wurde gezeigt, dass der Anteil von Peroxid Einfluss auf die Molekülmasse und die Polydispersität nimmt. Die Folgen des Materialabbaus nehmen Einfluss auf die Fließeigenschaften und erzeugen damit negative Änderungen in den mechanischen Eigenschaften.

Der unbeabsichtigte, aber unvermeidbare Abbau wurde ebenfalls bereits untersucht. Canevarolo et al. [4, 5] untersuchten das Abbauverhalten von Polypropylen für unterschiedliche Schneckenkonfigurationen auf dem Doppelschneckenextruder bei mehreren Extrusionsdurchläufen. Mit steigender Anzahl an Extrusionsdurchläufen nimmt der Materialabbau zu. Eine Schneckenkonfiguration aus Förder- und Knetblockelementen schädigt das Polymer stärker als eine Schnecke, bestehend aus reinen Förderelementen. Costa et al. [6] untersuchten das Abbauverhalten von Polypropylen bei mehrfachen Extrusionszyklen auf dem Einschneckenextruder.

1.2 Polystyrol

Die gängigen Temperaturen bei der Verarbeitung von PS liegen zwischen 180 – 250 °C. Erst oberhalb einer Temperatur von 200 °C setzt ein Materialabbau merklich ein. Unterhalb von 300 °C findet vorwiegend ein Abbau durch Kettenspaltung statt. In einer ersten Reaktion wird das Makromolekül unter Bildung zweier Polymerradikale gespalten. Die durch Kettenbruch entstandenen Kettenradikale neigen zur Abspaltung niedermolekularer Bestandteile wie z. B. Monostyrol. PS kann außerdem oxidativ während der Verarbeitung abgebaut werden [7, 8]. In den Arbeiten [9, 10] wurde das Abbauverhalten von PS durch Belastung auf einem HKR untersucht. Dabei wurde der Einfluss von Scherung, Temperatur und der Anzahl der Durchläufe herausgearbeitet. Mit zunehmender Belastung sinkt die Molekülmasse. Ebenso findet ein erhöhter Materialabbau unter atmosphärischen Bedingungen statt als unter Vakuum. Der Abbau nimmt mit steigender Temperatur zu. Mit zunehmender Anzahl der Durchläufe und damit mit steigender Belastung sinkt die Molekülmasse. Capone et al. [11] untersuchten PMMA und PS auf dem Einschneckenextruder. Hier stellte sich heraus, dass der Materialabbau bei einer höheren Drehzahl geringer ist als bei einer niedrigeren Drehzahl. Dieses Phänomen wurde auf eine kürzere Verweilzeit und Wandgleiteffekte zurückgeführt. Vilaplana et al. [12] führten Untersuchungen mit PS auf einem Doppelschneckenextruder durch. Ein Molekülmassenverlust ist dabei auf einen Kettenbruch zurückzuführen und steigt mit der Anzahl der Extrusionsdurchläufe. Bei Temperaturen ab 250 °C und höher setzt eine Materialschädigung durch Kettenaufspaltung ein, und die Molekülmasse nimmt ab [13-15]. Viele Autoren stimmen überein, dass der thermische Abbau unter 250 °C zu vernachlässigen ist, hingegen die Anwesenheit von Sauerstoff und/oder mechanischer Belastung zu einem merklichen Materialabbau führt [16-18].

1.3 Zusammenfassung und Vorgehensweise

Die Modellierung des Abbaus wurde bislang nur mit integralen Betrachtungen des ganzen Extruders durchgeführt. Eine differentielle Betrachtungsweise, die die langsam entstehende Schädigung im Prozess nachvollzieht, fehlt bislang. Hierzu wird ein Materialgesetz benötigt, welches die Empfindlichkeit der Molekülketten für die thermische und mechanische Belastung quantifiziert. Dieses kann dann anschließend unter den Strömungsbedingungen im Extruder ausgewertet werden.

2 MATERIALBELASTUNGEN MIT EINEM SPEZIELLEN RHEOMETER

Vereinfachend lässt sich der Extruder als abgewickelttes Rinnenmodell in viele kleine Intervalle unterteilen und dadurch analytisch beschreiben [19]. Je nach Position im Extruder ist ein solches Intervall mit Feststoff, Feststoff und Schmelze oder ausschließlich mit Schmelze gefüllt. Die relevanten physikalischen Effekte im Extruder, welche auf das Polymer wirken, sind die vorliegenden Temperaturen, die Schergeschwindigkeiten und die Verweilzeit. Der Einschneckenextruder hat jedoch integral betrachtet eine breite Verweilzeitverteilung und dreidimensionale Strömungsfelder, die eine gezielte Belastung des Materials unter definierten Bedingungen im Extruder verhindern.

Durch den Aufbau eines speziellen Rheometers zur definierten Belastung von Polymerproben ist es möglich, unterschiedliche Temperaturen, Schergeschwindigkeiten und Verweilzeiten einzustellen und somit den Belastungsprozess vom Extruder zu entkoppeln. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip eines Couette-Rheometers und bietet den Vorteil, die drei Prozessgrößen unabhängig voneinander variieren zu können.

2.1 Versuchsdurchführung

2.1.1 Rheometer

Das verwendete Zylindersystem besteht aus einem becherförmigen Zylinder, welcher mit wendelförmigen Heizkanälen versehen ist, und einem zweiten Zylinder, der mit der Fräsmaschine verbunden ist. Weiterhin ist der Aufbau mit drei Thermoelementen (Typ J, Ø 2 mm) zur Messung der Massetemperatur bestückt. Gegen das Austreten von Polymerschmelze aus dem Zylindersystem während eines Untersuchungspunktes wird ein Deckel montiert. Der äußere Zylinder ist auf einer massiven, hitzebeständigen PTFE-Platte fixiert, die als Isolationsschicht dient. Als Antrieb und Gestell dient eine Fräsmaschine. Der äußere Zylinder wird mit Öl temperiert, welches durch wendelförmige Kanäle fließt und mit einem Heiz-Kühl-Gerät beheizt und gefördert wird. In Bild 1 ist der Aufbau zur Belastung der Materialproben skizziert.

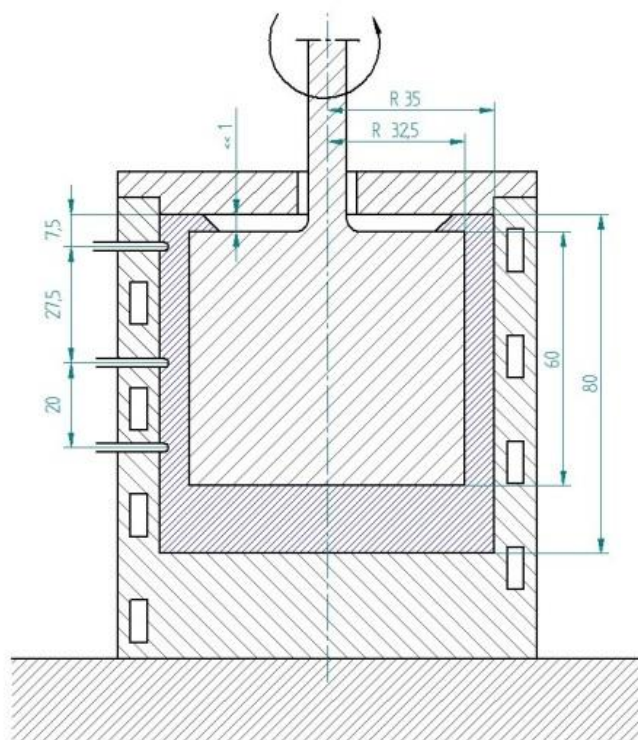


Bild 1: Skizze des Aufbaus zur Belastung der Materialproben [23]

2.1.2 Verwendete Materialien

Um die Materialveränderungen durch die eingebrachten Belastungen für einen möglichst breiten Bereich mathematisch beschreiben zu können, wurden kommerzielle Polymertypen ausgewählt, welche sich nur hinsichtlich ihrer Molekülmasse unterscheiden. Bei den experimentellen Untersuchungen des PP wurden zwei Typen der Firma Sabic IP eingesetzt. Die Viskositätskurven der beiden PP-Typen sind für drei Messtemperaturen in Bild 2 dargestellt.

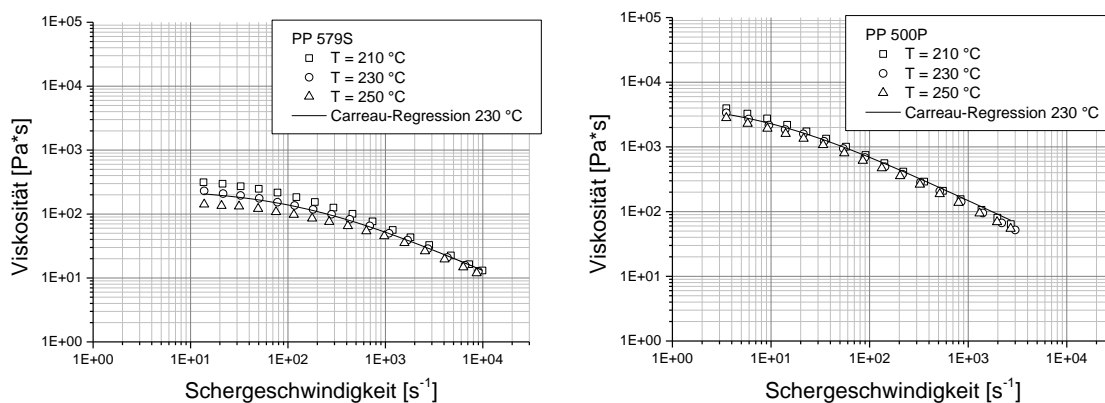


Bild 2: Viskosität über Schergeschwindigkeit der verwendeten PP-Typen, Links: PP 579S, rechts: PP 500P

Die verwendeten PS-Typen waren PS 416N, PS 124N und PS 168N. Die physikalischen und makromolekularen Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt und die Scherviskosität grafisch in Bild 3 mit einer Carreau-Regression für 240 °C

dargestellt. Weiterhin sind in diesem Bild die Molekülmasseverteilungen der drei PS-Typen dargestellt. Die Unterschiede liegen nur in den Mittelwerten, die Polydispersität ist sehr ähnlich. Für die Materialmodellierung wurden PS 416N und PS 168N verwendet, die im Teil 2 gezeigten Extrusionsprozesse wurden mit PS 416N und PS 124N simuliert und gemessen. Hierdurch soll die breite Einsetzbarkeit des PS-Materialmodells getestet werden.

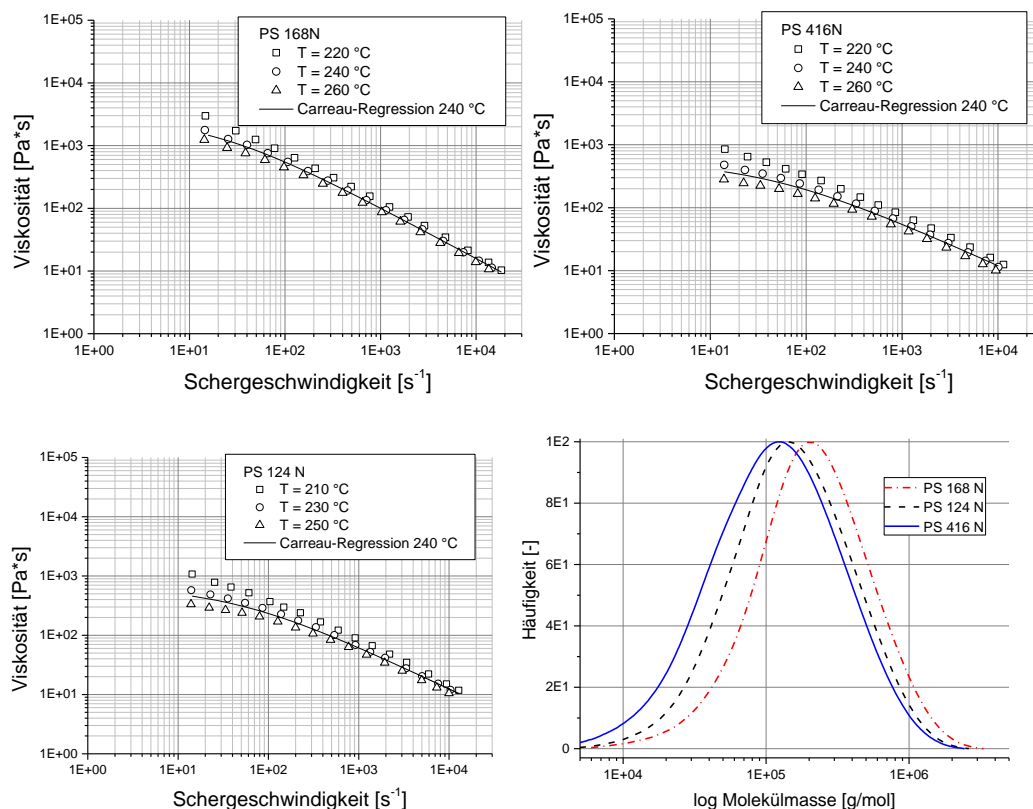


Bild 3: Viskosität und Molekülmasseverteilungen der verwendeten PS

| Material | Dichte | MFI | M_n | M_w |
|----------|----------------------|------------------|---------|---------|
| | [g/cm ³] | [g/10min] | [g/mol] | [g/mol] |
| PP 500P | 0,905 | 3,1 ^a | 138000 | 578000 |
| PP 579S | 0,905 | 47 ^a | 127000 | 455000 |
| PS 168N | 1,05 | 1,5 ^b | 128000 | 312000 |
| PS 416N | 1,03 | 21 ^b | 76500 | 188000 |
| PS 124N | 1,04 | 12 ^b | 89700 | 228500 |

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Kunststoffe

2.1.3 Ablauf zur definierten Materialbelastung

Der innere Zylinder wird durch ein Heizband auf die entsprechende Temperatur beheizt. Sobald die Massetemperatur im äußeren Zylinder erreicht ist, wird eine definierte Menge (ca. 90 g) des granulatformigen Polymers in den äußeren

Zylinder gefüllt. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit von Thermoplasten ist das rein thermische Aufschmelzen mit einer mehrminütigen Verweilzeit behaftet. Um diese Aufschmelzzeit so kurz wie möglich zu halten, wird das Polymer an die beheizte Zylinderwand des äußeren Zylinders gedrückt wo es aufschmilzt. Sobald das Polymer aufgeschmolzen ist und die Massetemperatur erreicht ist, wird die Schmelze zum Boden des äußeren Zylinders gedrückt und das Heizband des inneren Zylinders entfernt. Durch das Eintauchen des inneren Zylinders wird das Polymer in den Spalt gedrückt und die überschüssige Schmelze für nachfolgende Analysen entnommen. Anschließend wird der Deckel montiert und der Spalt zwischen Deckel und inneren Zylinder auf wenige zehntel Millimeter eingestellt. Der Antrieb wird für die gewünschte Verweilzeit eingeschaltet, und der innere Zylinder rotiert bei der eingestellten Drehzahl. Nach dem Abschalten des Antriebs wird der Deckel entfernt, der innere Zylinder zurückgesetzt und eine Materialprobe immer an derselben Stelle am inneren Zylinder für nachfolgende Analysen entnommen. Alle Experimente wurden bei Atmosphärendruck durchgeführt. Die Untersuchungen der Reproduzierbarkeit und die Entwicklung der Messmethode zeigt [20].

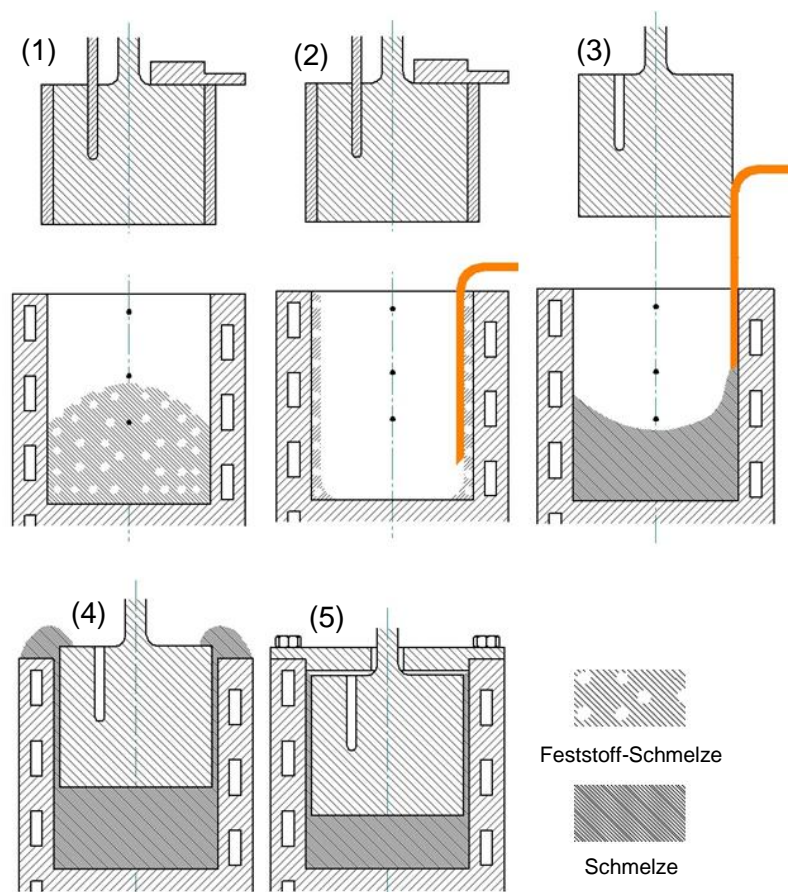


Bild 4: Ablaufschema zur Belastung der Materialproben [20]

2.2 Bestimmung der Materialveränderungen

Die PP-Proben wurden durch die GPC analysiert und die PS-Proben vorrangig durch die Messung der intrinsischen Viskosität ausgewertet. Einige ausgewählte Punkte wurden durch die GPC vermessen. Mit Hilfe der GPC-Analyse wird eine Molekülmasseverteilung erstellt und die Materialveränderungen lassen sich im Vergleich zum Rohmaterial gut vergleichen. Diese Verteilung lässt sich durch die Gewichts- und Zahlenmittelwerte charakterisieren. Die Polydispersität (PD) ist ein Maß für die Breite der Molekülmasseverteilung und ist der Quotient aus Gewichts- und Zahlenmittel.

Die Messung der Lösungsmittelviskosität oder auch intrinsischen Viskosität zeigt indirekt eine Veränderung der Molekülmasse auf, indem sich die Durchflusszeit eines geschädigten Polymers im Vergleich zum Rohmaterial verkürzt. Die intrinsische Viskosität ist mit der Molekülmasse über die Mark-Houwink-Beziehung verknüpft.

2.2.1 GPC-Analyse

Die Molekülmasseverteilungen der PP-Proben wurden mittels der GPC der Firma GPC Systems Alliance 2000 ermittelt. Als interner Standard wurde auf Butylhydroxytoluol (BHT) bei jeder Messung kalibriert. Als Eluent wurde 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) verwendet und eine dreistufige Säulenordnung mit mittleren Porenweiten von 10^6 , 10^5 , 10^3 Å eingesetzt. Dadurch ist es möglich, technische Polymere mit einer breiten Molekülmasseverteilung zu analysieren. Das PP wurde innerhalb von zwei Stunden bei 155 °C in TCB gelöst.

Die Molekülmasseverteilungen der PS-Proben wurden durch eine GPC mit Tetrahydrofuran (THF) als Eluent bei einem Fluss von 1 ml/min und einer Temperatur von 25 °C analysiert. Die Säulenordnung bestand aus einer Vorsäule und zwei Trennsäulen mit mittleren Porenweiten von 10^5 und 10^3 Å (PSS SDV, 5 µm). Das Injektionsvolumen betrug dabei 100 µl bei einer Probenkonzentration von 6 mg/ml. Zur Detektion wurde der Brechungsindexdetektor Smartline RI Detector 2300 von Knauer verwendet. Die Bestimmung der Molekülmasseverteilungen erfolgte durch Kalibrierung mit engverteilten Polystyrol-Standards der Firma PSS.

2.2.2 Messung der intrinsischen Viskosität

Die intrinsische Viskosität wurde mit dem Messsystem AVS 370 der Firma SI Analytics ermittelt, welches mit jeweils einem Stativ mit einer Ubbelohde-Kapillare vom Typ I bestückt wurden. Die PS-Proben wurden mit einer gravimetrischen Feinwaage auf eintausendstel Gramm abgewogen und mit Hilfe der vollautomatischen Bürette Titronic 500 das Lösungsmittel titriert. Alle Messungen wurden mit Toluol bei einer Konzentration von 10 g/l durchgeführt. Nach einer Lösungszeit von mindestens fünf Stunden bei Raumtemperatur im gasdicht verschlossenen Erlenmeyerkolben wurden die Proben bei $25 \pm 0,1$ °C vermessen. Pro Messung wurde jede Probe mit einer prozentualen Abweichung vom Mittelwert von 1% dreimal gemessen. Aufgrund der hohen Anzahl an Proben wurde die Analyse auf die Messung bei einer Konzentration eingegrenzt. Es wurde die Viskositätszahl (VZ) in cm^3/g und die intrinsische

Viskosität (IV) in dl/g von jeder Probe berechnet. Die VZ wurde nach Gleichung 1 und die IV nach Gleichung 2 (Billmeyer) berechnet.

$$VZ = \left(\frac{\eta}{\eta_s} - 1 \right) * \frac{1}{c} \quad \text{Gleichung 1}$$

η = dynamische Viskosität der Lösung

η_s = dynamische Viskosität des reinen Lösungsmittels

c = Konzentration in g/cm³

$$IV = 0,25 * VZ + \frac{3 * \ln\left(\frac{t}{t_s}\right)}{4 * c} \quad \text{Gleichung 2}$$

t = Durchflusszeit der Lösung

t_s = Durchflusszeit des reinen Lösungsmittels

2.3 Ergebnisse

In Tabelle 2 sind die Prozessparameter und Materialtypen mit den jeweiligen Werten und Parametervariationen für die experimentellen Untersuchungen aufgeführt. Es wurden zwei PP-Typen durch vier Schergeschwindigkeiten bei jeweils einer Temperatur und vier Verweilzeiten belastet und durch die GPC analysiert. Bei der Belastung des PS wurden drei Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}$, vier Temperaturen T und vier Verweilzeiten t_v variiert und durch die Messung der intrinsischen Viskosität ausgewertet.

| Material | $\dot{\gamma}$ [s ⁻¹] | T [°C] | t_v [s] | Methode |
|--------------------|-----------------------------------|--------------------|---------------|---------|
| PP 579S PP 500P | 335, 670, 1005, 1340 | 230 210 | 3, 15, 30, 60 | GPC |
| PS 168N PS 416N | 335, 670, 1005 | 220, 240, 260, 280 | 5, 15, 30, 90 | IV |

Tabelle 2: Parametervariation für PP und PS

Das Zahlenmittel der Molekülmasse M_n ist für das PP 579S bei $T = 230$ °C und für das PP 500P bei $T = 210$ °C für unterschiedliche Schergeschwindigkeiten über Zeit in Bild 5 aufgetragen. Bei der Verweilzeit $t_v = 0$ s ist der Wert der Aufschmelzprobe eingetragen. In beiden Diagrammen ist gut zu erkennen, dass die Molekülmasse mit der Verweilzeit abnimmt und diese Abnahme von der Höhe der Schergeschwindigkeit abhängt. Der Einfluss der Schergeschwindigkeit ist für das PP 579S deutlich stärker ausgeprägt und der Molekülmasseverlust deutlich höher im Bereich zwischen 30 und 60 Sekunden als beim PP 500P.

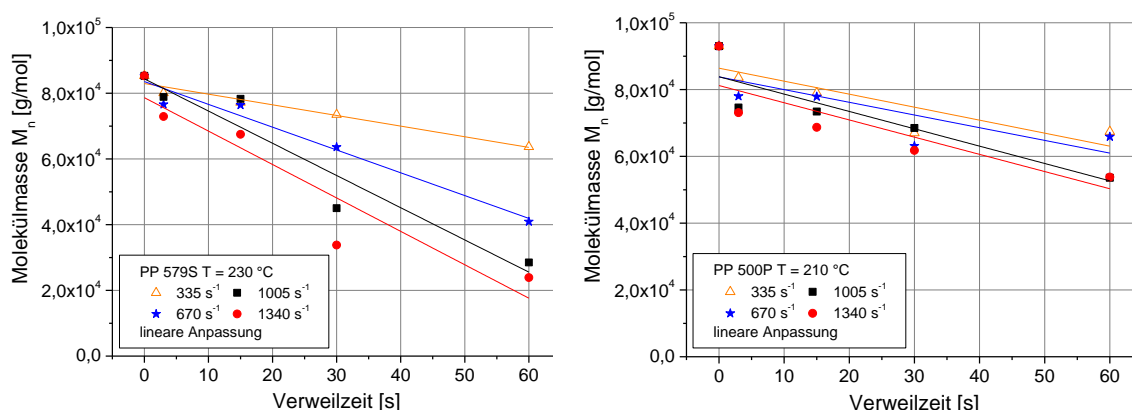


Bild 5: Mittlere Molekülmasse M_n über der Verweilzeit für unterschiedliche Schergeschwindigkeiten und Temperaturen

In Tabelle 3 sind das Zahlen- und Gewichtsmittel der Molekülmasseverteilung der beiden PP-Typen mit den dazugehörigen Prozessparametern aufgelistet. Bei der Schergeschwindigkeit von $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ sind die beiden Ergebnisse der Aufschmelzproben eingetragen und als Verweilzeit t_v die jeweilige Aufschmelzzeit in Sekunden. Beim PP 579S beträgt diese 11 Minuten und beim 500P aufgrund der geringeren Temperatur von 210 °C 15 Minuten.

| PP 579S bei T=230 °C | | | | | PP 500P bei T=210 °C | | | | |
|--------------------------------------|--------------|------------------|------------------|-----------|--------------------------------------|--------------|------------------|------------------|-----------|
| $\dot{\gamma}$ [s ⁻¹] | t_v [s] | M_n [g/mol] | M_w [g/mol] | PD [-] | $\dot{\gamma}$ [s ⁻¹] | t_v [s] | M_n [g/mol] | M_w [g/mol] | PD [-] |
| 0 | 660 | 85300 | 239000 | 2,80 | 0 | 900 | 93000 | 786000 | 8,45 |
| 335 | 3 | 80100 | 239000 | 4,04 | 335 | 3 | 83600 | 458000 | 5,48 |
| | 15 | 80100 | 287000 | 3,58 | | 15 | 79000 | 597000 | 7,56 |
| | 30 | 77100 | 253000 | 3,28 | | 30 | 67000 | 462000 | 6,90 |
| | 60 | 39100 | 83900 | 2,15 | | 60 | 65900 | 502000 | 7,62 |
| 670 | 3 | 76600 | 268000 | 3,50 | 670 | 3 | 73400 | 469000 | 6,39 |
| | 15 | 74500 | 319000 | 4,28 | | 15 | 74600 | 367000 | 4,92 |
| | 30 | 65500 | 242000 | 3,69 | | 30 | 63100 | 247000 | 3,91 |
| | 60 | 29600 | 118000 | 3,99 | | 60 | 65900 | 230000 | 3,49 |
| 1005 | 3 | 81500 | 394000 | 4,83 | 1005 | 3 | 74600 | 426000 | 5,71 |
| | 15 | 78300 | 270000 | 3,45 | | 15 | 73400 | 388000 | 5,29 |
| | 30 | 45000 | 150000 | 3,33 | | 30 | 68500 | 346000 | 5,05 |
| | 60 | 40900 | 118000 | 2,89 | | 60 | 53600 | 196000 | 3,66 |
| 1340 | 3 | 75600 | 288000 | 3,81 | 1340 | 3 | 73100 | 456000 | 6,24 |
| | 15 | 67500 | 276000 | 4,09 | | 15 | 68700 | 455000 | 6,62 |
| | 30 | 29100 | 106000 | 3,64 | | 30 | 61800 | 274000 | 4,43 |
| | 60 | 23900 | 88400 | 3,70 | | 60 | 53800 | 234000 | 4,35 |

Tabelle 3: Zahlen- und Gewichtsmittel der Molekülmassen

In Bild 6 sind die Ergebnisse der IV-Messung für Polystyrol bei einer Temperatur von 260 °C für unterschiedliche Schergeschwindigkeiten über der Verweilzeit aufgetragen. Bei der Verweilzeit von $t_v = 0$ s ist der IV-Wert der Aufschmelzprobe eingetragen. Das PS 416N zeigt einen geringen Einfluss der Schergeschwindigkeit auf den IV-Wert, und dieser verringert sich über der Verweilzeit nur geringfügig. Hingegen zeigen die IV-Werte des PS 168N einen deutlichen Einfluss der Schergeschwindigkeit als auch der Verweilzeit.

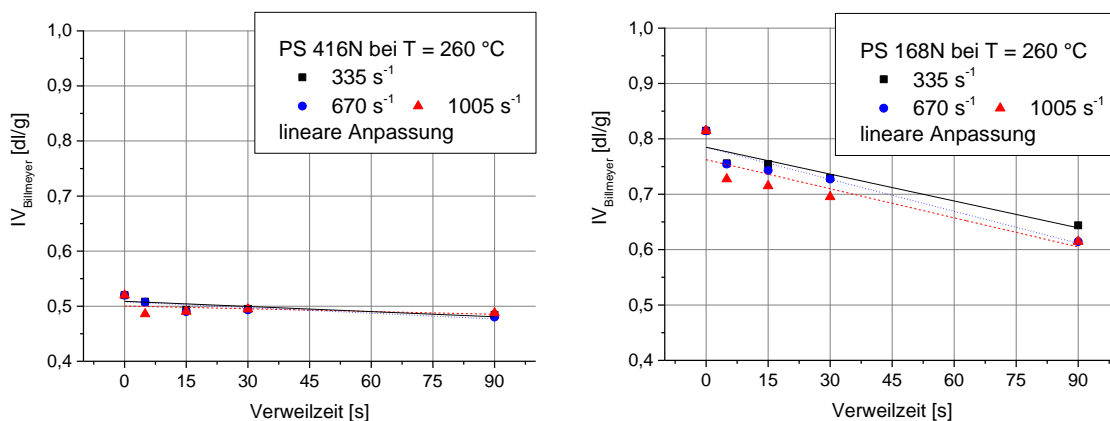


Bild 6: IV nach Billmeyer für verschiedene Schergeschwindigkeiten

In Bild 7 sind für beide PS-Typen die IV-Werte der belasteten Proben für unterschiedliche Temperaturen bei einer Schergeschwindigkeit von 335 s⁻¹ über der Zeit aufgetragen. Bei einer Verweilzeit von $t_v = 0$ s sind jeweils die IV-Werte der Aufschmelzproben eingetragen, welche aufgrund der steigenden Temperatur abnehmen. Aus den beiden Diagrammen wird der Einfluss der unterschiedlich hohen Temperatur deutlich, als auch der Einfluss der Verweilzeit. Mit zunehmender Verweilzeit nehmen die IV-Werte ab und verschieben sich zu geringeren Werten mit steigender Temperatur. Die IV-Werte des PS 168N sind durch die Belastungen (T , $\dot{\gamma}$, t_v) deutlich stärker beeinflusst als die Werte des PS 416N.

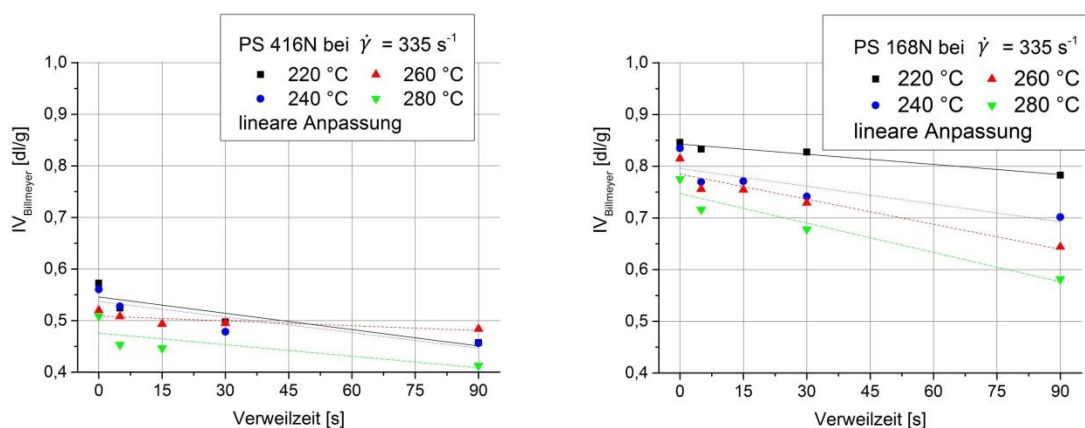


Bild 7: IV nach Billmeyer für verschiedene Temperaturen bei $\dot{\gamma} = 335$ s⁻¹

In Tabelle 4 sind die gemessenen IV-Werte mit den dazugehörigen Prozessparametern aufgeführt. Aufgrund des hohen Messaufwands konnten nicht alle Proben gemessen und ausgewertet werden. Für jede der vier Temperaturen wurde ein mittlerer IV-Wert für die Aufschmelzprobe gemessen. Die vier Werte sind in jedem Temperaturblock als erster Wert bei der Verweilzeit von $t_v = 720$ bzw. 660 Sekunden eingetragen.

| T [°C] | t_v [s] | PS 168N | | | PS 416N | | |
|--------|-----------|------------------------------|---------------------|----------------------|------------------------------|---------------------|----------------------|
| | | IV [dl/g] bei $\dot{\gamma}$ | | | IV [dl/g] bei $\dot{\gamma}$ | | |
| | | 335 s ⁻¹ | 670 s ⁻¹ | 1005 s ⁻¹ | 335 s ⁻¹ | 670 s ⁻¹ | 1005 s ⁻¹ |
| 220 | 720 | 0,8461 | | | 0,5724 | | |
| | 5 | 0,8330 | | | 0,5242 | | |
| | 30 | 0,8276 | | | 0,4976 | | |
| | 90 | 0,7828 | | | 0,4574 | | |
| 240 | 720 | 0,8347 | | | 0,5603 | | |
| | 5 | 0,7696 | 0,7504 | 0,7458 | 0,5278 | 0,5377 | 0,5209 |
| | 15 | 0,7711 | 0,7621 | 0,7661 | - | 0,4811 | 0,4984 |
| | 30 | 0,7415 | 0,7358 | 0,7403 | 0,4785 | 0,4482 | 0,4469 |
| | 90 | 0,7015 | 0,6998 | 0,6968 | 0,4562 | 0,4421 | 0,4336 |
| 260 | 660 | 0,8147 | | | 0,5199 | | |
| | 5 | 0,7557 | 0,7545 | 0,7274 | 0,5082 | 0,5074 | 0,4858 |
| | 15 | 0,7545 | 0,7430 | 0,7150 | 0,4935 | 0,4901 | 0,4904 |
| | 30 | 0,7291 | 0,7275 | 0,6953 | 0,4952 | 0,4932 | 0,4947 |
| | 90 | 0,6439 | 0,6145 | 0,6147 | 0,4840 | 0,4803 | 0,4876 |
| 280 | 660 | 0,7755 | | | 0,5085 | | |
| | 5 | 0,7164 | | | 0,4533 | | |
| | 30 | 0,6778 | | | 0,4467 | | |
| | 90 | 0,5815 | | | 0,4126 | | |

Tabelle 4: Belastungsparameter mit den jeweiligen IV-Werten

3 MATHEMATISCHE BESCHREIBUNG DES MATERIALABBAUS

Für die mathematische Beschreibung des Zusammenhangs und Einflusses der drei Prozessgrößen T , t_v , $\dot{\gamma}$ auf den Materialabbau wurde eine nichtlineare Gleichung aufgestellt. Bei der Herleitung und Parametrisierung zur Berechnung des Materialabbaus für PP wurde auf die Ergebnisse der GPC Messungen zurückgegriffen. Modelliert wurde das Zahlenmittel der Molekülmasse in Abhängigkeit der Temperatur, Schergeschwindigkeit und Verweilzeit. Für die Berechnung des Materialabbaus von PS wurden die Werte der intrinsischen Viskosität zugrunde gelegt.

Die Empfindlichkeiten gegen Temperatur, Schergeschwindigkeit und Verweilzeit werden durch drei Parameter T_0 , $t_{v,0}$ und $\dot{\gamma}_0$ beschrieben. Die Parametrisierung der Gleichung und Bestimmung der Werte der Prozesskoeffizienten wurde mit

dem Programm originPro durchgeführt. Die nichtlineare Gleichung wurde in diesem Programm definiert und durch die Eingabe der folgenden Werte parametrisiert:

- Prozessgrößen T , t_v , $\dot{\gamma}$
- Ergebnis der Aufschmelzprobe $M_{n,0}$ bzw. IV_0
- Ergebnis der belasteten Probe $M_{n, bel}$ bzw. IV_{bel}

$$\frac{M_{n, bel}}{M_{n,0}} = 1 / \left[\left(\exp\left(\frac{T}{T_0}\right) * \left(1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0}\right)^2\right) \right)^{\frac{t_v}{t_{v,0}}} \right] \quad \text{Gleichung 3}$$

$$\frac{IV_{bel}}{IV_0} = 1 / \left[\left(\exp\left(\frac{T}{T_0}\right) * \left(1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0}\right)^2\right) \right)^{\frac{t_v}{t_{v,0}}} \right] \quad \text{Gleichung 4}$$

Die ermittelten Koeffizienten für PS sind in Tabelle 5 aufgeführt. Der Regressionskoeffizient für PS ist mit 0.898 zufriedenstellend. Für PP konnten auch mit anderen Gleichungsstrukturen keine höheren Werte erreicht werden, da die Streuungen zu hoch ausfallen. Es wurde jedoch darauf verzichtet, mit Mehrparametermodellen eine Scheingenaugkeit zu erzeugen.

| | $\dot{\gamma}_0$ [s ⁻¹] | T_0 [°C] | $t_{v,0}$ [s] | R^2 [-] |
|----|--|---------------|------------------|--------------|
| PP | 10058,1 | 13664,86 | 2,03 | 0,660 |
| PS | 423,8 | 47,88 | 2385,7 | 0,898 |

Tabelle 5: Koeffizienten für PP und PS und Bestimmtheitsmaß

In Bild 8 sind die gemessenen Werte (links: M_n für PP, rechts: IV für PS) den berechneten Werten gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass die mit dem Zylindersystem belasteten Proben recht gut mit den berechneten Werten übereinstimmen, wobei entsprechend dem Bestimmtheitsmaß die Abweichungen beim PP größer sind.

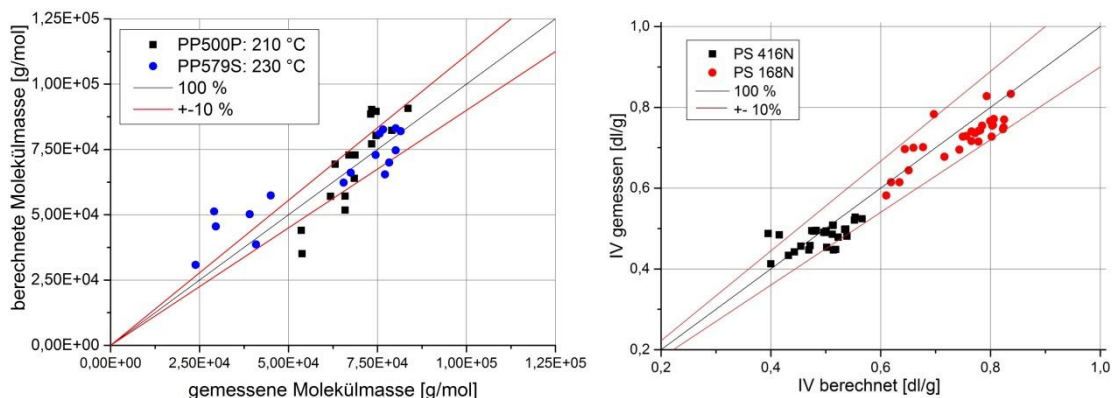


Bild 8: Gegenüberstellung zwischen berechneten und gemessenen Werten

4 SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

PS und PP wurden in einem speziellen Rheometer gezielt mit Scherung und Temperatur bei variablen Verweilzeiten belastet. Die Molekülmasse wurde durch GPC (PP) und IV-Wert-Messung charakterisiert. Sie sinkt unter der Einwirkung der Belastung. Es konnte gezeigt werden, dass die Auswirkungen auf die mittlere Molekülmasse (PP) und den IV-Wert (PS) mit einem Regressionsmodell angenähert werden können, wobei die Modellqualität bei PS besser ist als bei PP.

Im zweiten Teil dieser Veröffentlichung wird die differentielle Berechnung des gesamten Einschneckenextrusionsprozesses vom Trichter bis zur Schneckenspitze unter Anwendung des Modells vorgestellt mit dem Ziel, den Materialabbau im Einschneckenextrusionsprozess simulieren zu können.

Literatur

- [1] Rauwendaal, C. Mixing in polymer processing
Carl Hanser Verlag, München, 2000
DOI: 10.1002/aic.690400224
- [2] Bruno, V.;
Berzin, F.; Peroxide-controlled Degradation of Poly(propylene):
Rheological Behaviour and Processing Modelling
Macromolecular Symposia 158, S. 77-90, 2000
DOI: 10.1002/1521-3900(200008)158:1
- [3] Tzoganakis, C.;
Vlachopoulos, J.;
Hamielec, A.E.;
Shinozaki, D. M. Effect of Molecular Weight Distribution on the
Rheological and Mechanical Properties of
Polypropylene
Polymer Engineering & Science, Vol. 29, Nr. 6, 1989
DOI: 10.1002/pen.760290607
- [4] Canevarolo, S. V Chain scission distribution function for polypropylene
degradation during multiple extrusions
Polymer Degradation and Stability 709, 71-76, 2000
DOI: 10.1016/S0141-3910(00)00090-2
- [5] Canevarolo, S.V.;
Babetto, A.C. Effect of Screw Element Type in Degradation of
Polypropylene upon Multiple Extrusions
Advances in Polymer Technology, Vol. 21, Nr. 4, 243-
249, 2002; DOI: 10.1002/adv.10028
- [6] Costa, H. M.;
Ramos, V. D.;
Oliveira, M. G. Degradation of polypropylene (PP) during multiple
extrusions: Thermal analysis, mechanical properties
and analysis of variance
Polymer Testing, 26, S. 676-684, 2007
DOI: 10.1016/j.polymertesting.2007.04.003
- [7] Ehrenstein, G.
W.;
Pongratz, S. Beständigkeit von Kunststoffen
Carl Hanser Verlag, München, Wien, 2007
DOI: 10.3139/9783446411494
- [8] Kircher, K. Chemische Reaktionen bei der
Kunststoffverarbeitung
Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1982
DOI: 10.1002/actp.1983.010341134

- [9] Arisawa, K.; Porter, R. S. The degradation of polystyrene during extrusion
Journal of Applied Polymer Science, Vol.14 879-896, 1970; DOI: 10.1002/app.1970.070140402
- [10] Goetze, P. K.; Porter, R. S. Extrusion degradation of a high molecular weight polystyrene
Journal of Polymeric Science, No. 35, 189-200, 1971
DOI: 10.1002/polc.5070350115
- [11] Capone, C.; Di Landro, L.; Penco, M.; Sartore, L. Thermal and Mechanical Degradation During Polymer Extrusion Processing
Polymer Engineering & Science, Vol. 47, Issue 11 S. 1813-1819, November 2007
DOI: 10.1002/pen.20882
- [12] Vilapana, F.; Ribes-Greus, A.; Karlsson, S. Degradation of recycled high-impact polystyrene. Simulation by reprocessing and thermo-oxidation
Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, 2163-2170, 2006
DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.01.007
- [13] Boyd, R. H. Theoretical depolymerization kinetics. IV. Effect of a volatile fraction on the degradation of an initial "most probable" polymer
Journal of Polymer Science, Vol. 5, 1573-1583, 1967
DOI: 10.1002/pol.1967.150050708
- [14] Cameron, G. G.; Kerr, G. Thermal degradation of polystyrene—I. Chain scission at low temperatures
European Polymer Journal, Vol. 4, 1968
DOI: 10.1016/0014-3057(68)90052-9
- [15] Cameron, G. G.; Kerr, G. Thermal degradation of polystyrene-II the role of abnormalities
European Polymer Journal, Vol. 6, 1970
DOI: 10.1016/0014-3057(70)90174-6
- [16] Arisawa, K.; Porter, R. S. The degradation of polystyrene during extrusion
Journal of Applied Polymer Science, Vol.14 879-896, 1970; DOI: 10.1002/app.1970.070140402
- [17] Grassie, N.; Scott, G. Polymer Degradation and Stabilisation
Cambridge University Press, Cambridge, 1985
DOI: 10.1002/pi.4980180422

- [18] Shur, Y. J.;
Ranby, B. Kinetic studies on shear degradation of polystyrene
 during extrusion
 Polymer Engineering & Science, Vol. 18, 1978
 DOI: 10.1002/pen.760181012
- [19] Hensen, F.;
Knappe, W.;
Potente, H. Handbuch der Kunststoff-Extrusionstechnik I:
 Grundlagen
 Carl-Hanser-Verlag, München, Wien 1989
- [20] Littek, S.;
Schöppner, V.;
Huber, K.;
Schneider, M. Messung zum Materialabbau von PP
 Kunststofftechnik, Heft 4, 2012, S. 415-438

Bibliography

DOI 10.3139/O999.010516
Zeitschrift Kunststofftechnik / Journal of Plastics
Technology 12 (2016) 5; page 338–355
© Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG
ISSN 1864 – 2217

Stichworte: Molekülmasseverlust, Materialschädigung, Intrinsische Viskosität, modellieren

Keywords:

Molecular weight loss, material degradation, intrinsic viscosity, modelling

Autor/author:

Dipl.-Ing. Stefan Littek
Prof. Dr. Volker Schöppner
Dr. rer. nat. Artjom Döring
Prof. Dr. Dirk Kuckling
Kunststofftechnik Paderborn (KTP)
Organische und Makromolekulare Chemie
Universität Paderborn
Warburger Straße 100
33098 Paderborn

E-Mail: volker.schoeppner@ktp.upb.de
Webseite: www.ktpweb.de
Tel.: +49 (0)5251/602451
Fax: +49 (0)5251/603821

Herausgeber / Editors:

Editor-in-Chief

Prof. em. Dr.-Ing. Dr. h.c. Gottfried W. Ehrenstein
Lehrstuhl für Kunststofftechnik
Universität Erlangen-Nürnberg
Am Weichselgarten 9
91058 Erlangen
Deutschland
Tel.: +49 (0)9131/85 - 29703
Fax: +49 (0)9131/85 - 29709
E-Mail: ehrenstein@ikt.uni-erlangen.de

Europa / Europe

Prof. Dr.-Ing. Dietmar Drummer, verantwortlich
Lehrstuhl für Kunststofftechnik
Universität Erlangen-Nürnberg
Am Weichselgarten 9
91058 Erlangen
Deutschland
Tel.: +49 (0)9131/85 - 29700
Fax: +49 (0)9131/85 - 29709
E-Mail: drummer@ikt.uni-erlangen.de

Amerika / The Americas

Prof. Prof. hon. Dr. Tim A. Osswald,
verantwortlich
Polymer Engineering Center, Director
University of Wisconsin-Madison
1513 University Avenue
Madison, WI 53706
USA
Tel.: +1 608/263 9538
Fax: +1 608/265 2316
E-Mail: osswald@enr.wisc.edu

Verlag / Publisher:

Carl-Hanser-Verlag GmbH & Co. KG
Wolfgang Beisler
Geschäftsführer
Kolbergerstraße 22
D-81679 München
Tel.: +49 (0)89/99830-0
Fax: +49 (0)89/98480-9
E-Mail: info@hanser.de

Redaktion / Editorial Office:

Dr.-Ing. Eva Bittmann
Christopher Fischer, M.Sc.
E-Mail: redaktion@kunststofftech.com

Beirat / Advisory Board:

Experten aus Forschung und Industrie, gelistet
unter www.kunststofftech.com