

Bestimmung der mechanischen Eigenschaften  
von Polyvinylchlorid-hart (PVC-U)  
mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA)

genehmigte Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

von  
M. Sc. Benjamin Baudrit  
aus Nantes (Frankreich)

Osnabrück 2007



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand und wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Forschung und Entwicklung des Süddeutschen Kunststoff-Zentrums (SKZ-KFE gGmbH) im Bereich Schweißen von Kunststoffen von Februar 2004 bis März 2007.

Herrn Prof. Dr. M. Lechner danke ich für die Übernahme des Referats, die Betreuung dieser Doktorarbeit, die konstruktiven Hinweise sowie die kritische Durchsicht meines Manuskriptes.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Prof. Dr. B. Schmitt, der durch wertvolle Anregungen und Diskussionen zum Gelingen der Arbeit als Korreferent beigetragen hat.

Herrn Dr. M. Bastian danke ich sehr herzlich für die Bearbeitungsmöglichkeit des interessanten Themas und die Betreuung der Arbeit. Für das mir entgegengebrachte Vertrauen bei verschiedensten Forschungsprojekten möchte ich mich ebenfalls bedanken. Ich freue mich ebenso über die Möglichkeit, zukünftig im SKZ unter seiner Leitung weiterzuarbeiten.

Für die stets anregenden Gespräche bedanke ich mich sehr herzlich bei Herrn Dr. H. Klingensfuß und Herrn Dr. A. Zahn. Es war mir ein Vergnügen, sehr eng mit ihnen zusammen zu arbeiten und ich wünsche Herrn Dr. H. Klingensfuß alles Gute in seinem hoch verdienten Ruhestand.

Für die vielfältigen Diskussionen möchte ich mich bei meinen Kollegen W. Langlouis (für den Bereich „Schweißen“), J. Federolf (für den Bereich „Analytik“) und O. Stübs (für den Bereich „Deutsche Grammatik“) bedanken. Ich danke ebenfalls Frau I. Radovanovic für den umfangreichen und wertvollen Gedanken- und Informationsaustausch nicht nur zu beruflichen Themen. Weiterhin gilt mein Dank allen Kollegen des Instituts aus den verschiedenen Abteilungen.

Für die gute Zusammenarbeit bei den REM-Untersuchungen und den SAXS-Messungen bedanke ich mich sehr herzlich bei Frau E. Möller und Herrn H. Eickmeier vom Institut für physikalische Chemie an der Universität Osnabrück.

Für die Bereitstellung von Versuchsmaterialien, ohne die diese Arbeit nicht durchführbar gewesen wäre, bedanke ich mich bei den Firmen Omya AG, REHAU AG, Vinnolit GmbH, Inoutic GmbH und profine GmbH. Weiterhin möchte ich Herrn Dr. M. Stöger und Herrn J. Leonhardt für die Anregungen und Diskussionen danken.

Nicht zuletzt danke ich meiner Freundin Luba, meinen Eltern und meiner Schwester für ihre Geduld (besonders während der Erstellung des Manuskriptes) und ihre Unterstützung.



## Zusammenfassung

Von einem Kunststofffenster aus PVC wird eine Lebensdauer von mehr als 50 Jahren erwartet. Die Güte der Fensterprofile wird deshalb im Rahmen der Qualitätssicherung bei der Produktion regelmäßig geprüft. Die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften der Fensterprofile ist folglich von zentraler Bedeutung für die PVC-Industrie. Das Ziel der vorliegenden Arbeit lag darin, eine neue Messmethode zur schnellen Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von PVC-Materialien mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) zu entwickeln.

Bei PVC-Produkten stellt der Geliergrad ein wichtiges Maß zur schnellen Bewertung der mechanischen Eigenschaften dar. Studien haben ergeben, dass die optimalen mechanischen Eigenschaften meist bei Geliertemperaturen zwischen 70 und 80 °C (je nach PVC-Rezeptur) erreicht werden. Die Parameter einer Extrusionsanlage werden daher so eingestellt, dass sich für das Profil ein Wert in diesem Bereich ergibt.

Bislang wird die oszillierende dynamische Differenzthermoanalyse (O-DSC) eingesetzt, um den Geliertemperatur zu messen. Diese Messmethode stellt dementsprechend den heutigen Stand der Technik dar. Hierbei kann der Geliertemperatur jeder PVC-Mischung ohne vorherige Kalibrierung gemessen werden. Die DSC-Analyse wird oszillierend eingesetzt, um das PVC hinsichtlich der Versuchsauswertung von den anderen Bestandteilen der Mischung (z. B. CPE oder PE-Wachs) während der Messung zu trennen. Dabei ist die Genauigkeit dieser Methode bei niedrigen und bei hohen Geliertemperaturen gleichermaßen gut. Allerdings ist das Verfahren teuer, da eine aufwendige Reinigung der Messzelle nach 50 bis 100 Messungen aufgrund der Zersetzung der PVC-Proben nötig ist. Außerdem nimmt das Messverfahren durch das oszillierende Temperaturprogramm relativ viel Zeit in Anspruch.

Wegen der genannten Nachteile wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, die mechanischen Eigenschaften von PVC-Produkten mittels einer anderen Methode (DMA) zu ermitteln. Dieses Messverfahren liefert Informationen über den Modulverlauf unter geringer, sinusförmiger dynamischer Belastung als Funktion der Frequenz und der Zeit bzw. der Temperatur. Der hierbei gemessene Speichermodul stellt die Steifigkeit eines viskoelastischen Werkstoffs dar und ist proportional zur maximalen während einer Belastungsperiode elastisch gespeicherten Arbeit. Der ermittelte Verlustmodul ist dabei proportional zur Arbeit, die während einer Belastungsperiode im Material dissipiert wird. Bei einer Messung wird auch der Verlustfaktor berechnet, der das Verhältnis zwischen Verlust- und Speichermodul darstellt. Dieser dient üblicherweise als ein Maß für die Energieverluste bei einer Schwingung (bezogen auf die wiedergewinnbare Energie). Er beschreibt die mechanische Dämpfung oder innere Reibung eines viskoelastischen Systems. Ein hoher Verlustfaktor kennzeichnet somit ein Material mit hohem nichtelastischen Verformungsanteil und ein niedrigerer Verlustfaktor ein elastischeres Material. Die Ergebnisse von Messungen mit dieser Methode spiegeln somit die mechanischen Eigenschaften sehr gut wider.

Um die Zusammenhänge zwischen Geliertgrad, mechanischen Eigenschaften und mittels DMA ermittelten Kennwerten von PVC-Profilen zu analysieren, wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- A Herstellung von Profilen mit verschiedenen mechanischen Eigenschaften bzw. Geliertgraden. Es wurden dafür unterschiedliche PVC-Profile für Fenster- und Rohranwendungen bei verschiedenen Extrusionsbedingungen unter Variation von Temperatur und Drehzahl extrudiert.
- B Ermittlung der physikalischen Eigenschaften (Zugfestigkeit, Schlagzähigkeit, Härte, Thermostabilität etc.) der Proben als Funktion der Extrusionsbedingungen.
- C Bestimmung der Geliertgrade mittels O-DSC und Durchführung von DMA-Messungen für die hergestellten Profile.
- D Untersuchung der PVC-Struktur der Proben durch Kristallinitätsbestimmungen mittels SAXS und Topographieermittlungen mittels AFM und REM, um die Zusammenhänge zwischen Extrusionsbedingungen und Struktur zu analysieren.
- E Vergleich der DMA-Ergebnisse mit dem Geliertgrad, den physikalischen Eigenschaften und der Struktur (Kristallinität und Topographie) des PVC für die hergestellten Profile, um die Anwendungsmöglichkeiten der DMA für die PVC-Industrie auszuloten.

Die dynamisch-mechanische Analyse fand unter Zug (Belastungsart, die sich am besten zur Messung von thermoplastischen Kunststoffen eignet) mit einer Deformation von 5  $\mu\text{m}$ , bei einer Frequenz von 1 Hz und mit einer Heizrate von 5 K/min (zwischen Raumtemperatur und +100 °C) unter Luft statt.

Als wesentliche Ergebnisse der Untersuchungen sind zu nennen: Für eine steigende Massetemperatur wurde zwischen dem Geliertgrad und den Ergebnissen der DMA-Messungen nur eine begrenzte Korrelation (bis zu einer Verarbeitungstemperatur entsprechend dem Maximum der mechanischen Eigenschaften) festgestellt. Allerdings konnte für alle Proben, durch die Ermittlung des maximalen Verlustfaktors während der DMA-Messung, gezeigt werden, dass bei höheren Werten des maximalen Verlustfaktors bessere mechanische Eigenschaften (höhere Zugfestigkeit, Dehnungsfähigkeit und Schlagzähigkeit) zu beobachten sind.

Für Proben, die bei gleicher Massetemperatur (durch verschiedene Drehzahlen bzw. Zylindertemperaturen erzeugt) verarbeitet wurden, ist der Geliertgrad annähernd konstant geblieben. Die Massetemperatur wurde dabei durch eine Kombination aus Heizung und Scherung konstant gehalten. Die Art der Energieeinbringung beeinflusst den Geliertgrad nicht, jedoch sind die mechanischen Eigenschaften deutlich von der Erzeugungsart der Massetemperatur abhängig. Beispielsweise zeigen verschiedene um ca. 60 % gelierte Proben unterschiedliche mechanische Eigenschaften, was den bisherigen Erkenntnissen aus der Literatur (aus einem bestimmten Geliertgrad ergeben sich bestimmte mechanische Eigenschaften) deutlich widerspricht.

Die Untersuchungen zeigen auch, dass die Kristallinität der Proben geringfügig von den Extrusionsbedingungen abhängig ist. Sie liegt aber in einem sehr engen Bereich, so dass sie allenfalls einen sehr geringen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat. Eine erwartete Strukturänderung konnte ebenfalls als Funktion einer steigenden Massetemperatur mittels REM- und AFM-Aufnahmen sehr anschaulich visualisiert werden.

Durch DMA-Messungen ist es folglich möglich, eine PVC-Rezeptur, die bei unterschiedlichen Parametern verarbeitet wurde, zu untersuchen, um die optimalen Extrusionsparameter festzulegen. DMA-Untersuchungen sind auch zur Optimierung von Extrusionswerkzeugen geeignet, da der maximale Verlustfaktor an Proben, die an unterschiedlichen Stellen eines Profils entnommen wurden, gemessen werden kann. Dadurch kann ein Werkzeug so optimiert werden, dass an verschiedenen Stellen eines Profils ein möglichst gleichmäßiger maximaler Verlustfaktor und damit gleichmäßig gute mechanische Eigenschaften vorhanden sind.

Vor den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen war die O-DSC-Messmethode zur Geliergradbestimmung die einzige sinnvolle Variante zur schnellen Bewertung der mechanischen Eigenschaften von PVC. Ihre Grenzen (u. a. eine bedingte Korrelation mit den Schlag- und Zugeigenschaften) wurden in der vorliegenden Arbeit aufgezeigt. Neben der bislang eingesetzten O-DSC-Messmethode steht nun das DMA-Verfahren zur Analyse von PVC-Produkten zur Verfügung, das gegenüber der O-DSC-Analyse schneller, genauer, reproduzierbarer und kostengünstiger ist. Dadurch wird eine Aussage über das Niveau der mechanischen Eigenschaften verschieden hergestellter Proben aus einer gleichen PVC-Rezeptur möglich. Allerdings können gemäß der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit unterschiedliche Rezepturen hinsichtlich einer Bewertung der mechanischen Eigenschaften nicht erfolgreich miteinander verglichen werden (genau wie bei der O-DSC-Analyse).

## **Abstract**

Nowadays it is expected that a PVC window life exceeds 50 years. Therefore, the performance of window profiles is regularly controlled for quality assurance. Consequently, the determination of their mechanical properties is very important. The aim of this work was to develop a new method to determine rapidly the mechanical properties of PVC materials by means of dynamical mechanical analysis (DMA).

For PVC products the level of gelation is very important for estimating the mechanical properties. Studies already showed that the optimum mechanical properties are usually achieved for levels of gelation between 70 and 80 % (according to the PVC formulation). Therefore, the parameters of extrusion lines have to be optimized in order to get a degree of gelation around this level.

So far, the oscillatory dynamical differential scanning calorimetry (O-DSC) has been used to measure the level of gelation. This method represents the current state of the art and allows determining the degree of gelation of any PVC formulation without prior calibration. The DSC analysis is performed in oscillatory mode to distinguish the PVC materials (regarding the sample evaluation) from other components of the formulation (e. g. CPE or PE wax) during the measurement. Thereby, the method is equally accurate for low as well as for high levels of gelation. However, this technique is relatively expensive because of the required cleaning of the measuring chamber, which has to be performed after every 50 to 100 measurements due to the degradation of the PVC samples. Furthermore, the analysis is time-consuming because of the oscillatory temperature program.

Due to the disadvantages of the O-DSC analyse mentioned above, the aim of this work was to estimate the mechanical properties of PVC products by means of an alternative method (DMA). Performing such analyses provides information on the modulus behaviour under small sinusoidal dynamical load according to frequency and time or frequency and temperature respectively. Thereby, the measured storage modulus represents the stiffness of a visco-elastic material and is proportional to the maximum of the elastic stored work during a load period. On its part, the determined loss modulus is directly proportional to the energy dissipated during a load period in the material. The calculated loss factor stands for the ratio of loss to storage modulus. It represents the energy loss during an oscillation period (based on regaining energy) and describes the mechanical damping or the interior friction of a visco-elastic material. Thus, a high loss factor characterises a non-elastic system, a low loss factor an elastic one. The results of the analysis reflect consequently the mechanical properties of the material.

To analyse the correlation between level of gelation, mechanical properties, and DMA specific values for PVC profiles, the following experiments were performed:

- A Production of profiles with different mechanical properties and levels of gelation. Different PVC samples for pipe and window applications were produced under various extrusion parameters by varying the barrel temperature and the screw revolution speed.
- B Determination of the physical properties (tensile strength, impact resistance, hardness, thermostability, etc.) of the samples.
- C Evaluation of the level of gelation by means of O-DSC and performance of DMA measurements for the manufactured profiles.
- D Analysis of the PVC morphology by crystallinity determination using SAXS and by topography investigation using AFM and SEM in order to study the correlation between extrusion conditions and structure.
- E Comparison of the DMA results with the levels of gelation, the mechanical properties, and the PVC morphologies (crystallinity and topography) for the PVC extruded profiles in order to analyse the applicability of DMA in the PVC industry.

The dynamical mechanical analysis was performed under tensile load, which is the most suitable type of deformation for thermoplastic materials, within a deformation of 5  $\mu\text{m}$  at a frequency of 1 Hz using a heat rate of 5 K/min between room temperature and 100 °C under air atmosphere.

As results only a limited correlation (till a processing temperature corresponding to the maximum mechanical properties) was established between the level of gelation and the DMA results for increasing melt temperatures. However, it was possible to demonstrate that better mechanical properties (higher tensile strength, strain capacity, and impact resistance) correlated well with high maximum loss factors determined during DMA measurements.

The level of gelation remained approximately constant for samples processed at a melt temperature, which was kept unchanged by choosing suitable combination of heating and shearing. The way of the energy input did not influence the level of gelation. However, the mechanical properties depended on the way of energy input in the material. For example, different samples possessing a level of gelation of about 60 % showed totally dissimilar mechanical properties. These results disagree with the existing knowledge for which a certain level of gelation corresponds to a definite level of mechanical properties.

The experiments also demonstrated that the crystallinity of the samples only slightly depended on the extrusion conditions. It remained in such a small range that it had minor if any influence at all on the mechanical properties. An expected structure change was detectable as function of an increasing melt temperature by means of SEM and AFM pictures, too.

By performing DMA it is thus possible to analyse a PVC formulation processed under various conditions in order to determine the optimum extrusion parameters. DMA may be used to optimize dies as the maximum loss factor can be determined at various positions across a profile. Thereby it should be possible to design a die in such a way that a constant maximum loss factor and consequently constant good mechanical properties are reached at different positions across the profile.

Prior to the results of this present work an O-DSC analysis was the only way to determine levels of gelation rapidly in order to get information on the mechanical properties of PVC products. The limits of this method (e. g. a restricted correlation with the impact resistance and the tensile strength) were demonstrated in this work. In addition to the O-DSC analysis the DMA method, which is faster, more accurate, more reproducible, and less expensive, is now available in order to establish a rapid statement on the level of the mechanical properties for differently processed samples possessing the same PVC formulation. However, according to the results of this work it is not possible to successfully compare (concerning an estimation of the mechanical properties) DMA results (as well as O-DSC analyses) obtained for different PVC compositions.

## Résumé

Actuellement, il est attendu de toute fenêtre en PVC d'avoir une durée de vie supérieure à 50 ans. C'est pourquoi la qualité des profilés est contrôlée régulièrement lors de leur production. La détermination de leurs propriétés mécaniques est ainsi très importante pour l'industrie du PVC. Le but de cette étude a été de développer une nouvelle méthode pour déterminer rapidement les propriétés mécaniques des matériaux en PVC au moyen d'une analyse mécanique dynamique (DMA).

Le taux de gélification représente une dimension très importante permettant d'évaluer rapidement les propriétés physiques de produits en PVC. De précédentes études ont démontré que les propriétés mécaniques étaient optimales pour un taux de gélification compris entre 70 et 80 % (en fonction de la composition du PVC). Les paramètres d'extrusion sont ainsi généralement réglés de manière à ce qu'un tel taux de gélification soit atteint lors de la production de profilés.

Jusqu'à présent, seule la calorimétrie différentielle oscillatoire à balayage (O-DSC) est employée et représente la meilleure méthode pour mesurer le taux de gélification. Il peut, en effet, être déterminé pour chaque composition de PVC sans calibrage préalable. L'analyse DSC est ici appliquée en mode oscillatoire de manière à séparer (pour l'interprétation des résultats) le PVC des autres composants, tels que le CPE ou la cire de PE, lors de la mesure. La précision de cette méthode est tout aussi bonne pour déterminer de bas et de hauts taux de gélification. Cependant, ce procédé est très onéreux car un nettoyage du four laborieux est nécessaire toutes les 50 à 100 mesures à cause de la décomposition des échantillons de PVC. Cette méthode demande, en outre, beaucoup de temps en raison du programme de température en mode oscillatoire.

En raison des inconvénients précédemment cités, il a été essayé lors de cette étude de développer une autre méthode d'évaluation des propriétés mécaniques des produits en PVC: la DMA. Ce procédé de mesure dispense des informations sur le module viscoélastique par déformation dynamique sinusoïdale en fonction de la fréquence et de la température. Lors d'une mesure, la composante élastique du module représente la rigidité d'un matériau viscoélastique et est proportionnelle à l'énergie mécanique restituée lors de la contrainte. La composante visqueuse du module caractérise, quant à lui, l'amortissement visqueux d'un matériau viscoélastique. Il représente ainsi l'énergie dissipée sous forme de chaleur durant la déformation. Lors d'une analyse mécanique dynamique, le facteur de perte peut aussi être calculé. Il caractérise l'amortissement durant la déformation, soit la capacité du matériau à dissiper l'énergie mécanique en chaleur. Il représente ainsi le rapport entre la composante visqueuse et la composante élastique du module. Un facteur de perte peu élevé caractérise dès lors un matériau possédant une capacité de déformation de type élastique tandis qu'un facteur de perte plus élevé qualifie un matériau ayant une capacité de déformation de type visqueux. Les résultats de ce type de mesure reflètent ainsi les propriétés mécaniques d'un échantillon.

Les étapes suivantes ont été entreprises afin d'analyser les corrélations entre le taux de gélification, les propriétés mécaniques et les paramètres caractéristiques d'une DMA pour des profilés en PVC:

- A Confection de profilés possédant différents taux de gélification et propriétés mécaniques. A cet effet, divers échantillons de PVC (compositions pour application dans les domaines des fenêtres et des tubes) ont été extrudés en variant la température et la vitesse d'extrusion.
- B Détermination des propriétés physiques (résistance à la traction, résistance au choc, dureté, stabilité thermique, etc.) des échantillons en fonction des paramètres d'extrusion.
- C Recherche du taux de gélification au moyen de l'analyse O-DSC et mesure de DMA pour les profilés fabriqués.
- D Analyse de la structure du PVC par détermination du taux de cristallinité et étude de la topographie par AFM et MEB pour comprendre la corrélation entre les conditions d'extrusion et la structure du PVC.
- E Comparaison entre les résultats obtenus par la DMA et le taux de gélification, les propriétés physiques et la structure (cristallinité et topographie) des profilés extrudés pour explorer le potentiel de l'application de la DMA dans le monde de l'industrie du PVC.

L'analyse mécanique dynamique a été effectuée par traction qui est le type de déformation le plus applicable aux thermoplastiques. Cette déformation était de  $5\ \mu\text{m}$  à une fréquence de 1 Hz pour une vitesse de chauffage de 5 K/min entre température ambiante et 100 °C sous atmosphère normale.

Les résultats principaux sont les suivants: Pour une température d'extrusion croissante, il a été observé que le taux de gélification et les résultats obtenus par DMA ne sont en corrélation que jusqu'à une température pour laquelle les propriétés mécaniques sont maximales. Cependant, la détermination du facteur de perte maximal mesuré durant une DMA a montré que de meilleures propriétés mécaniques (résistance à la traction, extensibilité et résistance au choc) ont été obtenues pour des échantillons possédant des facteurs de perte maximaux élevés.

Pour des profilés extrudés à la même température (obtenue par différentes vitesses d'extrusion et ainsi différents cisaillements en combinaison avec diverses températures de cylindre), le taux de gélification est resté quasiment constant. La manière de l'apport énergétique pour la fusion du PVC n'a en rien influé sur le taux de gélification, alors que les propriétés mécaniques en sont très dépendantes. Par exemple, différents échantillons possédant un taux de gélification de 60 % ont affiché des propriétés mécaniques très différentes, ce qui va à l'encontre des connaissances actuelles sur le PVC où l'on pensait jusqu'à présent qu'à un certain taux de gélification correspondait un niveau de propriétés mécaniques bien défini pour une même composition de PVC.

Les expériences ont montré par ailleurs que la cristallinité des échantillons était seulement faiblement influencée par les conditions d'extrusion. La cristallinité est toujours restée dans un domaine très restreint ce qui tend à prouver que son influence sur les propriétés mécaniques des échantillons de cette étude a été faible voire nulle. Conformément aux attentes, un

changement de structure en fonction de la température d'extrusion a été observé grâce à des photographies prises au moyen de MEB et d'AFM. Les échantillons présentaient, pour une température d'extrusion croissante, une nette disparition des grains de PVC et des agglomérats tout comme une apparition des domaines.

A l'aide de la DMA, il est ainsi possible d'étudier une formulation de PVC ayant été extrudé selon différentes conditions de manière à déterminer les paramètres d'extrusion les plus adéquats (pour lesquels résultent les meilleures propriétés mécaniques). La DMA peut aussi permettre d'optimiser une filière d'extrusion car le facteur de perte maximal peut être mesuré en différentes positions dans la coupe transversale d'un profilé. De cette façon, la filière peut être construite de manière à ce que le profilé possède en différentes positions le même facteur de perte maximal et ainsi les mêmes propriétés mécaniques (et les meilleures possible).

Avant cette étude, l'analyse par O-DSC était la seule méthode qui, par détermination du taux de gélification, permettait d'obtenir rapidement des informations sur le niveau des propriétés mécaniques de profilés en PVC. Les limites de cette méthode (entre autre une corrélation restreinte avec les propriétés de traction et de résistance au choc) ont été établies dans cette recherche. Dorénavant, il est possible d'analyser les produits en PVC à l'aide de la DMA qui est un procédé plus rapide, plus précis, plus reproductible et moins onéreux. Il est ainsi relativement simple d'évaluer les propriétés mécaniques de différents échantillons d'une même formulation de PVC. Cependant, les résultats de cette étude ont démontré qu'une comparaison des propriétés mécaniques de différentes compositions de PVC n'est pas plus possible à l'aide de la DMA qu'elle ne l'est par analyse O-DSC.

# Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

## Abkürzung

AFM	Atomic Force Microscope (Rasterkraftmikroskop)
CPE	Chlorinated Polyethylene (nachchloriertes Polyethylen)
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Differenzthermoanalyse)
DVGW	Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V., Bonn
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis (energiedispersive Röntgenmikroanalyse)
E-Modul	Elastizitätsmodul
E-PVC	Polyvinylchlorid mittels Emulsionspolymerisation hergestellt
EVA	Ethylen-Vinylacetat-Copolymer
G-Modul	Schubmodul
GZ	Gütezeichen
IKV	Institut für Kunststoffverarbeitung der RWTH Aachen
M-PVC	Polyvinylchlorid mittels Massepolymerisation hergestellt
MFR	Melt Mass-Flow Rate (Schmelze-Massefließrate)
NIR	Near Infrared Spectroscopy (Nahinfrarot Spektroskopie)
O-DSC	Oscillatory Dynamical Differential Scanning Calorimetry (oszillierende dynamische Differenzthermoanalyse)
PBA	Polybutylacrylat
PE	Polyethylen
phr	Per Hundred Resin (Gewichtsteile)
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
PVC-C	Chlorinated Polyvinylchloride (nachchloriertes PVC)
PVC-HI	High Impact Polyvinylchloride (schlagzähes PVC)
PVC-P	Plasticized Polyvinylchloride (PVC-weich)
PVC-U	Unplasticized Polyvinylchloride (PVC-hart)
REM	Rasterelektronenmikroskop

RAL	Reichsausschuss für Lieferbedingungen, Sankt Augustin
rpm	Revolutions per Minute (Drehzahl)
SAXS	Small-Angle X-Ray Scattering (Röntgenstreuung)
SKZ	Süddeutsches Kunststoff-Zentrum, Würzburg
S-PVC	Polyvinylchlorid mittels Suspensionspolymerisation hergestellt
VC	Vinylchlorid

### Physikalische Größe

$a_{cN}$	Charpy-Kerbschlagzähigkeit	[kJ/m <sup>2</sup> ]
$a_{tU}$	Schlagzugzähigkeit	[kJ/m <sup>2</sup> ]
$c_p$	Spezifische Wärmekapazität	[J/g·K]
$E^*$	Komplexer Elastizitätsmodul	[MPa]
$E'$	Speichermodul des Elastizitätsmoduls	[MPa]
$E''$	Verlustmodul des Elastizitätsmoduls	[MPa]
$f$	Frequenz	[Hz]
$F$	Kraft	[N]
$G^*$	Komplexer Schubmodul	[MPa]
$G'$	Speichermodul des Schubmoduls	[MPa]
$G''$	Verlustmodul des Schubmoduls	[MPa]
$HB$	Härte nach Brinell	[N/mm <sup>2</sup> ]
$K$	Kristallinität bzw. Kristallisationsgrad	[%]
$L/D$	Längen- Durchmesser Verhältnis eines Extruders	[-]
$L/R$	Längen- Durchmesser Verhältnis einer Kapillare	[-]
$n$	Viskositätskorrekturfaktor	[-]
$p$	Druck	[bar]
$R^2$	Bestimmtheitsmaß	[-]
$t$	Zeit	[s]
$T$	Temperatur	[°C]
$T_G$	Glasübergangstemperatur	[°C]
$v_h$	Heizrate	[K/min]
$v_k$	Kühlrate	[K/min]

---

$\Delta H$	Enthalpie	[J]
$\tan \delta$	Verlustfaktor	[-]
$\delta$	Phasenwinkel	[rad]
$\varepsilon$	Verformung oder Dehnung	[%]
$\varepsilon_R$	Bruchdehnung	[%]
$\varepsilon_{\sigma_{\max}}$	Dehnung bei maximaler Zugfestigkeit	[%]
$\Phi$	Flächenintegral	[a. u.]
$\gamma$	Scherung	[-]
$\mathbf{g}$	Schergeschwindigkeit	[s <sup>-1</sup> ]
$\eta$	Viskosität	[Pa·s]
$\rho$	Dichte	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\sigma$	Zugfestigkeit oder Spannung	[MPa]
$\sigma_R$	Zugfestigkeit beim Bruch	[MPa]
$\sigma_{\max}$	Maximale Zugfestigkeit	[MPa]
$\tau$	Schubspannung	[MPa]
$\omega$	Kreisfrequenz	[Hz]

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Allgemeines zu PVC	1
1.2	PVC-Herstellung	1
1.3	Herstellung eines Dryblends aus PVC-U	4
1.3.1	Füllstoffe	5
1.3.2	Stabilisatoren	5
1.3.3	Gleitmittel	5
1.3.4	Schlagzähmodifikatoren	6
1.3.5	Farbmittel	6
1.4	Extrusion eines Dryblends aus PVC-U	6
1.5	Eigenschaften von PVC-U Profilen	9
1.6	Einsatzgebiete von PVC-U Profilen	9
<b>2</b>	<b>Problemstellung und Zielsetzung</b>	<b>10</b>
<b>3</b>	<b>Stand der Technik</b>	<b>11</b>
3.1	Charakterisierung von PVC-U-Profilen	11
3.1.1	Mechanische Eigenschaften und deren Bestimmung	11
3.1.2	Erläuterung zum Geliergrad	11
3.1.3	Messmethoden zur Geliergradbestimmung	14
3.1.3.1	Chemische Bestimmung	14
3.1.3.2	Härtebestimmung	14
3.1.3.3	Optische Bestimmung	15
3.1.3.4	Rheologische Bestimmung	15
3.1.3.5	Thermische Bestimmung	19
3.1.3.6	Spektroskopische Bestimmung	21
3.1.4	Kristallinität	22
3.2	Erläuterung zur Dynamisch-Mechanischen Analyse	23
3.2.1	Grundlagen der DMA	23
3.2.2	Messprinzip und -parameter	25
<b>4</b>	<b>Vorgehensweise</b>	<b>29</b>
<b>5</b>	<b>Experimentelle Durchführung und Ergebnisse</b>	<b>30</b>
5.1	Herstellung der Profile	30
5.1.1	Fensterrezeptur der Fa. Vinnolit GmbH	30
5.1.2	Fensterrezeptur der Fa. Omya AG	32
5.1.2.1	Versuchsreihe „Variation der Zylinder- und Werkzeugtemperatur“	35
5.1.2.2	Versuchsreihe „Variation der Drehzahl“	37
5.1.3	Rohrrezeptur der Fa. REHAU AG	39
5.2	Konditionierung der Proben	41
5.3	Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der Profile	42
5.3.1	Zugfestigkeit	42
5.3.1.1	Rezeptur der Fa. Vinnolit GmbH	43

5.3.1.2 Rezeptur der Fa. Omya AG.....	43
5.3.1.3 Rezeptur der Fa. REHAU AG.....	47
5.3.2 Schlagzähigkeit .....	47
5.3.2.1 Rezeptur der Fa. Vinnolit GmbH.....	47
5.3.2.2 Rezeptur der Fa. Omya AG.....	48
5.3.2.3 Rezeptur der Fa. REHAU AG.....	51
5.3.3 Mikrohärtigkeit.....	52
5.4 Bestimmung der thermischen Eigenschaften der Profile.....	53
5.4.1 Thermostabilität .....	53
5.4.2 Geliergradbestimmung mittels O-DSC .....	54
5.4.2.1 Rezeptur der Fa. Vinnolit GmbH.....	54
5.4.2.2 Rezeptur der Fa. Omya AG.....	55
5.4.2.3 Rezeptur der Fa. REHAU AG.....	59
5.5 Bestimmung der thermo-mechanischen Eigenschaften der Profile mittels DMA.....	60
5.5.1 Rezeptur der Fa. Vinnolit GmbH.....	64
5.5.2 Rezeptur der Fa. Omya AG.....	65
5.5.2.1 Versuchsreihe „Variation der Zylinder- und Werkzeugtemperatur“ .....	65
5.5.2.2 Versuchsreihe „Variation der Drehzahl“ .....	66
5.5.3 Rezeptur der Fa. REHAU AG.....	68
5.6 Untersuchung der PVC-U-Struktur.....	69
5.6.1 Kristallinitätsbestimmung mittels SAXS .....	69
5.6.2 Topographieermittlung mittels AFM .....	71
5.6.3 Topographieermittlung mittels REM .....	73
<b>6 Korrelation der experimentellen Ergebnisse.....</b>	<b>76</b>
6.1 Korrelation zwischen DMA-Ergebnissen und Geliergrad .....	76
6.1.1 Rezeptur der Fa. Vinnolit GmbH.....	76
6.1.2 Rezeptur der Fa. Omya AG.....	77
6.1.2.1 Versuchsreihe „Variation der Zylinder- und Werkzeugtemperatur“ .....	77
6.1.2.2 Versuchsreihe „Variation der Drehzahl“ .....	77
6.1.3 Rezeptur der Fa. REHAU AG.....	78
6.2 Korrelation zwischen DMA-Ergebnissen und mechanischen Eigenschaften.....	79
6.2.1 Rezeptur der Fa. Vinnolit GmbH.....	79
6.2.2 Rezeptur der Fa. Omya AG.....	80
6.2.2.1 Versuchsreihe „Variation der Zylinder- und Werkzeugtemperatur“ .....	80
6.2.2.2 Versuchsreihe „Variation der Drehzahl“ .....	83
6.2.3 Rezeptur der Fa. REHAU AG.....	85
6.3 Korrelation zwischen DMA-Ergebnissen und PVC-U-Struktur.....	88
<b>7 Resümee und Ausblick.....</b>	<b>90</b>
<b>8 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>94</b>
<b>9 Lebenslauf.....</b>	<b>100</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Allgemeines zu PVC

Polyvinylchlorid (PVC) steht beim globalen Verbrauch von Kunststoffen an dritter Stelle hinter Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP). Trotz immer stärker werdender Konkurrenz durch andere Werkstoffe entfallen etwa 20 % der weltweiten Kunststoffproduktion auf PVC. Da diese Werkstoffgruppe sich mit den wachsenden Anforderungen ständig weiterentwickelt hat – ökonomisch, technologisch und ökologisch – und auch weiterhin entsprechende Potenziale besitzt, wächst seine Verwendung voraussichtlich auch in Zukunft. Trotz nachteiliger thermischer Instabilität und dadurch engem Verarbeitungstemperaturbereich werden für PVC immer neue Anwendungsgebiete aufgrund seiner hochwertigen physikalischen Eigenschaften erschlossen. Bestimmend hierfür sind vor allem der günstige Preis, die hohe Oberflächengüte des Produktes, die hervorragenden chemischen und mechanischen Eigenschaften, die leichte Compoundierbarkeit sowie die gute Schweißbarkeit. PVC ist also ein vielseitiger Kunststoff und findet insbesondere in den Bereichen Bau, Medizin sowie Automobil Verwendung [War78, Men85, Hül86, Blo91, Ebe04, Fra05].

## 1.2 PVC-Herstellung

Die Reaktion von Vinylchlorid (VC bzw.  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ ) zu PVC erfolgt über den klassischen Weg einer radikalisch initiierten Polymerisation, wie er in Abbildung 1 dargestellt ist. Als Aktivatoren (R-R) dienen meist Peroxide ( $\text{R}_1\text{-OO-R}_2$ ). Der Polymerisationsschritt kann über verschiedene technische Verfahren erfolgen, die es jeweils erlauben, PVC-Typen mit unterschiedlichen Eigenschaften gezielt für bestimmte Anwendungsgebiete zu produzieren. Die radikalische Polymerisation erfolgt entweder durch eine Kopf-Schwanz, Kopf-Kopf oder zufallsbedingte Konfiguration, wobei die erste Variante am häufigsten vorzufinden ist [Bec85, Smi93, NN01].

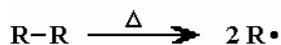
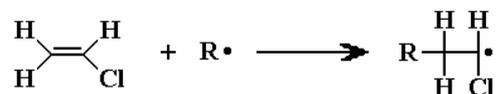
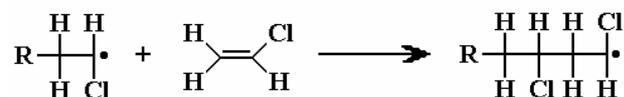
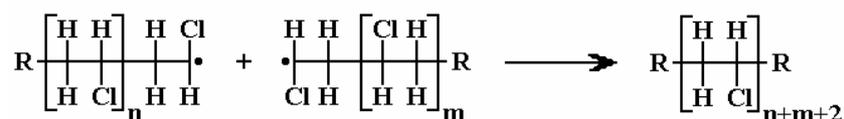
**Radikalbildung****Startreaktion****Kettenwachstum****Kettenabbruch**

Abbildung 1: Radikalische syndiotaktische Kopf-Schwanz-Polymerisation von Vinylchlorid

Vinylchlorid wird heute großtechnisch nach drei grundsätzlich verschiedenen Verfahren polymerisiert. Diese sind:

- die Emulsionspolymerisation für das Emulsions-PVC (E-PVC),
- die Massepolymerisation für das Masse-PVC (M-PVC) und
- die Suspensionspolymerisation für das Suspensions-PVC (S-PVC).

Unter Polymerisation in Emulsion wird die feinste Verteilung einer Flüssigkeit in einer anderen, aber nicht mit ihr mischbaren, Flüssigkeit (z. B. in Wasser) verstanden. Um diese feinste Verteilung zu stabilisieren, werden in der Regel sogenannte Emulgatoren als Hilfsstoffe bei der Herstellung von Emulsionen zugesetzt. Im Falle der Emulsionspolymerisation wird das weitgehend wasserunlösliche Monomer in Form kleinster Tröpfchen in Wasser emulgiert. Gleichzeitig werden zur Stabilisierung der Emulsion wasserlösliche Emulgatoren (wie z. B. Seifen) zugesetzt, die in Wasser sogenannte Micellen bilden, in denen sich Monomere einlagern können. Außerdem wird mit wasserlöslichen Radikalbildnern wie z. B.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Kaliumperoxodisulfat) gearbeitet.

Bei der Polymerisation in Substanz oder Polymerisation in Masse reagieren die Monomere in reiner Form unter Zugabe von Initiatoren, eventuell auch Katalysatoren, aber nicht in Gegenwart von Lösemitteln. Hierzu sind bestimmte Reaktionsbedingungen wie erhöhter Druck und hohe Temperatur erforderlich. Ein besonderes Problem stellt bei diesem Verfahren die kontrollierte Abführung der entstehenden Reaktionswärme dar. Bekanntlich ist die Polymerisation ein exothermer Prozess. Dies bedeutet, dass die dabei entstehende Wärme abgeführt

werden muss. Eine Möglichkeit bietet der Einsatz von großflächigen Reaktionsräumen, wie z. B. Durchflussrohrsysteme.

Unter Polymerisation in Suspension oder Perlpolymerisation wird die Aufschwemmung sehr feiner fester Teilchen in einer Flüssigkeit verstanden. Im Gegensatz zur Emulsion liegt hier kein Stoffgemisch flüssig-flüssig, sondern fest-flüssig vor. Wie bei der Emulsionspolymerisation startet die Reaktion in flüssiger (meist wässriger) Phase. Zunächst wird das wasserunlösliche, flüssige Monomer durch intensives mechanisches Rühren, z. B. in Rührkesseln, in Wasser zu feinen „Öltröpfchen“ zerteilt. Die Polymerisation startet ebenfalls durch Zugabe von Initiatoren, die in der Regel im Monomer löslich sind. Um das Zusammenlaufen und Aneinanderkleben der polymerisierenden Tröpfchen zu verhindern, werden kleine Mengen von Suspendierhilfsmitteln (u. a. Schutzkolloide) zugegeben. Am Ende der Polymerisation fällt das Polymerisat als eine Aufschlämmung von meist festen kleinen Perlen (Durchmesser bis zu einigen Millimetern) an, also eine Suspension. Von dieser Suspension lässt sich das Suspensionswasser durch Filtrieren und Trocknen leicht entfernen [Kai05].

Der Suspensionspolymerisation kommt eine überragende Bedeutung zu. In Westeuropa beträgt der Anteil an S-PVC rund 70 %, der des E-PVC ca. 18 % und der des M-PVC 12 %. Weltweit liegt sogar der S-PVC-Anteil bei ca. 85 % [All03].

Die Bildung des Polymerkorns während der S-Polymerisation verläuft über mehrere Stufen (siehe Abbildung 2), sowohl in Bezug auf die Ausbildung der inneren Struktur des PVC-Korns, gekennzeichnet durch Porosität, als auch auf die Bildung des Polymerkorns selbst, gekennzeichnet durch mittleren Korndurchmesser, Korngrößenverteilung, Schüttdichte und Rieselfähigkeit [Bec85, Lyn89].

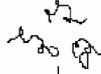
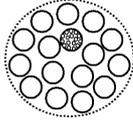
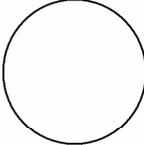
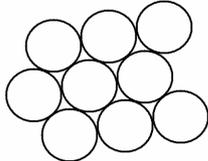
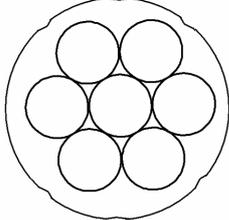
<u>Wachstumsschritt</u>	<u>Teilchen-Typ</u>	<u>Form</u>	<u>Umsatz</u>	<u>Teilchengröße</u>
Initiierung (R· + VC)	Makroradikale		-	-
Erste Aggregation	Mikro-Domäne		-	100-300 Å
Zweite Aggregation	Domäne		< 1 %	0,1-0,2 µm
Wachstum	Primärteilchen		1-2 %	0,5-2,0 µm
Dritte Aggregation	Agglomerat		4-10 %	5-10 µm
Wachstum	PVC-Korn		90 %	100-180 µm

Abbildung 2: Mechanismus der VC-Polymerisation und PVC-Morphologie [Bec85]

### 1.3 Herstellung eines Dryblends aus PVC-U

Nach dem Polymerisationsprozess ist PVC nicht gelierfähig und muss vor der Extrusion aufbereitet werden. Die Partikel werden dazu mit verschiedenen Additiven (z. B. Füllstoffen, Weichmachern, UV-Stabilisatoren, Pigmenten, Gleitmitteln, Schlagzähmodifikatoren etc.) gemischt, um das PVC anwendungsbezogen verarbeiten zu können. Durch diesen Compoundierprozess entsteht das sogenannte Dryblend. Hier muss zwischen PVC-hart (oder PVC-U für „unplasticized PVC“) und PVC-weich (oder PVC-P für „plasticized PVC“) differenziert werden. PVC-U wird dabei ohne Weichmacher und PVC-P mit Weichmachern verarbeitet. Dabei entstehen Produkte mit verschiedenen mechanischen, chemischen und thermischen Eigenschaften [Mar03]. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf PVC-U.

Jede PVC-U-Dryblendherstellung beginnt mit der Dosierung und dem Mischen der Rezeptur. Dies geschieht bis auf wenige Ausnahmen in einem Heiz-Kühlmischer, wobei das PVC-U mit den Additiven homogen vermischt wird. Im Mischer laufen Verteil- und Zerteilvorgänge und ein Diffusionsprozess der flüssigen Komponenten ab, die vom Pulverkorn aufgenommen

werden müssen. Am Ende dieses Prozesses ist das Dryblend rieselfähig und kann z. B. in einem Extruder weiterverarbeitet werden [Krü85].

Die Additivmengen der Rezeptur unterscheiden sich je nachdem, ob z. B. ein Rohr- oder ein Fensterdryblend hergestellt wird. An die verwendeten Additive werden im Allgemeinen hohe Anforderungen gestellt: Sie müssen in möglichst geringer Konzentration eine hohe Wirkung erzielen, die durch die unterschiedlichen Herstellungsprozesse für das Kunststoff-Formteil nicht beeinträchtigt werden darf. Sie müssen dem Formteil während dessen Gebrauchsdauer die gewünschten Eigenschaften verleihen. Sie sollen auch aus Konsumentensicht sicher anwendbar sein [Fra05]. Die wichtigsten Additive werden im Folgenden kurz erläutert.

### 1.3.1 Füllstoffe

PVC-U lässt sich mit Füllstoffen versehen, deren Hauptzweck darin besteht, das Mischungsvolumen zu erhöhen und den Preis zu senken. Unter dem Begriff „Füllstoff“ werden vorzugsweise zerkleinerte, feste, meist anorganische Stoffe unterschiedlicher Korngröße und Teilchenform verstanden. Es werden vor allem Rezepturen für Rohre und Profile mit Kalziumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) versehen. Abwasserrohre enthalten beispielsweise 10-30 Gewichtsteile, Fensterprofile 5 bis 10 und Profile für Sockelleisten und Rollläden 25 bis 30.

### 1.3.2 Stabilisatoren

PVC-U muss vor allem bei der Verarbeitung, aber auch bei der Nutzung, gegen thermischen Abbau, der sich ab ca. 120-130 °C bereits deutlich bemerkbar macht, geschützt werden.

Die Abbaureaktionen können durch Additive verzögert oder gestoppt werden. Dabei ist eine Kombination von Thermo- und Lichtstabilisatoren in einer Komponente möglich. Erst diese Additive machen den breiten Einsatz von PVC-U möglich. Allerdings nehmen sie deutlichen Einfluss auf die Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften des PVC-U. Deshalb muss das Stabilisatorsystem auf die jeweilige Verarbeitung und Anwendung angepasst werden.

Für die Stabilisierung von PVC-U-Dryblends stehen Organometall-Stabilisatoren mit Mischungen aus Kalzium (Ca), Blei (Pb), Zinn (Sn) und/oder Zink (Zn) sowie andere metallfreie Stabilisatoren zur Verfügung [Mag91, Krü92]. Stabilisatoren auf Cadmium (Cd)-Basis sind aufgrund einer freiwilligen Selbstverpflichtung der PVC-verarbeitenden Industrie in Europa seit 2001 nicht mehr im Einsatz. Stabilisatoren auf Blei (Pb)-Basis sollen bis spätestens 2015 ersetzt werden [Kuh02].

Eine nicht ausreichende Stabilisierung von PVC-U verursacht unerwünschte Zersetzungsprozesse unter Abspaltung von gasförmigem Chlorwasserstoff (HCl).

### 1.3.3 Gleitmittel

Gleitmittel wirken den Reibungskräften beim Mischen, Plastifizieren, Entformen und Verformen entgegen und vereinfachen so die Verarbeitung von PVC-U. Das Material kann durch den Einsatz von Gleitmitteln bei niedrigeren Temperaturen verformt werden und wird somit thermisch und mechanisch geschont. Außerdem wird die Anhaftung des PVC-U am

Werkzeug verringert. Alle Gleitmittel sind Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von mindestens 12 C-Atomen. Bei diesem Additiv wird zwischen inneren und äußeren Gleitmitteln unterschieden. Innere Gleitmittel dringen in die PVC-Körner ein und reduzieren die Erweichungstemperatur. Es handelt sich hier um vorwiegend niedermolekulare, gut PVC-verträgliche Kohlenwasserstoffe mit polaren Gruppen wie z. B. Fettalkohole oder Fettalkoholester. Äußere Gleitmittel, die nicht in die PVC-Körner eindringen können, verringern die Reibung zwischen den PVC-Körnern selbst und an der Grenzfläche der Maschinenwand zur PVC-Schmelze. Bei den äußeren Gleitmitteln handelt es sich weitgehend um hochmolekulare unpolare Stoffe, wie z. B. Polyethylenwachse oder Paraffinwachse.

Für die Löslichkeit der Gleitmittel in PVC-U ist neben der Polarität auch das Verhältnis der polaren Gruppen zum Kohlenwasserstoffrest entscheidend. Da die eingesetzten Gleitmittel auch die Eigenschaften des Endprodukts beeinflussen (z. B. hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften), muss bei der Auswahl darauf Rücksicht genommen werden.

#### **1.3.4 Schlagzähmodifikatoren**

PVC-U hat vor allem bei niedrigen Temperaturen eine sehr geringe Schlag- und Kerbschlagzähigkeit. Dies ist für viele Praxisanwendungen von Nachteil, kann aber durch sogenannte Schlagzähmodifikatoren verbessert werden. Diese Modifikatoren haben die Aufgabe, durch Ausbildung einer modifizierten Polymermatrix, gegebenenfalls auftretende Schlagenergiebelastungen gleichmäßig im Formteil zu verteilen und zu dämpfen. Eingesetzt werden Polybutylacrylate (PBA), chloriertes Polyethylen (CPE), Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA) und andere. Dabei haben die Acrylsäureester PBA und EVA heute die weitaus größte Bedeutung als Schlagzähmodifikatoren für PVC-U, da sie dem PVC-U im Anteil von 6 bis 7 % zuge-mischt und so zu Polymerblends verarbeitet werden können. Die Schlagzähmodifizierung kann auch durch Pfropfung von PVC-U mit Acrylsäureester direkt bei der Polymerisation des VC vorgenommen werden. Diese Produkte werden als Pfropf-Copolymerisate bezeichnet. CPE wird heute nur als Schlagzähmodifikator zur Herstellung von Polyblends angeboten und kann als Einzelkomponente oder in Kombination mit Acrylaten als sogenannte Mischmodifizierung eingesetzt werden.

Ab ca. 5 % Schlagzähmodifikatoren wird üblicherweise der Begriff PVC-HI (High Impact PVC oder schlagzähes PVC) verwendet [Weo96].

#### **1.3.5 Farbmittel**

Pigmente und Farbstoffe sind für PVC-U Compounds für die unterschiedlichsten Farbtöne und für die meisten Einsatzgebiete verfügbar. Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) ist als Weißpigment das am meisten verwendete Farbmittel, da es auch als UV-Stabilisator wirkt.

### **1.4 Extrusion eines Dryblends aus PVC-U**

Es gibt keinen weiteren Kunststoff, bei dem die Verarbeitung eine vergleichbar große Rolle spielt wie bei PVC-U [Gil83, Lau93]. Im Interesse der genauen Analyse des Gesamtprozesses

wird die PVC-U-Verarbeitung in die drei Bereiche eingeteilt: Voraufbereitung (siehe Kap. 1.3), Endaufbereitung und Gelierung [Som81] (siehe Abbildung 3).

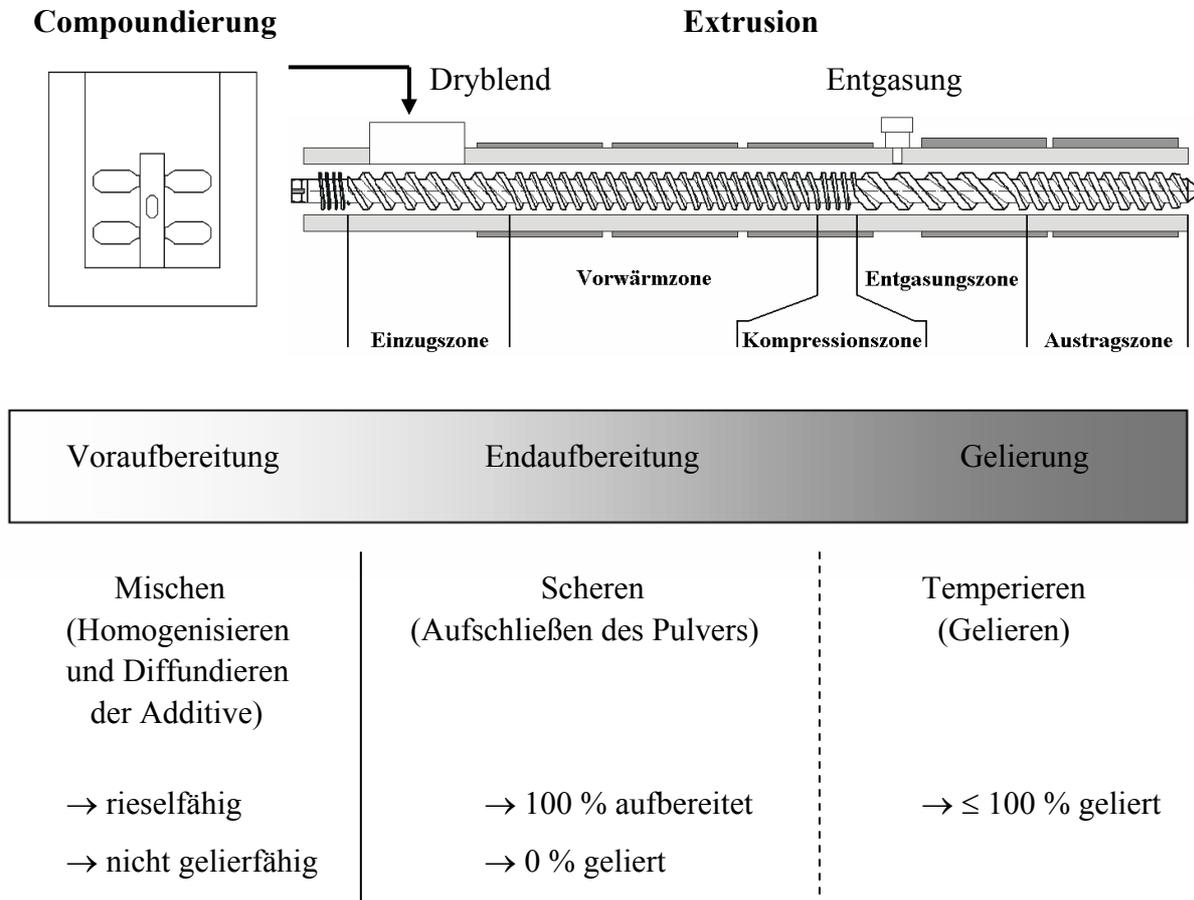


Abbildung 3: Verarbeitung von PVC-U [Stu04]

In der Endaufbereitungsphase wird das PVC-Pulverkorn im Doppelschneckenextruder aufgeschlossen. Das Aufschließen von z. B. S-PVC bedeutet, dass durch Einwirkung von Scherung und Temperatur der Verband der Primärteilchen, der von der Suspensionshaut umgeben und zum Pulverkorn verbunden ist, aufgelöst wird. Ein reines Zerteilen der Pulverkörner reicht aber nicht aus. Erst durch das Auflösen des Zusammenhalts der Primärpartikel untereinander und ihrer Deformation ist die Möglichkeit gegeben, PVC-U durch eine reine Temperatureinwirkung aufzuschmelzen und zu gelieren. Wenn das vollständige Materialvolumen aus freigesetzten Primärpartikeln besteht, ist der Zustand „0 % Geliertgrad = 100 % Aufbereitung“ erreicht.

Während des Gelierungsprozesses kann dieser Materialzustand schließlich durch Temperatureinwirkung zu jedem gewünschten Geliertgrad verändert werden. Der Geliertgrad ist eine zwischen 0 und 100 % liegende Strukturkennzahl. Sie gibt Auskunft darüber, wieviel Prozent des maximal möglichen Aufschmelzgrads bei der Verarbeitung erreicht wurde [Jür98, Mar03]. Weitere Erläuterungen zur Gelierung werden in Kap. 3.2 behandelt.

Der gegenläufige Doppelschneckenextruder eignet sich besonders gut für die Verarbeitung von Pulvergemischen aus PVC-U, da er ein sehr gutes Einzugsverhalten von Pulver und Granulaten generiert. Außerdem besitzt er selbstreinigende Schnecken und eine sehr enge Verweilzeitverteilung. Zudem zeigt er ein hohes Druckaufbauvermögen bei gleichzeitig geringer Temperaturerhöhung [Lau93].

Parallele gegenläufige Doppelschneckenextruder (siehe Abbildung 4) kommen vor allem in Bereichen mit hohen Durchsatzleistungen zur Anwendung, während konische gegenläufige Doppelschneckenextruder (siehe Abbildung 5) in Bereichen mit geringen Durchsatzleistungen eingesetzt werden.



Abbildung 4: Aufbau einer parallelen gegenläufigen Doppelschnecke [Kra81]

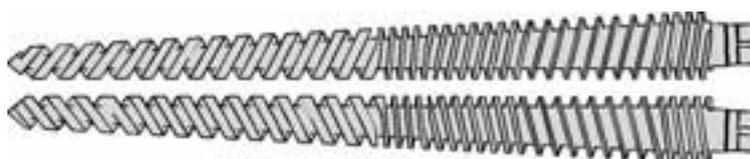


Abbildung 5: Aufbau einer konischen gegenläufigen Doppelschnecke [Kra81]

Beide Schneckentypen werden in der PVC-Industrie ja nach Produktionspolitik des Herstellers eingesetzt. Die Charakteristiken von parallelen und konischen Doppelschnecken sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Vergleich paralleler und konischer Schnecken [Stu04]

	Parallel	Konisch
Schneckendrehmoment	Geringer	Höher
Einzugsvolumen	Kleiner	Größer
Energieeinleitung in der Einzugszone	Geringer	Höher
Druckaufbauvermögen	Geringer	Höher
Demontage der Schnecken	Einfacher	Schwieriger
Baulänge	Kleiner	Größer
Variation der Scherbelastung über die Verfahreseinheit	Geringer	Größer
Querschnitt am Austritt	Größer	Kleiner
Flexibilität bei der Verarbeitung unterschiedlicher Materialien	Höher	Geringer
Kontrolle bei der Energieeinleitung	Besser	Geringer
Herstellaufwand für Schnecken und Zylinder	Kleiner	Größer
Variabilität der Verfahrenslänge	Höher	Geringer

Am Ende dieses Verarbeitungsprozesses wird ein Profil (z. B. ein Rohr oder ein Fenster) hergestellt, dessen Eigenschaften von der Rezeptur und den Verarbeitungsbedingungen abhängig sind.

## 1.5 Eigenschaften von PVC-U Profilen

PVC-U ist ein thermoplastischer Kunststoff, der generell im Temperaturbereich von 160 bis 210 °C verarbeitet wird [Guy75, Men75]. Die Eigenschaften sind prinzipiell abhängig von den Aufbereitungs- und Verarbeitungsbedingungen sowie vom Additivzusatz (vgl. Kap. 1.3).

Grundsätzlich ist PVC-U dank des hohen Chlorgehalts schwer entflammbar. PVC-U lässt sich gut einfärben, nimmt kaum Wasser auf, ist beständig gegen Säuren, Laugen, Alkohol, Öl und Benzin. Angegriffen wird es lediglich von Aceton, Ether, Benzol, Chloroform und konzentrierter Salzsäure [Bin02].

PVC-U lässt sich gut spanabhebend verarbeiten. Durch Additivzusatz können die mechanischen Eigenschaften in einem umfangreichen Bereich variiert werden. Da PVC-U hauptsächlich im Baubereich eingesetzt wird, sind seine physikalisch-mechanischen Eigenschaften von höchster Bedeutung. Diese hängen von der PVC-Struktur bzw. dem Geliertgrad ab und ändern sich mit steigendem Geliertgrad je nach Rezepturgestaltung üblicherweise wie folgt [Kli02]:

- die Kerbschlagzähigkeit von modifiziertem PVC-U steigt an, durchläuft zwischen 50 und 80 % Geliertgrad ein Maximum und fällt dann wieder ab,
- die Dehnwerte steigen bis 90 % Geliertgrad und fallen danach stark ab,
- die thermische Reststabilität und die chemische Beständigkeit nehmen zu und
- die Steifigkeit und die Spannungswerte des Produktes steigen.

Durch die Ermittlung des Geliertgrads könnten also die o. g. Eigenschaften von PVC-U indirekt abgeschätzt werden [Par84, Pot87, Sch90, Mic90, Soo94, Kae95, Jür98, Cor99, Kli02, Fuj03, Mar03, Fum06].

## 1.6 Einsatzgebiete von PVC-U Profilen

Die meisten PVC-U Anwendungen entfallen auf den Bausektor, hauptsächlich auf Fensterprofile oder Rohre. Die Maschinenteknik für das Verarbeiten von PVC-U wird immer noch weiter entwickelt und schafft damit die Basis für eine Ausweitung der Anwendungsmöglichkeiten. So werden vielseitige Anwendungen im Bausektor erschlossen, immer größere Rohrdimensionen hergestellt und in der Breitschlitz-Plattenextrusion die Abmessungen der Halbzeuge (z. B. Tafeln und Bahnen) stark erweitert.

In der Fensterindustrie wurden die bisher konventionellen Werkstoffe Holz und Leichtmetalle immer mehr durch PVC-U ersetzt. Dazu kommt die Ausweitung der Anwendungsgrenzen von PVC-U in Richtung höherer Schlagzähigkeit und damit die Erschließung neuer Anwendungsgebiete. Die Ausweitung von Rollladen-, Fassaden- und Bauprofilen aus schlagzähem modifiziertem PVC-U ist beeindruckend. So wurden im Jahr 2006 alleine in Deutschland acht Millionen Fenster aus PVC-U hergestellt [Gkv04, NN06].

## 2 Problemstellung und Zielsetzung

Die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften ist von höchster Wichtigkeit in der PVC-Industrie. Der Geliergrad stellt ein Maß dar, das mit den physikalischen Eigenschaften von PVC korreliert. Gemäß dem heutigen Stand der Technik hängt er nur von der Massetemperatur und der entstehenden Scherung während der Extrusion ab. Im Regelfall wird der Geliergrad mittels einer Oszillierenden Dynamischen Differenzthermoanalyse (O-DSC) ermittelt. Diese Messmethode ist leider nicht komplett zufriedenstellend, da sie zeitaufwändig und relativ teuer ist. Außerdem ist ein Vergleich der mechanischen Eigenschaften in einem Geliergradbereich zwischen 70 und 80 % nicht möglich, da die Frage tatsächlich nicht beantwortet werden kann, ob ein Profil mit 80 % Geliergrad bessere Eigenschaften hat, als ein zu 70 % geliertes Profil gleicher Rezeptur.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde deshalb versucht, eine Messmethode zu entwickeln, die die Qualität eines PVC-U-Produkts direkt, ohne Geliergradbestimmung als Hilfsmittel, bestimmen kann. Sie sollte dabei schneller, genauer und kostengünstiger als die herkömmlichen Verfahren zu Geliergradbestimmung sein. Marques hat 2003 festgestellt, dass mittels Rheometer ermittelter Modul und Verlustfaktor abhängig von den Extrusionsbedingungen sind [Mar03]. Es wurde deshalb versucht, den Geliergrad mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) zu ermitteln. Die DMA liefert Informationen über den Modulverlauf und den Verlustfaktor als Funktion der Frequenz und der Zeit bzw. der Temperatur. Die Genauigkeit, die Reproduzierbarkeit und der Einsatzbereich dieser Messmethode zur Bewertung der mechanischen Eigenschaften von PVC-Produkten wurden untersucht und die Ergebnisse mit den bereits etablierten Methoden verglichen.

## 3 Stand der Technik

### 3.1 Charakterisierung von PVC-U-Profilen

#### 3.1.1 Mechanische Eigenschaften und deren Bestimmung

95 % der derzeit produzierten PVC-U-Dryblends werden zur Herstellung von Fensterprofilen und Rohren verwendet [Bos94]. Um diese Halbzeuge verkaufen zu können, müssen die Hersteller bestimmte Materialprüfungen erfolgreich durchführen, so dass sie eine Zertifizierung erlangen.

Für Fensterprofile und den deutschen Markt sind diese in der RAL-GZ 716/1 aufgelistet [RAL]. Es müssen u. a. Vicat-Erweichungstemperatur, Elastizitätsmodul (E-Modul), Schlagzähigkeit, Zugfestigkeit und Stoßfestigkeit geprüft werden. Laut DVGW 335 – Teil A1 müssen für Trinkwasserrohre sowie Abwasserrohre u. a. Schlagzähigkeit (Schlag- und Schlagbiegebeanspruchung), Zugfestigkeit, Zeitstand-Innendruck und Vicat-Erweichungstemperatur ermittelt werden.

Obwohl während der Extrusion sehr viele Daten aufgezeichnet werden, ist es notwendig, eine umfangreiche Eigenkontrolle durchzuführen [Men86]. Die o. g. Prüfungen sollten regelmäßig durchgeführt werden, sind aber zeitaufwendig und kostenintensiv. Eine Geliergradbestimmung kann dagegen relativ schnell wichtige Hinweise über die PVC-Qualität geben und die Häufigkeit der Qualitätskontrollprüfungen reduzieren [Kli02].

#### 3.1.2 Erläuterung zum Geliergrad

Während der Endverarbeitung von PVC-U wird, wie in Kap. 1.2 beschrieben, ein Geliergrad zwischen 0 und 100 % erreicht. Diese definierte Strukturkennzahl drückt aus, wie viel Prozent des maximal möglichen Aufschmelzgrades jeweils erreicht worden sind.

Die Plastifizierung (bzw. die Endaufbereitung und anschließend die Gelierung) läuft in folgender Weise ab [Ber78, Bec85, Krü85, Men85, Jür98, Mar03, Fra05]:

- Bis zu einer Extrusionstemperatur von etwa 160 °C gleiten die erweichten Pulverkörner des PVC aneinander ab und die Körner haben eine polyederähnliche Oberfläche. Hier endet der Endaufbereitungsprozess mit einem Geliergrad von 0 %.
- Bei einer Temperatur von ca. 160 bis 190 °C wird die Pulverkorn-Struktur zerstört, woraus sich Agglomerate und Primärteilchen ergeben (siehe Abbildung 6). Es entstehen zusammengeballte Fließeinheiten, die allerdings ebenfalls aneinander abgleiten. Dabei zeigen die inneren Gleitmittel ihre erste Wirkung. In dieser Verarbeitungsstufe erfolgt eine gleichmäßige Verteilung aller Mischungsbestandteile. Dieses Mischen und Verteilen ist entscheidend für die Fertigteileigenschaften. Dabei wird ein Geliergrad zwischen 0 und etwa 60 % erreicht.

- Zwischen ca. 190 und 205 °C wird eine weitere Plastifizier- und Geliergradstufe erreicht. Die Agglomerate bzw. Primärteilchen schmelzen auf und es werden dadurch Domänen und Mikrodomänen (siehe Abbildung 6) generiert. Die in der Mischung enthaltenen Additive werden – je nach ihrer Verträglichkeit – entweder in der PVC-Matrix gelöst oder sie verteilen sich als kleine Teilchen in der Matrix. Dies ist besonders bei den Schlagzähmodifikatoren der Fall. In dieser Stufe ergibt sich ein Geliergrad zwischen etwa 60 und 100 %.
- Bei Temperaturen über ca. 205 °C beginnt auch bei guter Stabilisierung eine deutliche thermische Zersetzung. Der sich abspaltende Chlorwasserstoff (HCl) bildet zusammen mit der noch vorhandenen Feuchtigkeit Salzsäure, die wiederum durch die Reaktion mit der in der Mischung enthaltenen Kreide zu einer Porenbildung führt. Zu diesem Zeitpunkt ist die PVC-Matrix komplett geliert.

Die gerade beschriebenen einzelnen Abbauprozesse laufen in der Praxis nicht unbedingt zeitlich getrennt ab. Agglomerate und Mikrodomänen können z. B. in der PVC-Matrix koexistieren [Pez72, Par84, Krü85, Cal91, Deh99, Haj02, Mar03].

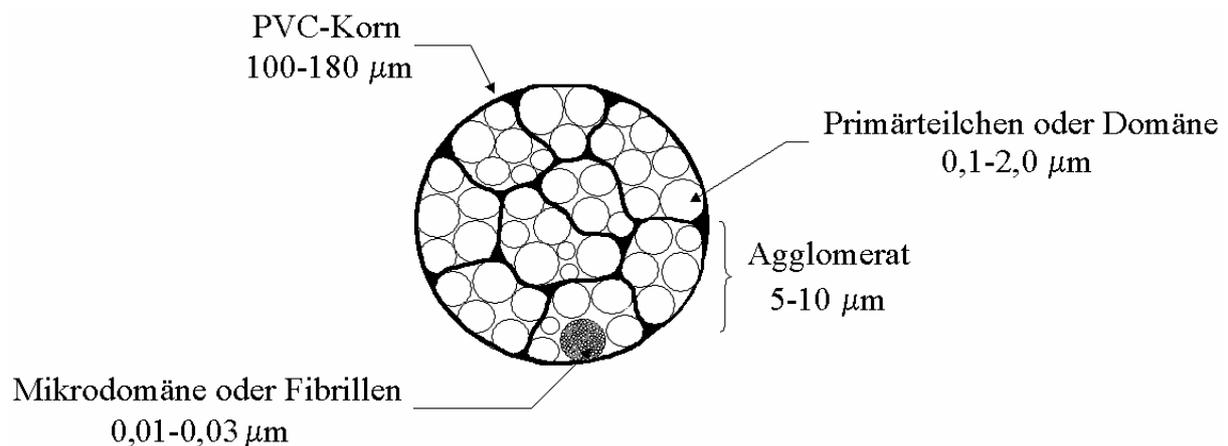


Abbildung 6: Morphologie eines PVC-Kornes [Pot87, Kli01, Jür98, Mar03]

Beim Extrudieren sind Verarbeitungstemperatur und Scherung die maßgebenden Parameter für den Geliergrad. Dieser kann auch durch spezielle äußere Gleitmittel beeinflusst werden [Pez72, War78, Now79, Bec84, Par84, Krü85, Men85, Ter85, Ber87, Pot87, Bys88, Cov88, Oba88, Oba89, Mic90, Sch90, Soo93, Soo94, Kae95, Soo95, Xi96, Yar96, Jür98, Cor99, Yon00, Kli01, Kli02, Haj02, Fuj03, Mar03, Die04, Fuj04, Fra05, Tre05, Fum06].

Außerdem ist das Gelieren ein irreversibler Vorgang. Jede weitere Scher- oder Temperatureinwirkung mit entsprechender Intensität und Dauer erhöht den Geliergrad weiter [Jür98, Cor99, Kli02, Fuj03, Fum06].

Während der Extrusion werden die PVC-Pulverkörner (schematisch in Abbildung 7 dargestellt) zerkleinert und mit den Additiven vermischt.

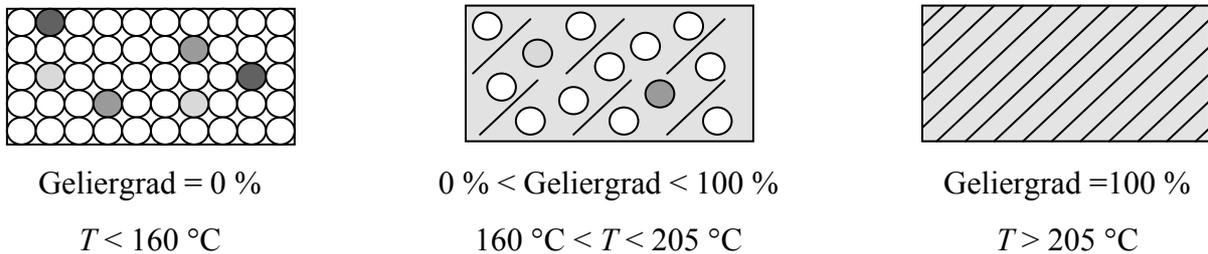


Abbildung 7: Änderung des Geliergrads mit steigender Extrusionstemperatur ( $T$ )

Der Geliergrad ist somit ein Maß, mit dem die physikalischen Eigenschaften eines PVC-U-Profiles beschrieben werden können (siehe Kap 1.3). Er kann deshalb als Hilfsmittel für die Bestimmung dieser Eigenschaften herangezogen werden [Par84, Pot87, Sch90, Mic90, Soo94, Kae95, Jür98, Cor99, Kli02, Fuj03, Fum06]. Zum Beispiel steigt die Schlagzähigkeit bei einem Geliergrad von 0 bis 60 % an, beschreibt generell ein Maximum zwischen 60 und 90 % und fällt dann wieder ab (siehe Abbildung 8). Hierbei laufen zwei Prozesse gleichzeitig, aber gegeneinander ab. Durch eine Erhöhung des Geliergrads werden die Additive (u. a. die Schlagzähmodifikatoren) besser in der PVC-Matrix verteilt. Dies führt zu einer Verbesserung der Schlagzähigkeit. Eine Erhöhung des Geliergrads reduziert jedoch auch das freie Volumen der Polymermatrix und verschlechtert dadurch die Schlageigenschaften des Materials und die Risswachstumsbeständigkeit (besonders bei tiefen Temperaturen), da das PVC spröder wird. Deshalb erreicht der Geliergrad generell eine optimale Schlagzähigkeit für einen Wert zwischen 60 und 90 % [Cor99]. Eine Erhöhung des Schlagzähmodifikatoranteils, wie bei PVC-HI, würde außerdem einem erhöhten Geliergrad, für den die Schlagzähigkeit optimal ist, entsprechen. Deshalb werden aus wirtschaftlichen Gründen je nach PVC-Mischung die Parameter einer Extrusionsanlage so eingestellt, dass der im Profil vorliegende Geliergrad zwischen 60 und 90 % liegt. Dies ist ein Kompromiss zwischen Schlagzähmodifikatoranteil, Extrusionsbedingungen und Materialqualität [Kli01].

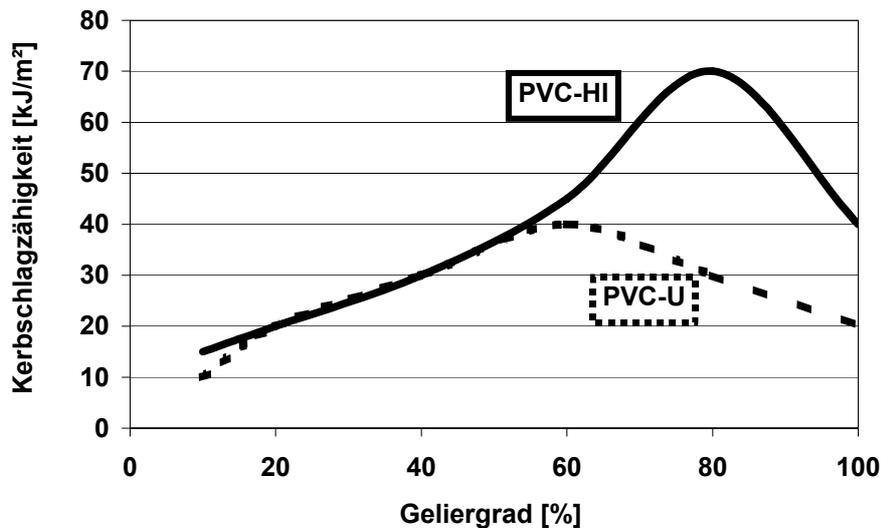


Abbildung 8: Einfluss des Geliergrads auf die mechanischen Eigenschaften am Beispiel der Schlagzähigkeit [Men85, Schm90, Kli02]

### 3.1.3 Messmethoden zur Geliergradbestimmung

Der Geliergrad ist zweifelsohne eine grundlegende Messgröße, um die mechanischen Eigenschaften von PVC-U-Profilen abzuschätzen. Die Geliergradbestimmung kann anhand mehrerer Messmethoden erfolgen, die im Folgenden aufgelistet sind.

#### 3.1.3.1 Chemische Bestimmung

Mit Lösungsmitteln wie z. B. Methylenchlorid ist es möglich, einen Unterschied zwischen ungenügend und genügend gelierten Proben festzustellen. Erstere werden relativ schnell (nach ca. 30 Minuten) aufgelöst, während letztere nicht angegriffen werden. Diese Messmethode beinhaltet eine visuelle Beurteilung der PVC-U-Proben. Diese werden ins Lösungsmittel bei Raumtemperatur eingetaucht und die benötigte Zeit bis zum Erkennen der ersten Zerstörungsanzeichen wird gemessen. Je länger die Proben nicht angegriffen werden, desto höher ist der Geliergrad. Die Messmethode wird am häufigsten in der Rohrindustrie angewendet, wo Halbzeuge mit niedrigen Geliergraden (zwischen 30 und 60 %) hergestellt werden. Diese Prüfung kann relativ schnell ungenügend gelierte Proben detektieren. Die Messmethode ermöglicht aber keine direkte Geliergradbestimmung, ist relativ ungenau und nicht genügend reproduzierbar, da die Beurteilung nur visuell stattfindet [NN92, Jür98, Mar03].

#### 3.1.3.2 Härtebestimmung

Gemäß Covas und Marques [Cov89, Mar03] korreliert die Härte mit den mechanischen Eigenschaften des Materials wie z. B. Zugfestigkeit, E-Modul und elastischem Verhalten. Da diese mechanischen Eigenschaften selbst vom Geliergrad abhängig sind, wird ein Zusammenhang zwischen Härte und Geliergrad erwartet. Eine Härtebestimmung ist eine einfache, kostengünstige und zerstörungsfreie Prüfung, die sogar online stattfinden kann. Die Messme-

thode ist aber sehr ungenau und nicht befriedigend reproduzierbar, da die Härte entlang des Profils nicht konstant ist und die Messung nur punktuell durchgeführt wird.

### 3.1.3.3 Optische Bestimmung

Der Gelierungsprozess kann ebenso gemäß Marques [Mar03] mittels eines optischen Mikroskops qualitativ ermittelt werden. Mit einer Auflösung von  $0,5 \mu\text{m}$  wird die Verschmelzung der PVC-Partikel und deren Vermischung mit den Additiven analysiert. Mittels Fluoreszenzkontrast ist dieser Prozess am besten zu observieren. Diese Technik erfordert aber ein teures Equipment, eine lange Probenvorbereitungszeit sowie umfangreiche Erfahrung. Ein reiner Geliergradvergleich ist somit möglich, jedoch keine direkte Bestimmung.

### 3.1.3.4 Rheologische Bestimmung

Da die Viskosität von Kunststoffen mit zunehmender Schergeschwindigkeit und steigenden Temperaturen abnimmt (sogenanntes strukturviskoses Verhalten), ist für die rheologische Charakterisierung von PVC ein entsprechendes Messgerät erforderlich. Es stehen unterschiedliche Messgeräte bzw. -methoden zur Verfügung, um den Geliergrad mittels rheologischer Analyse zu ermitteln [Jür98, Pen02].

Alle rheologischen Messmethoden verwenden eine Materialmenge von ca. 10 g. Höhere Mengen würden zu einem Unterschied in der Profilgeschwindigkeit während der Messung (Wandeffekt) führen. Geringere Mengen würden größere Schwankungen und damit eine eingeschränkte Reproduzierbarkeit der Messungen mit sich bringen. Die Versuchsdurchführung findet für die nachfolgend beschriebenen Messmethoden bei einer Temperatur weit unterhalb der Zersetzung statt (daher erfolgt keine Korrosion des Messgeräts). Es müssen aber für jede Mischung Kalibrierproben hergestellt werden. Zudem ist die Reinigung des Messgeräts zwischen zwei Versuchen sehr aufwändig.

#### 3.1.3.4.1 Rosand-Kapillar-Rheometer

Es handelt sich hierbei um ein Kapillar-Rheometer, das zur Messung der Viskosität von Thermoplasten in Abhängigkeit von Temperatur und der Schergeschwindigkeit dient. Der gemessene Druckabfall ( $p_{\text{gemessen}}$ ), um eine Flüssigkeit durch die Kapillare bei  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  zu erzwingen, kann wie folgt berechnet werden [NN92, Jür98, Mar03, Fuj06]:

$$p_{\text{gemessen}} = (\tau 2L / R) + \tau(2n + \varepsilon) \quad (1)$$

wobei  $\tau$  die Scherung in der Kapillare,  $L/R$  das Verhältnis zwischen der Länge und dem Kapillardurchmesser,  $n$  der Viskositätskorrekturfaktor und  $\varepsilon$  die Verformung ist. Da die Scherung nur von der Materialviskosität abhängt, der Term  $L/R$  vernachlässigbar ist (Kapillarmessung) und der Viskositätskorrekturfaktor bekannt ist, hängt der Druckabfall nur von der Verformung ab. Da der Geliergrad diese Deformation beeinflusst, könnte er durch eine Druckabfallmessung ermittelt werden, wie in der folgenden Gleichung beschrieben:

$$\text{Geliergrad}[\%] = [(p_{\text{gemessen}} - p_{\text{min}}) / (p_{\text{max}} - p_{\text{min}})] \times 100 \quad (2)$$

wobei  $p_{\max}$  bzw.  $p_{\min}$  den höchsten bzw. niedrigsten Druckabfall aller Verarbeitungstemperaturen darstellt. Abbildung 9 verdeutlicht die formalen Zusammenhänge.

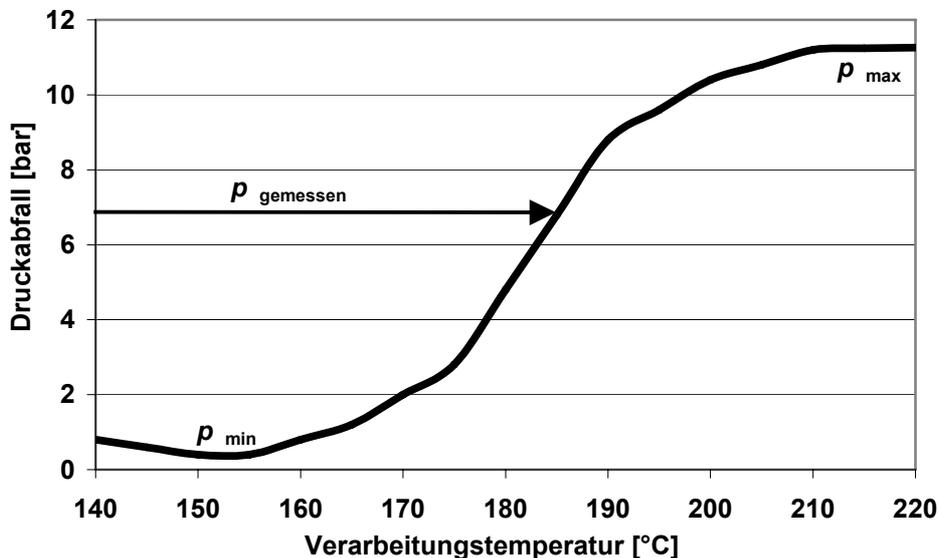


Abbildung 9: Schematische Darstellung einer normierten Geliergradkurve mittels Kapillar-Rheometer einer PVC-Rezeptur [Sie95]

Die Kurve läuft in Abhängigkeit von der physikalischen PVC-Strukturänderung während der Gelierung. Die Desintegration der PVC-Körner ist verantwortlich für eine Viskositätsreduzierung und auch für den bei niedriger Verarbeitungstemperatur geringen Druckabfallverlust. Die subsequente Druckabfallerhöhung bis zum Plateau bei extremen Extrusionstemperaturen liegt an der progressiven Elastizität des „geschmolzenen“ Materials mit der Bildung einer neuen Struktur durch die Fusion der PVC-Körner [Krz81, Mar03].

Diese Messmethode ist reproduzierbar und liefert hervorragende Ergebnisse. Es muss aber für jede PVC-Rezeptur eine Musterkurve erstellt werden (die Messung ist stark abhängig vom Gleitmittelgehalt) und die Reinigung der Apparatur ist sehr zeitaufwändig. Die Methode ist beim Vergleich verschiedener Extrusionslinien bzw. Schnecken geometrien nicht anwendbar, da verschiedene Scherungen während der Verarbeitung entstehen und die elastische Deformation bzw. der gemessene Druckabfall davon abhängig ist. Die Methode liefert somit nur Ergebnisse über den Einfluss einer Extrusionstemperaturänderung auf den Geliergrad.

#### 3.1.3.4.2 Melt Mass-Flow Rate (MFR)

Als erster hat Parey darüber berichtet [Par82, Par84], dass mit einem modifizierten MFR-Prüfgerät der Geliergrad bestimmt werden kann. Dieses Verfahren wurde am Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV) der RWTH Aachen von Menges und seinen Mitarbeitern weiter entwickelt und in Veröffentlichungen ausführlich beschrieben [u. a. Men85]. Bei diesen Untersuchungen wurde festgestellt, dass mit kurzen Düsen (wie bei der Kapillarmessung) unterschiedliche Geliergrade am besten unterschieden werden können. Die Temperatur von Zylinder und Düse lag bei 150 °C. In diesem Bereich sollte die Zunahme des Geliergrads

vernachlässigbar sein. Das Stempelgewicht des Geräts ist für die jeweilige Mischung so fest zu legen, dass bei einem Geliergrad von 100 % ein  $MFR$ -Wert von 2-4 g/10 min erhalten wird.

Von Michaeli wurde dieses Verfahren weiterentwickelt [Mic90]. Mit dem modifizierten  $MFR$ -Prüfgerät konnten aussagefähige und reproduzierbare Ergebnisse nur mit hohem Zeitaufwand und gut geschultem Personal erhalten werden. Hinzu kam, dass der Prüfaufwand im Betriebsalltag bei Mischungen mit unterschiedlichen Stabilisatoren und Gleitmitteln deutlich erhöht war: „Bei normaler Reinigung des Prüfgeräts (trocken, ohne Lösungsmittel) wurde im ungünstigsten Fall die erste Messung einer neuen, anders rezeptierten Probe um bis zu 40 % verfälscht. Eine vom Reinigungsaufwand her optimierte Bedienung (zusätzlich aufwendige Lösungsmittelreinigung) brachte für den gleichen Fall noch einen Fehler von etwa 25 %.“ [Mic90].

Mit steigender Verarbeitungstemperatur steigt auch der  $MFR$ -Wert bis zu einem Maximum ( $MFR_{max}$ ) an. Dieser Punkt wird als 0 % Geliergrad definiert. Bei weiter steigenden Verarbeitungstemperaturen fällt der  $MFR$ -Wert bis zu einem Minimum ( $MFR_{min}$ ) ab, welches als 100 % Geliergrad definiert wird (wie in Abbildung 10 dargestellt).

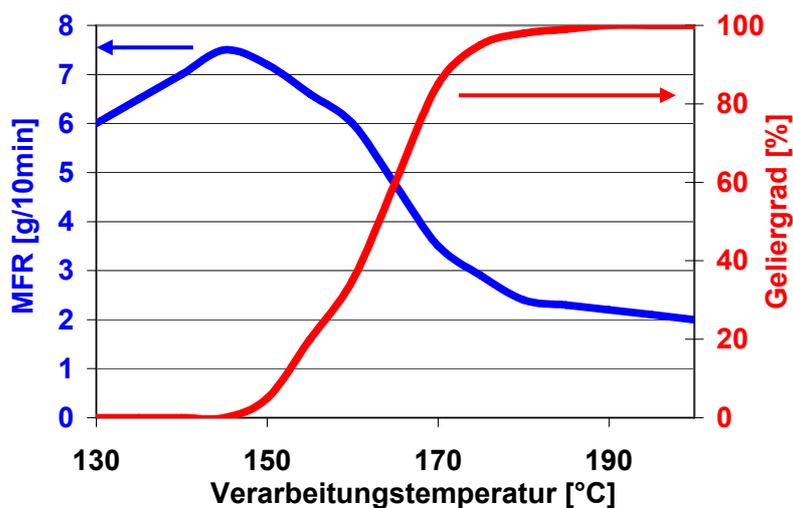


Abbildung 10: Schematische Gelierkurve einer PVC-Rezeptur mittels  $MFR$ -Messmethode gemessen [Schm90]

Eine normierte Darstellung des Geliergrads ergibt sich aus folgendem Zusammenhang:

$$\text{Geliergrad} [\%] = \left[ \frac{MFR_{max} - MFR_{gemessen}}{MFR_{max} - MFR_{min}} \right] \times 100 \quad (3)$$

wobei  $MFR_{gemessen}$  den bei der Messung ermittelten  $MFR$ -Wert beschreibt. Der Vorteil dieser Prüfmethode besteht darin, dass sich die zuvor erwähnte erhebliche Änderung des Geschwindigkeitsprofils an der Zylinderwand nicht auf das Messergebnis auswirkt. Mit dieser Messmethode wird im verfahrenstechnisch realistischen Geliergradbereich von 30 % bis 90 % ein linearer Zusammenhang zwischen dem Geliergrad und dem  $MFR$ -Wert erhalten.

Die Probenherstellung ist aufwändig und ihre Art und Weise kann sich auf das Messergebnis auswirken. Beim Versuch kann die Probe außerdem nachgelieren. Die Reinigung des Geräts ist ebenfalls sehr aufwändig. Eine für eine Materialmischung ermittelte Masterkurve hat nur für diese Mischung Gültigkeit und kann nicht auf eine andere Rezeptur übertragen werden, da verschiedene Mischungen ein unterschiedliches rheologisches Verhalten zeigen.

#### 3.1.3.4.3 Geliflixer

Beim Geliflixer wird das aufgeheizte Probenmaterial mit einem Prüfstempel bei 150 °C mit konstanter Geschwindigkeit durch eine scharfkantige Düse gepresst. Dabei wird mit einem piezoelektrischen Kraftaufnehmer die Kraft, die das jeweils zu untersuchende Material auf die Messdüse ausübt, als Bestimmungsgröße für den Gelierrgradzustand gemessen. Da Düse und Zylinder getrennt voneinander sind, beeinflussen die nach dem bisherigen Messprinzip störenden „Wandeffekte“ die Messung nicht. Während des Prüfvorgangs stellt sich über den gesamten Messweg eine konstante Kraft an der Düse ein, die mit dem Gelierrzustand der Probe korreliert. Wiegmann und Oehmke haben dieses Gerät 1992 zur Serienreife entwickelt und ihm den Namen „Geliflixer“ gegeben [Wie92, Oeh93, Sie95, Jür98, Kli00].

Wie bei anderen rheologischen Gelierrgradmessmethoden findet hier auch die Messung bei einer Temperatur unterhalb der Gelierrtemperatur statt, welche keinen Einfluss auf den Gelierrgrad hat. Aber genau wie bei den anderen rheologischen Gelierrgradmessmethoden ist die Reinigung des Geräts sehr aufwändig und die Reproduzierbarkeit nur bedingt gegeben.

#### 3.1.3.4.4 Rotations- bzw. Oszillationsrheometer

Marques hat 2003 festgestellt, dass mittels Oszillationsrheometer bei 200 °C das rheologische Verhalten und der Gelierrgrad ermittelt werden können. Solche Rheometer arbeiten mit niedrigen Schergeschwindigkeiten  $\dot{\gamma}$  ( $10^{-3}$  bis  $10$  s $^{-1}$ ), die weit unterhalb der verwendeten Schergeschwindigkeiten ( $10^2$  bis  $10^3$  s $^{-1}$ ) bei der Extrusion liegen. Der Gelierrgrad wird somit von einer zusätzlichen Scherung nicht beeinflusst. Der unter Torsion gemessene Speichermodul ( $G'$ ), Verlustmodul ( $G''$ ) und Verlustfaktor ( $\tan \delta$ ) des komplexen Schubmoduls ( $G^*$ ) werden ermittelt. Sie sind wie folgt definiert:

$$G' = (\tau / \gamma) \cos \delta \quad (4)$$

$$G'' = (\tau / \gamma) \sin \delta \quad (5)$$

$$\tan \delta = G'' / G' \quad (6)$$

wobei  $\tau$  und  $\gamma$  die Schubspannung bzw. die Scherung,  $\delta$  den Phasenwinkel und  $\tan \delta$  den Verlustfaktor darstellen. Diese Messgrößen werden in Kap. 3.2 detaillierter erläutert.

Die Ergebnisse zeigen eine Abhängigkeit des Verlustfaktors als Funktion des Gelierrgrads bzw. der Extrusionstemperatur. Laut Marques ist es mit dieser Methode möglich, unterschiedliche Gelierrgrade zu detektieren. Die Schlussfolgerung war, dass weitere Forschungsaktivitäten in diesem Bereich durchgeführt werden sollen, da die Ergebnisse vielversprechend waren [Mar03]. Seitdem sind allerdings keine weiteren Veröffentlichungen dazu erschienen.

### 3.1.3.5 Thermische Bestimmung

Es stehen unterschiedliche Messmethoden zur Verfügung, um den Geliergrad mittels thermischer Analyse zu ermitteln.

#### 3.1.3.5.1 Differenzthermoanalyse (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*)

Die DSC ist eine Methode der thermischen Analyse, bei der der Wärmefluss (Leistung) in Abhängigkeit von Temperatur oder Zeit gemessen wird. Dabei wird die Probe einem bestimmten Temperaturprogramm unterworfen und befindet sich in einer neutralen Atmosphäre (z. B. Stickstoff). Praktisch wird dabei die Differenz im Wärmefluss zwischen einem Tiegel mit Probe und einem Referenztiegel (leerer oder mit inertem Material gefüllter Tiegel) gemessen.

Anfangs wurden DSC-Messungen durchgeführt, um den kristallinen Anteil ( $K$ ) von PVC zu bestimmen [Ber78]. Laut Potente u. a. eignet sich aber von den bekannten Messverfahren für die Bestimmung des Geliergrads eine DSC-Analyse am besten [Pot87, Jür98, Fuj06, Fum06]. Nach dieser Methode kann der Geliergrad jeder Mischung ohne vorherige Kalibrierung gemessen werden. Da die Probegröße mit ca. 5 mg sehr klein ist, ist eine Entnahme in der Schweißnahtmitte bzw. am Wulstrand möglich. Zudem ist die Genauigkeit dieser Methode bei niedrigen und bei hohen Werten gleich gut.

Ein Nachteil der DSC besteht allerdings darin, dass in einer Messung nicht nur die irreversiblen Eigenschaften des PVC, sondern auch die reversiblen Eigenschaften der anderen Mischungsbestandteile gemessen werden. Deshalb wurde eine Weiterentwicklung der Messmethode vorgenommen und die oszillierende dynamische Differenzthermoanalyse verwendet.

#### 3.1.3.5.2 Oszillierende dynamische Differenzthermoanalyse

In den Forschungsarbeiten von Klingenfuß und Zahn wurde erstmals die DSC-Analyse oszillierend eingesetzt, um das PVC hinsichtlich der Versuchsauswertung von den anderen Bestandteilen der Mischung während der Messung zu trennen [Kli01, Kli02]. Bei der O-DSC-Messung können die reversiblen Anteile (z. B. CPE oder PE-Wachs) von den irreversiblen Anteilen (PVC) während eines einzigen Aufheizvorganges unterschieden werden. Mit niedriger Frequenz wird der mittleren linearen Heizrate eine sinusförmige Temperaturänderung überlagert. Im Beispiel der Abbildung 11 findet die Messung unter einer mittleren linearen Heizrate von 2 K/min mit einer Amplitude von +0,5 K/min und einer Modulationsfrequenz von 0,017 Hz statt. Die Überlagerung führt ständig zu einer maximalen Heizrate ( $v_h$ ) von 5,2 K/min und zu einer maximalen Kühlrate ( $v_k$ ) von 1,2 K/min.

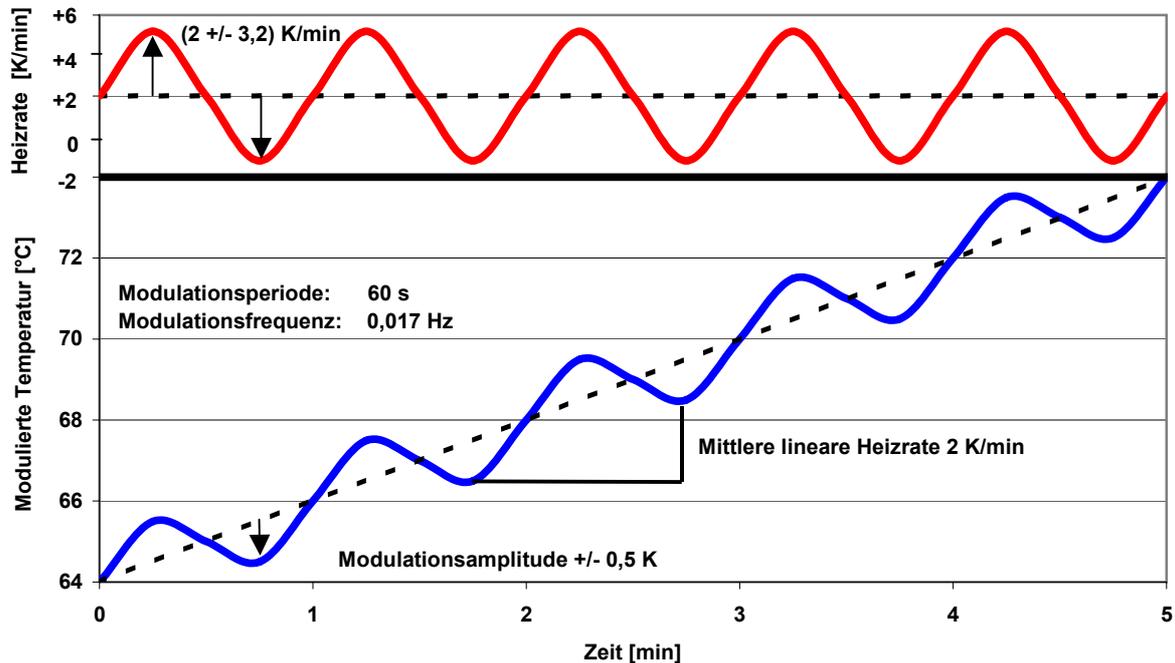


Abbildung 11: Zeitlicher Verlauf der modulierten Temperatur und der modulierten Heizrate

Während der Geliergradmessung wird der Verlauf der O-DSC-Kurve (Schmelzwärmekurve) zwischen dem Ende des Glasübergangsbereiches (Punkt  $T_1$  oberhalb von etwa  $100\text{ °C}$ , siehe Abbildung 12) und kurz vor der thermischen Zersetzung (Punkt  $T_3$  unterhalb von etwa  $250\text{ °C}$ ) betrachtet. Diese Kurve weist bei der Verarbeitungstemperatur (Punkt  $T_2$ ) einen Knick auf. Durch Geraden werden die Kurvenpunkte  $T_1$ - $T_2$  und  $T_2$ - $T_3$  verbunden und schließen somit die Flächen „a“ und „b“ ein. Diese Flächen werden durch Integration der Schmelzwärmekurve bestimmt. Der Geliergrad berechnet sich folgendermaßen:

$$\text{Geliergrad [\%]} = 100 \times H_a / (H_a + H_b) \quad (7)$$

wobei  $H_a$  für die Enthalpie bei a und  $H_b$  für die Enthalpie bei b stehen. Die Genauigkeit der Geliergradbestimmung hängt ganz wesentlich von der Festlegung der Integrationsgrenzen ab, wobei die mittlere Integrationsgrenze dabei besonders entscheidend ist. Potente erwähnte ebenfalls [Pot87], dass er zur Berechnung des Geliergrads die erste Ableitung der O-DSC-Kurve herangezogen hat.

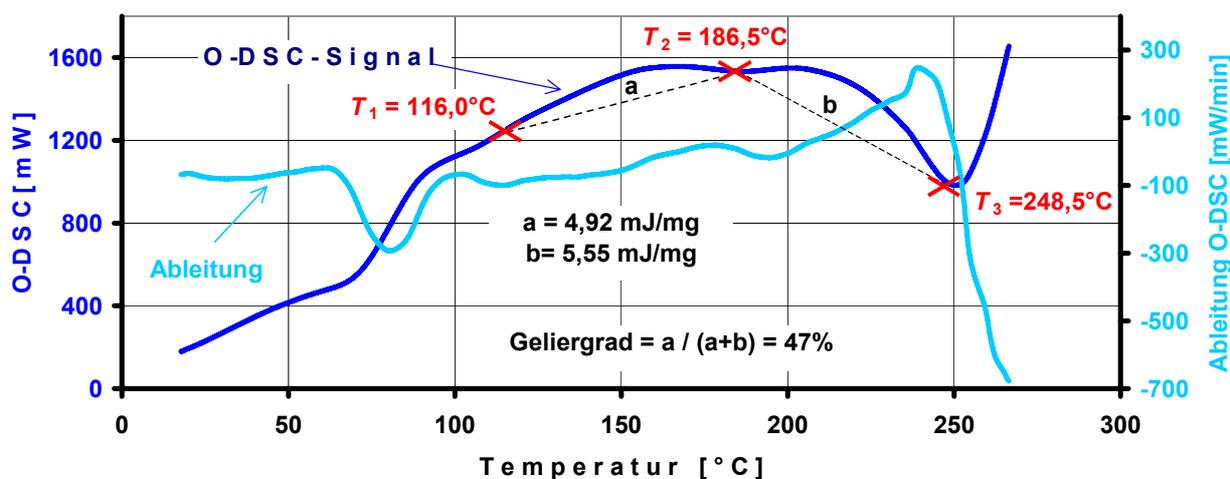


Abbildung 12: Beispiel einer Geliergradbestimmung mittels O-DSC  
(O-DSC-Signal und Ableitung des O-DSC-Signals)

Laut Klingenuß [Kli01, Kli02] konnte nachgewiesen werden, dass sich der Geliergrad mit dem vorgestellten O-DSC-Analyseverfahren ermitteln lässt. Neben dem Bestimmen des Geliergrads ist die genaue Ermittlung der Verarbeitungstemperatur (Punkt  $T_2$ ) von besonderer Bedeutung. Aufgrund der gering benötigten Probenmenge ist es möglich, verarbeitete PVC-Blends auf Temperaturinhomogenitäten hin zu untersuchen und somit das Verarbeitungsaggregat und den gewählten Betriebspunkt zu beurteilen.

Mit dieser Messmethode können PVC-U-Mischungen optimiert werden. Teure Bestandteile werden in geringerer Menge benötigt, wenn der Geliergrad über die Maschinenparameter optimal eingestellt werden kann. Eine O-DSC-Analyse ist auch zur Optimierung der Extrusionswerkzeuge geeignet, weil der Geliergrad an jeder Stelle eines Profils sowohl innen als auch außen gemessen werden kann. Dadurch kann ein Werkzeug so bearbeitet werden, dass an allen Stellen eines Profils ein möglichst gleichmäßiger Geliergrad vorhanden ist.

Die O-DSC-Methode stellt den heutigen Stand der Technik zur Geliergradmessung dar. Die Problematik dieser Methode liegt darin, dass während der Aufheizung korrosive Gase entstehen, die den Sensor der DSC-Messzelle angreifen und zerstören. Eine solche Analyse ist somit teuer und erfordert wegen der geringen Probenmenge (5 mg) eine Vielzahl von Messungen. Außerdem ist eine O-DSC-Messung sehr zeitintensiv und deren Auswertung verlangt eine hohe Erfahrung. Dazu ist für manche Auswertungen die Festlegung des Wendepunkts  $T_2$  sehr schwierig.

### 3.1.3.6 Spektroskopische Bestimmung

Eine Geliergradmessmethode mittels Nahinfrarot (NIR)-Spektroskopie wurde im Jahr 2004 [NN04] entwickelt. Ziel war es, das Potenzial der NIR-Technologie zur kontinuierlichen Prozessüberwachung bei Extrusionsanlagen auszuloten. Der wesentliche Vorteil dieser Online-Messmethode liegt in der Schnelligkeit der Prüfung mit einer Messdauer unterhalb einer Minute [Fis06]. Die Ergebnisse waren jedoch nicht reproduzierbar und ein Referenzspektrum

musste für jede Mischung erstellt werden. Ferner war die Genauigkeit schlechter als bei der thermischen Bestimmung.

### 3.1.4 Kristallinität

Während der Geliergrad die makromolekulare Struktur von PVC beschreibt, charakterisiert die Kristallinität ( $K$ ) die Kristallstruktur des Materials [Gie94]. Hauptsächlich sind die Polymerisationsbedingungen für den Kristallinitätsanteil verantwortlich. Eine Reduzierung der Polymerisationstemperatur des PVC würde z. B. zu einer niedrigeren Syndiotaktizität führen, was einen Abfall der Kristallinität verursachen würde [Bru72, Bec85, Oba89, Daw91, Dec94, Die94, Gil94, Mir01]. Kristallines PVC besitzt eine heute sehr bekannte Zellstruktureinheit, die von Natta und Corradini entdeckt wurde [Nat56]. Diese Zellen sind orthorhombisch mit  $a = 1,06$  nm,  $b = 0,54$  nm und  $c = 0,51$  nm und jede enthält zwei Polymerketten, die in einer planaren syndiotaktischen Konfiguration arrangiert sind [Gil94].

Nach der Polymerisation besitzt PVC einen bestimmten Kristallinitätsanteil, der primäre Kristallinität genannt wird. Die PVC-Verarbeitung verursacht das Schmelzen eines Anteils der primären Kristalle (abhängig von den Verarbeitungsbedingungen) und die Bildung einer sekundären Kristallinität, die u. a. abhängig von den Abkühlungsbedingungen und weniger wohlgeordnet als die primäre Kristallinität ist [Gue80, Gue81, Mar03].  $K$  hängt damit auch von den Verarbeitungsbedingungen ab [Gil94, Die04]. Beispielsweise ist beim Spritzgießen die Schergeschwindigkeit, die im Material auftritt, höher als beim Extrudieren. Deshalb werden die primären Kristalle während des Extrusionsprozesses in geringerem Maße zerstört.

Laut Gilbert, Diego und Obando wird beim Extrudieren die Kristallinität im Verarbeitungstemperaturbereich zwischen 160 und 190 °C wegen der Zerstörung der primären Kristalle leicht reduziert und zwischen 190 bis 220 °C wegen eines erheblichen Wachstums der sekundären Kristalle deutlich erhöht [Oba89, Gil91, Die04].

Für PVC liegt üblicherweise die Kristallinität (vor und nach der Verarbeitung) zwischen 5 und 10 %. Somit gehört dieser Werkstoff zu den amorphen Thermoplasten, da  $K$  niedriger als 10 % ist [Sum81, Krü85, Men85, Gil94].

Die heutzutage erfolgreichste Messmethode zur PVC-Kristallinitätsermittlung ist die Strukturaufklärung mittels Röntgenstrahlung. Diese ist eine der Standardmethoden zur Strukturaufklärung kondensierter Materie, insbesondere von Kristallen. Die Probe wird dabei einem kollimierten, monochromatischen Röntgenstrahl ausgesetzt und winkelabhängig die transmittierte Intensität gemessen. Als Ergebnis werden typische Beugungsbilder erzeugt, die auf die innere Struktur der Probe zurückschließen lassen. Eine besondere Form der Röntgenstreuung ist das SAXS (Small Angle X-Ray Scattering, Kleinwinkel-Röntgenstreuung). Bei Optimierung der Detektion für kleine Streuwinkel lassen sich nanoskopisch strukturierte Materialien wie Polymere optimal untersuchen.

Bei einer Messung werden die Bereiche der kristallinen Anteile ( $\Sigma\Phi_n$ ) gemessen bzw. ermittelt und mit dem Bereich der amorphen Anteile ( $\Phi_{\text{amorph}}$ ) verglichen (siehe Abbildung 13)

[Bak77, Gil94]. Die Kristallinität wird aus dem Verhältnis der Integrale der Einzelpeaks und dem Integral des amorphen Teils gemäß Gleichung 8 berechnet.

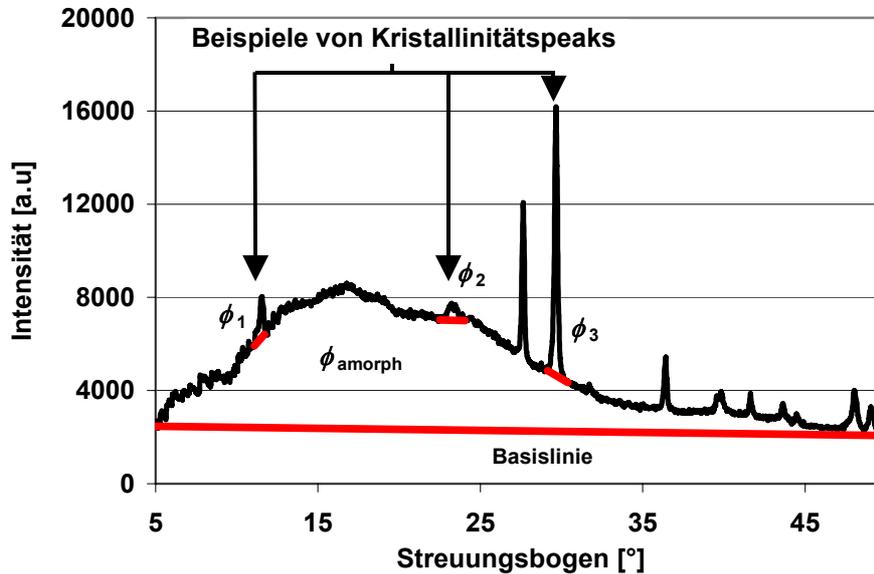


Abbildung 13: Beispiel einer SAXS-Kurve für eine PVC-Probe

Die Kristallinität wird wie folgt berechnet:

$$K [\%] = \frac{\sum_{i=1}^n \Phi_n}{\Phi_{amorph} + \sum_{i=1}^n \Phi_n} \quad (8)$$

## 3.2 Erläuterung zur Dynamisch-Mechanischen Analyse

### 3.2.1 Grundlagen der DMA

Thermoplaste unterscheiden sich von vielen anderen Konstruktionswerkstoffen durch ihr ausgeprägtes viskoelastisches Verformungsverhalten. Dabei wird zwischen den drei Verformungsanteilen elastisch, viskos und relaxierend unterschieden. Diese sind jeweils zeit-, temperatur- und spannungsabhängig. Die elastische Verformung erfolgt dabei spontan reversibel, die viskose Deformation zeitabhängig irreversibel und die relaxierende Verformung zeitabhängig reversibel. Dieses Verformungsverhalten wird häufig mit Feder- und Dämpferelementen beschrieben [Ret92, Sch01, Dall06]. Die Verformung kann entweder durch statische oder dynamische Belastung entstehen.

Gemäß Ehrenstein und Menges [Gaf97, Ehr98, Men99] liefert die Analyse einer geringen, meist sinusförmigen dynamischen Belastung Informationen über den Verlauf mechanischer Eigenschaften als Funktion der Frequenz und der Zeit bzw. der Temperatur.

Eine aufgebrachte mechanische Beanspruchung, d.h. Spannung oder Deformation, hat ein entsprechendes Antwortsignal zur Folge, das hinsichtlich Amplitude und Phasenverschiebung ausgewertet wird. Der daraus resultierende komplexe Modul ist abhängig von der Verformungsart:  $E^*$  (komplexer Elastizitätsmodul) für Zug oder Kompression oder  $G^*$  (komplexer Schubmodul) für Scherung oder Torsion. Dieser Modul  $E^*$  bzw.  $G^*$  wird als Quotient zwischen Spannungs- und Verformungsamplitude bestimmt und kennzeichnet die Materialsteifigkeit der Probe. In der vorliegenden Arbeit wird der Elastizitätsmodul betrachtet.

$E^*$  wird in Speichermodul  $E'$  (Realteil) und Verlustmodul  $E''$  (Imaginärteil) aufgeteilt. Dabei handelt es sich um dynamisch-elastische Kenngrößen, die als werkstoffspezifische Funktionen neben den Messbedingungen und der Vorgeschichte vor allem von der Frequenz abhängen [Dal06].

Im linear-viskoelastischen Bereich hat die Spannungsantwort dieselbe Frequenz ( $\omega = 2\pi f$ ) wie die Deformationsanregung. Bei dynamischen Versuchen sind die Amplituden der Verformung und der Spannung sowie die Zeitverschiebung  $\delta/\omega$  zwischen Verformung und Spannung die Messgrößen, mit deren Hilfe die Kenngrößen ermittelt werden können (siehe Abbildung 14).

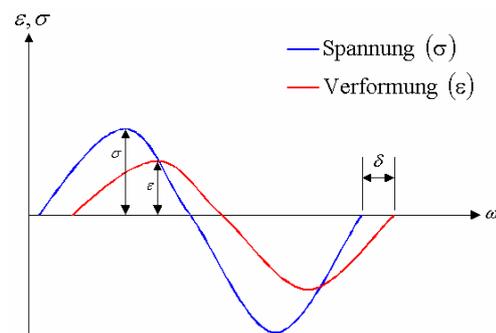


Abbildung 14: Sinusförmige Schwingung und Antwortsignal eines linear viskoelastischen Materials ( $\varepsilon =$  Verformung,  $\sigma =$  Spannung,  $\delta =$  Phasenwinkel und  $\omega =$  Kreisfrequenz)

Der Speichermodul  $E'$  stellt die Steifigkeit eines viskoelastischen Werkstoffs dar und ist proportional zur maximalen, während einer Belastungsperiode, elastisch gespeicherten Arbeit. Er entspricht in etwa dem elastischen Anteil des E-Moduls bei einmaliger zügiger Beanspruchung bei niedriger Belastung und reversibler Verformung.

Der Verlustmodul  $E''$  ist proportional zur Arbeit, die während einer Belastungsperiode im Material dissipiert wird. Er kennzeichnet die z. B. in Wärme umgewandelte Energie und ist ein Maß für die bei der Schwingung nicht wiedergewinnbare, umgewandelte Schwingungsenergie.

Der Realteil des Moduls kann somit zur Beurteilung der elastischen Eigenschaften herangezogen werden, während der Imaginärteil die viskosen Eigenschaften widerspiegelt.

Der Phasenwinkel  $\delta$  kennzeichnet die Phasenverschiebung zwischen der dynamischen Spannung und der dynamischen Verformung eines viskoelastischen Materials, das einer sinusförmigen Schwingung ausgesetzt ist.

Der Verlustfaktor ( $\tan \delta$ ) kennzeichnet das Verhältnis zwischen Verlust- und Speichermodul. Dieser wird üblicherweise als ein Maß für die Energieverluste bei einer Schwingung, bezogen auf die wiedergewinnbare Energie, verwendet. Er kennzeichnet die mechanische Dämpfung oder innere Reibung eines viskoelastischen Systems. Ein hoher  $\tan \delta$ -Wert kennzeichnet ein Material mit hohem nichtelastischen Verformungsanteil; ein niedriger Wert ein elastischeres Material.

$$|E^*| = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (9)$$

$$|E^*| = \sqrt{[E'(\omega)]^2 + [E''(\omega)]^2} \quad (10)$$

$$\text{mit } E'(\omega) = |E^*| \cos \delta \quad (11)$$

$$\text{und } E''(\omega) = |E^*| \sin \delta \quad (12)$$

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad (13)$$

Bei einem rein elastischen Material sind Spannung und Verformung phasengleich ( $\delta = 0$ ), d.h. der komplexe E-Modul  $E^*$  ergibt sich direkt aus dem Verhältnis der Spannungs- zur Verformungsamplitude und entspricht dem Speichermodul  $E'$  (mit  $\delta = 0$  gelten  $\cos 0 = 1$  und  $\sin 0 = 0$ ; d.h.  $E^* = E'$ ). Ein nahezu rein elastisches Material ist beispielsweise Stahl, aber nur bei sehr kleiner Verformung. Für ein rein viskoses Material, z. B. einer Flüssigkeit, ergibt sich ein Phasenwinkel von  $90^\circ$  bzw.  $\pi/2$ . Dann entspricht  $E^*$  dem Verlustmodul  $E''$ , der den viskosen Anteil charakterisiert.

Bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) sind die Moleküle eines amorphen Thermoplasten so unbeweglich, dass sie den schwingend einwirkenden Belastungen nicht folgen können und steif bleiben. Die mikrobrownschen Bewegungen sind also erstarrt, d.h. es sind keine Gestaltänderungen von Makromolekülabschnitten (besonders durch Drehung um die C-C-Bindungen) möglich und die Molekülverschlaufungen wirken wie feste Vernetzungspunkte. Bei Temperaturen oberhalb der  $T_G$  werden die Molekülabschnitte leicht beweglich und können den Belastungen mühelos folgen. Die Verschlaufungen bleiben weitgehend fest, können aber gelegentlich verrutschen und sich lösen.

### 3.2.2 Messprinzip und -parameter

Bei einer DMA-Messung kann eine sinusförmige Deformation vorgegeben und die resultierende Spannung gemessen werden. Die Versuche können entweder weg- bzw. auslenkungs- oder deformationsgesteuert laufen. Wenn eine sinusförmige Spannung als dynamische Kraft vorgegeben und die resultierende Verformung gemessen wird, handelt es sich um kraftgesteuerte Versuche. Die dynamische Belastung kann grundsätzlich in freier oder erzwungener Schwingung realisiert werden.

Aus konstruktiven Gründen sind zwei Gerätebauweisen zu unterscheiden:

- Geräte mit freier Schwingung durch Torsionsbelastungen zur Ermittlung des Torsionsmoduls und
- Geräte mit erzwungener Schwingung durch Zug- und Druckbelastung zur Ermittlung des komplexen Elastizitätsmoduls  $E^*$  oder durch Biege- und Scherbelastungen zur Ermittlung des komplexen Schubmoduls  $G^*$ .

Bei freier Torsionsschwingung wird eine einseitig fest eingespannte Probe durch eine am Probenende befindliche Torsionsschwingscheibe zu freier Schwingung angeregt. Aus der sich einstellenden Schwingungsfrequenz und -amplitude (unter Berücksichtigung der Probenabmessungen) wird der Torsionsmodul berechnet. Aus Messungen bei verschiedenen Temperaturen ergibt sich der Verlauf des Torsionsmoduls in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Begriff Torsionsmodul soll ausdrücken, dass es sich nicht unbedingt um eine reine Schubbeanspruchung handelt und der gemessene Wert damit auch kein eindeutiger Schubmodul ist. Eine eingespannte Flachprobe wird beim Verdrehen auf Torsion und damit an den beiden Rändern (je nach Einspannung und Geometrie) auf Zug und in der Mitte auf Druck beansprucht (siehe Abbildung 15). Geräte mit frei schwingender Versuchsanordnung sind sehr empfindlich und daher gut zur Untersuchung schwach ausgeprägter Effekte geeignet. Der Nachteil liegt in der sinkenden Frequenz bei Modulerniedrigung infolge erhöhter Temperaturen. Frequenzabhängige Messungen sind schwer durchführbar und nur mit unterschiedlichen Probengeometrien und somit einem erheblichen Messaufwand zu realisieren [Gal97].

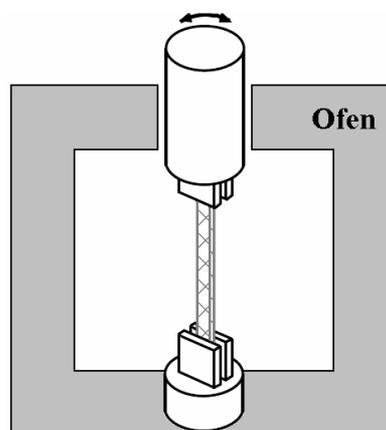


Abbildung 15: Schematischer Aufbau des Torsionsschwingprinzips (Rotationsantriebspule)

Bei erzwungener Schwingung (nichtresonanter Schwingung) arbeiten die Geräte mit feststellbarer Frequenz und vorgegebener Amplitude (Spannungs- oder Verformungsamplitude). Dabei können eine oder mehrere Messfrequenzen während eines Messdurchlaufs gewählt werden. Die meisten Geräte arbeiten unter Druck-, Zug-, Scher- oder Biegebelastung (siehe Abbildung 16). Dabei werden die verschiedenen Belastungsarten meist an einem Gerät durch den Austausch der Einspannvorrichtungen realisiert [Ehr99].

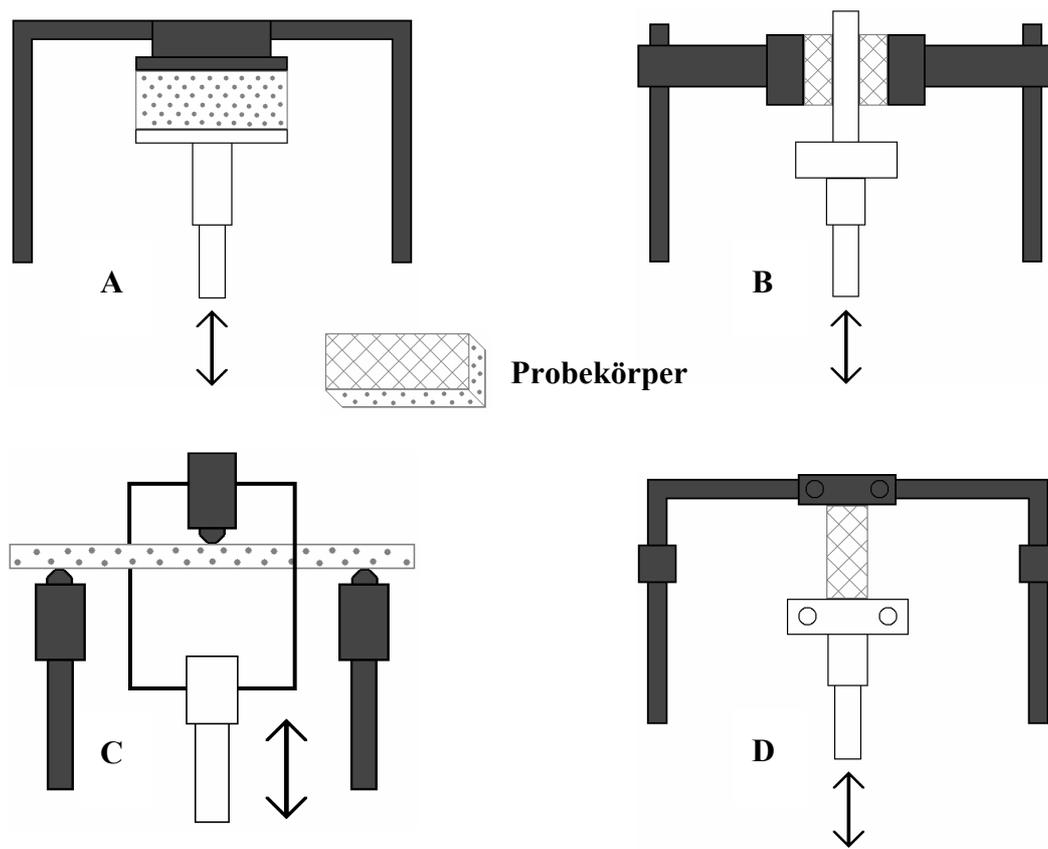


Abbildung 16: Schematischer Aufbau einer DMA-Einspannvorrichtung (lineare Antriebsspule) mit den verschiedenen möglichen Belastungsarten (A = Druck, B = Scherung, C = Biegung und D = Zug)

Der Druckversuch wird bevorzugt für weiche Gummiprüfproben oder gelartige, pastöse Substanzen eingesetzt. Hierbei wird die Probe zwischen zwei parallelen Platten axial belastet (siehe Abbildung 16-A). Der Druck charakterisiert eine eindimensionale Geometrieänderung der Probe, die Kompression dagegen eine dreidimensionale. Bei schlanken Proben besteht bei einer Druckbelastung die Gefahr des vorzeitigen Ausknickens. Bei kurzen dicken Proben beeinflusst die behinderte und z. T. reibungsbehaftete Querdeformation an den Auflagern die eindeutige Kennwertermittlung.

Die Belastung unter axialer Scherung (Abbildung 16-B) eignet sich wie der Druckversuch für weiche Materialien. Bewährt hat sich hierbei ein sogenannter Sandwichaufbau, bei dem zwei Proben durch die Auslenkung eines mittigen Stempels zyklisch auf Schub belastet werden.

Bei Messungen im Biegemodus liegt die Probe an zwei Seiten frei auf und wird mittig belastet (siehe Abbildung 16-C). Um den direkten Kontakt zur Probe zu sichern, muss eine zusätzliche statische Vorlast aufgebracht werden. Diese Anordnung eignet sich für Materialien mit hoher Steifigkeit, wie Metalle, Keramik oder Verbundwerkstoffe. Für amorphe Kunststoffe ist sie aufgrund des starken Erweichens oberhalb der  $T_G$  nicht geeignet. Neben dem Vorteil der einfachen und überschaubaren Versuchsanordnung ist das Auftreten einer

zusätzlichen Schubspannung in der Probenmitte zu berücksichtigen. Bei kurzen Proben tritt somit interlaminarer Schub in der neutralen, meist schubweichen Ebene auf. Durch ein entsprechend großes Längen/-Dicken-Verhältnis kann dieser Einfluss reduziert werden.

Im Gegensatz zur Biegebelastung, bei der die Beanspruchung überwiegend längs zur Probekörperachse zwischen Druck und Zug wechselt, wirkt bei ausschließlicher Zugdruckbeanspruchung in Längsrichtung ein gleichmäßiger Spannungszustand. Messungen (siehe Abbildung 16-D) eignen sich besonders für die Untersuchung dünner Proben, wie z. B. Filme oder Profile, im niedrigen bis mittleren Modulbereich. Die Probe wird oben und unten fest eingespannt und in axialer Richtung dynamisch im Zugschwellbereich belastet, um ein Knicken der Probe zu vermeiden.

Die Vorgehensweise einer DMA-Messung ist:

- Wahl der problemspezifischen Belastung und Einspannvorrichtung
- Probenvorbereitung (Geometrie, Planparallelität, Fräsen...)
- Fixieren der Probe in der Halterung
- Auswahl der Messparameter

Die gerät- und probenspezifischen Einflussgrößen sind in Abbildung 17 dargestellt:

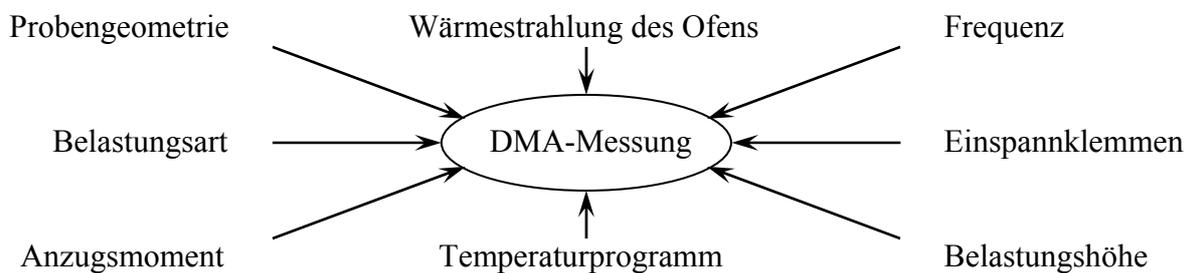


Abbildung 17: Einflussfaktoren auf eine dynamisch-mechanische Analyse [Ehr99]

Die Belastung liegt bei allen Messverfahren weit unter den praktisch auftretenden Belastungen an Bauteilen, so dass die viskoelastischen und viskosen Verformungsanteile im Messergebnis deutlich geringer sind. Es muss sichergestellt sein, dass die vorgegebene Deformation im linear-viskoelastischen Bereich liegt.

Da die DMA sensibel auf Unterschiede im Steifigkeitsverhalten eines Materials reagiert, wird sie neben der direkten Bestimmung von Modul- und Dämpfungswerten auch zur Bestimmung von Glasübergangstemperaturen eingesetzt. Gemäß Chartoff [Cha97] können mit der DMA Glasübergangstemperaturen besonders empfindlich gemessen werden, da die Moduländerung vergleichsweise deutlicher ausgeprägt ist als die  $c_p$ -Änderung bei der DSC-Messung.

Jedoch herrscht bei der Auswertung und Angabe von Glasübergangstemperaturen in der Praxis eine gewisse Unsicherheit aufgrund unterschiedlicher Normenvorschläge und Geräteherstellangaben. Prinzipiell kann die im Glasübergang auftretende Modulstufe analog zu DSC-Kurven ausgewertet werden, was sich jedoch komplex gestaltet.

## 4 Vorgehensweise

Im Rahmen dieser Arbeit wurde angestrebt, eine schnelle Messmethode (die dynamisch-mechanische Analyse) zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von PVC-U, ohne Geliergradermittlung als Hilfsmittel, zu entwickeln. Diese Messmethode sollte schneller, genauer und kostengünstiger als die herkömmlichen Verfahren zur Geliergradbestimmung sein.

Die Genauigkeit, die Reproduzierbarkeit und der Einsatzbereich des ausgewählten Messverfahrens wurden zu diesem Zweck untersucht und die Ergebnisse mit den bereits etablierten Methoden verglichen.

Im Detail wurden folgende Schritte vorgenommen:

- A Herstellung von Profilen mit verschiedenen mechanischen Eigenschaften bzw. Geliergraden. Es wurden am Extruder unterschiedliche PVC-U-Profile für Fenster- und Rohranwendungen bei verschiedenen Extrusionsbedingungen unter Variation von Temperatur und Drehzahl hergestellt.
- B Ermittlung der physikalischen Eigenschaften (Zugfestigkeit, Schlagzugzähigkeit, Härte, Thermostabilität etc.) der Proben als Funktion der Extrusionsbedingungen.
- C Bestimmung der Geliergrade mittels O-DSC und Durchführung von DMA-Messungen für die hergestellten Profile.
- D Untersuchung der PVC-U-Struktur der Proben durch Kristallinitätsbestimmungen mittels SAXS und Topographieermittlungen mittels AFM und REM, um die Zusammenhänge zwischen Extrusionsbedingungen und Struktur zu analysieren.
- E Vergleich der DMA-Ergebnisse mit dem Geliergrad, den physikalischen Eigenschaften und der Struktur des PVC für die hergestellten Profile, um den Einsatzbereich der Messmethode festzulegen.

Damit wurden die Anwendungsmöglichkeiten der DMA-Messmethode als Hilfsmittel zur Festlegung der optimalen Extrusionsparameter und als Produktqualitätskontrolle in der PVC-Industrie erkundet.

## 5 Experimentelle Durchführung und Ergebnisse

### 5.1 Herstellung der Profile

Für die geplanten Experimente wurden drei verschiedene PVC-U-Rezepturen für Fenster- und Rohranwendungen bei unterschiedlichen Extrusionsbedingungen verarbeitet. Dabei wurden die Extrusionstemperatur und die Scherung variiert, um Proben mit verschiedenen Gelieregraden bzw. mechanischen Eigenschaften untersuchen zu können. Es handelte sich um PVC-Rezepturen der Firmen Vinnolit GmbH, Omya AG und REHAU AG.

#### 5.1.1 Fensterrezeptur der Fa. Vinnolit GmbH

Diese Rezeptur wurde im Rahmen des SKZ-Forschungsvorhabens „Optimierung der Eigenschaften von Schweißnähten an PVC-Fensterprofilen durch Variation des Gelieregrads“ im Jahr 1997 bei verschiedenen Extrusionstemperaturen verarbeitet [Kli00].

Ein PVC-U-Rollladenprofil (siehe Abbildung 18) wurde bei fünf unterschiedlichen Extrusionstemperaturen bei der Fa. Vinnolit GmbH verarbeitet. Es haben sich daraus Proben mit fünf verschiedenen Gelieregraden ergeben.

Daher wurde diese Rezeptur für die vorliegende Arbeit weder compoundiert noch extrudiert. Die restliche Materialmenge aus dem Jahr 2004 entsprach ungefähr einem Meter Profil je Extrusionsbedingung.

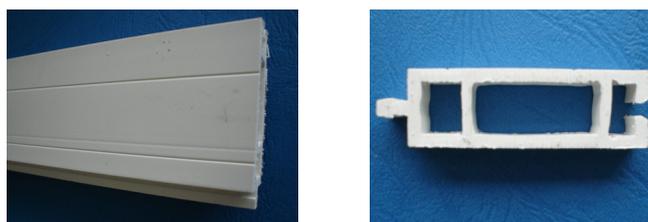


Abbildung 18: Extrudiertes Profil (Rezeptur der Fa. Vinnolit GmbH)

Die Zusammensetzung der Rezeptur ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: PVC-Rezeptur der Fa. Vinnolit GmbH

Komponente <sup>1</sup>	Funktion	[phr]
S-PVC	Harz	94
PBA	Schlagzähmodifikator	6
Ca-Zn	Stabilisator	5
Kreide	Füllstoff	5
TiO <sub>2</sub>	Pigment	4
Gleitmittel A	Verarbeitungshilfsmittel	1
Gleitmittel B	Verarbeitungshilfsmittel	1

Die Extrusionsversuche der Rezeptur der Fa. Vinnolit GmbH wurden auf einem „DS 48“ Doppelschneckenextruder der Fa. Weber GmbH mit paralleler Schneckenbauart und einem Schneckendurchmesser von 48 mm durchgeführt.

Bei der Verarbeitung wurde die Zylinder- und Werkzeugtemperatur variiert und die Masse-temperatur sowie das Drehmoment gemessen (wie in Tabelle 3 dargestellt). Das Verhältnis zwischen dem tatsächlichen Drehmoment des Antriebs während der Versuche und dem Drehmoment des Antriebs bei einer maximalen Dauerbelastung wird nachfolgend als Drehmoment [%] bezeichnet.

Tabelle 3: Extrusionsversuchsreihe der Rezeptur der Fa. Vinnolit GmbH

Probe	Massetemperatur [°C]	Massedruck [bar]	Drehmoment [%]
V1	160,6	283	47,3
V2	166,0	274	46,8
V3	175,5	244	43,7
V4	176,3	229	41,8
V5	184,6	214	39,6

Weitere Informationen zur Extrusion dieser Proben standen leider nicht zur Verfügung, da die Proben nicht für die vorliegende Arbeit, sondern für das Forschungsvorhaben [Kli00] extrudiert wurden. Die dabei überwachten Parameter sind in Abbildung 19 dargestellt.

<sup>1</sup> Die Handelsnamen der Komponenten können auf Grund einer Geheimhaltungsvereinbarung zwischen SKZ und der Vinnolit GmbH nicht genannt werden.

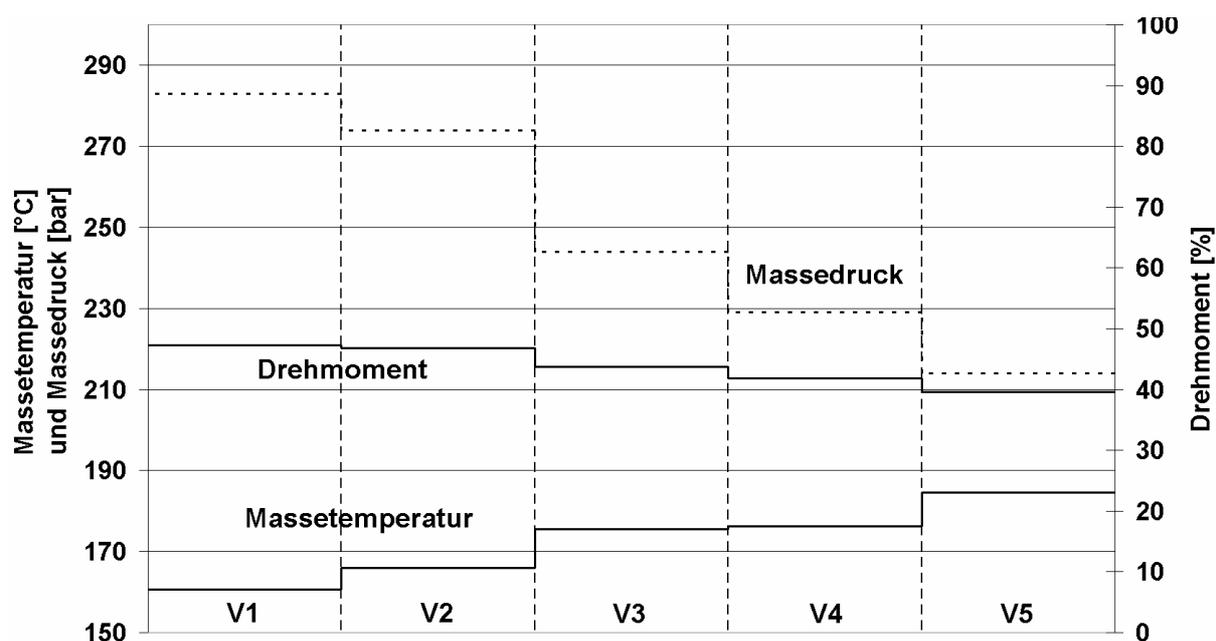


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Extrusionsparameter für die verschiedenen Proben der Rezeptur der Fa. Vinnolit GmbH

Die Massetemperatur wurde im Laufe der Extrusionsversuche durch eine Zunahme der Zylinder- und Werkzeugtemperatur erhöht. Dies verursachte einen Viskositätsabfall, der für die Drehmoment- und Massedruckreduzierung sowie eine Verringerung der Scherung zwischen V1 und V5 verantwortlich war.

Die Probe V1 entsprach den Vinnolit-Standard Einstellungen und den industriellen verwendeten Extrusionsbedingungen dieses Profils [Kli00].

Am Ende dieser Versuchsreihe standen fünf verschiedene Probentypen (V1 bis V5) für weitere Untersuchungen zur Verfügung.

### 5.1.2 Fensterrezeptur der Fa. Omya AG

Eine PVC-Fensterrezeptur der Firma Omya AG wurde im SKZ compoundiert und ein Profil ähnlicher Geometrie (siehe Abbildung 20) wie das Vinnolit-Profil wurde bei verschiedenen Bedingungen extrudiert. Die Rezeptur war ebenfalls eine typische PVC-U-Zusammensetzung zur Fensterherstellung. Die Rezepturbestandteile wurden freundlicherweise von der Fa. Omya AG zur Verfügung gestellt.

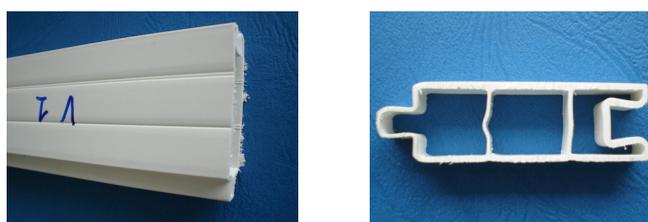


Abbildung 20: Extrudiertes Profil (Rezeptur der Fa. Omya AG)

Die Dryblendzusammensetzung<sup>2</sup> der Rezeptur der Fa. Omya AG ist in Tabelle 4 dargestellt.

*Tabelle 4: PVC-Rezeptur der Fa. Omya AG*

Komponente	Funktion	[phr]
S-PVC	Harz	100,0
CaCO <sub>3</sub>	Füllstoff	8,0
TiO <sub>2</sub>	Pigment	4,0
Ca-Zn	Stabilisator	3,9
CPE	Schlagzähmodifikator	3,5
EVA	Schlagzähmodifikator	3,5
Gleitmittel A	Verarbeitungshilfsmittel	0,2
Gleitmittel B	Verarbeitungshilfsmittel	0,2

Da das Compound über 5 % Schlagzähmodifikatoren enthielt, kann der Begriff PVC-HI für diese Mischung verwendet werden.

Der Compoundierprozess dieser PVC-Rezeptur wurde mit einem Heiz-Kühlmischer der Firma Mixaco Maschinenbau GmbH durchgeführt (siehe Abbildung 21). Dieser „Mixaco Container Mixer Type CM 80-H“ zum Mischen von Hart- und Weich-PVC Dryblend ist für 64 Liter ausgelegt. Da PVC-U Compounds in der Regel eine Schüttdichte von ca. 0,6 kg/l besitzen, wurde das Compoundieren mit Batches von ca. 35 kg durchgeführt, um eine homogene Mischung zu bekommen. Dafür wurden folgende Schritte durchgeführt:

- Die Rezepturbestandteile (entsprechend der Tabelle 4) wurden eingewogen.
- Die Mischung wurde bei einer Drehzahl von 800 rpm bis zu einer Temperatur von 120 °C (ohne zusätzliche Heizung) vorbereitet.
- Sobald diese Temperatur erreicht wurde, wurde die Drehzahl auf 120 rpm reduziert und die Kühleinheit gestartet. Das Compound wurde damit auf 45 °C abgekühlt.
- Sobald diese Temperatur erreicht wurde, wurde der Prozess gestoppt und die nächste Charge angefertigt.

<sup>2</sup> Die Handelsnamen der Komponenten können auf Grund einer Geheimhaltungsvereinbarung zwischen SKZ und der Omya AG nicht genannt werden.



*Abbildung 21: Mixaco Mischer Type CM 80-H*

Die Aufbereitung einer Charge von 35 kg PVC-U-Dryblend dauerte ca. 30 Minuten. Insgesamt wurden 600 kg von der Rezeptur der Fa. Omya AG für die Extrusionsprozesse vorbereitet.

Für dieses Compound wurden die Extrusionsversuche auf einem konischen Doppelschneckenextruder „KMD 2-40 KK“ (max. Ausstoß: ca. 80 kg/h und max. Drehzahl: 50 rpm) der Fa. Kraus-Maffei GmbH durchgeführt. Die konischen Schnecken weisen eine Länge von 865 mm und einen Durchmesser von 40-83 mm auf. Der Extruder war mit einem automatischen Dosiergerät, einer Vakuumentgasung (mit einer Pumpensaugleistung bei 100 mbar von 21,5 m<sup>3</sup>/h) und einem Zylinder mit drei Heiz-Kühlzonen (Luftkühlung) ausgestattet.

Während der Extrusionsversuche wurde die Temperatur an acht verschiedenen Stellen überwacht. Drei Regler befanden sich im Zylinder (*T1* bis *T3*), einer im Adapter (*T4*) und vier im Werkzeug (*T5* bis *T8*) (siehe Abbildung 22). Die Temperaturregler *T5* bis *T8* um das Werkzeug ermöglichen die Einstellung eines Temperaturgradienten, der eine eventuelle inhomogene Fließfähigkeit des Materials auf Grund der komplizierten Profilgeometrie korrigieren könnte. Die Massetemperatur wurde im Adapter und der Massedruck in der Meteringszone gemessen.

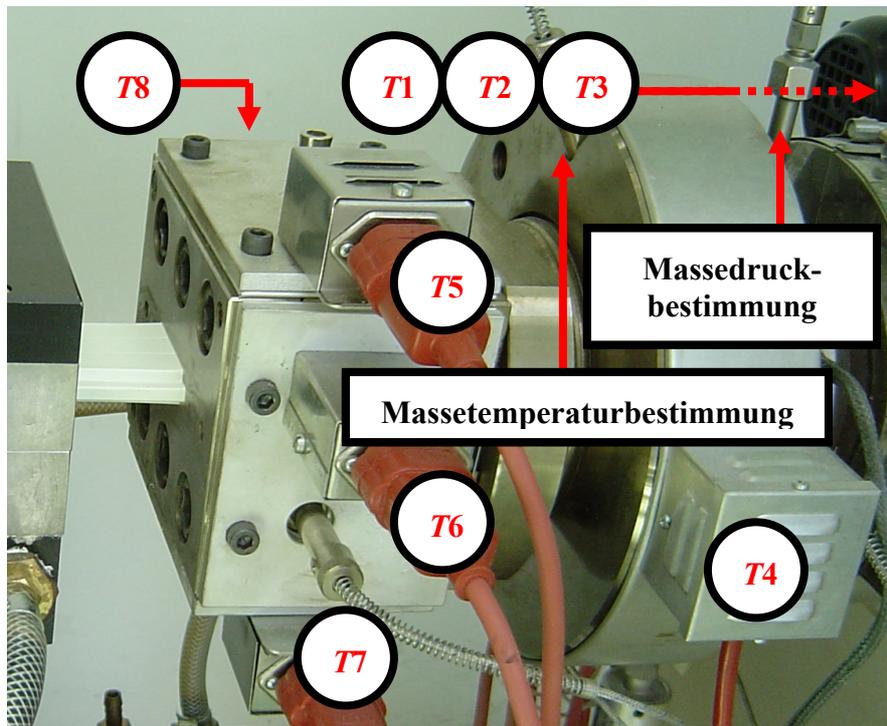


Abbildung 22: Aufbau des Kopfs (Zylinder-Adapter-Werkzeug) des Kraus-Maffei Extruders

Die Rezeptur der Fa. Omya AG wurde in zwei verschiedenen Versuchsreihen extrudiert. Zuerst wurden die Zylinder- und Werkzeugtemperaturen variiert und Massetemperatur und -druck ohne Änderung der Schneckendrehzahl gemessen. Für eine weitere Versuchsreihe wurde die Massetemperatur trotz Variation der Drehzahl durch eine Änderung der Zylinder-temperatur konstant gehalten.

#### 5.1.2.1 Versuchsreihe „Variation der Zylinder- und Werkzeugtemperatur“

Hierbei wurde die Zylinder- und Werkzeugtemperatur im Laufe der Extrusionsversuche variiert. Die Massetemperatur und der Massedruck wurden dabei gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

*Tabelle 5: Extrusionsversuchsreihe der Rezeptur der Fa. Omya AG für verschiedene Extrusionstemperaturen*

Probe	Zylinder- und Werkzeugtemperatur [°C] <sup>3</sup>	Masstemperatur [°C]	Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]	Drehmoment [%]	Massedruck [bar]	Abzugsgeschwindigkeit [m/min]	Durchsatz [kg/h]
O1	160,0	166,5	7,1	14 - 15	203	0,4 - 0,5	28,2
O2	165,0	171,5	7,1	14 - 15	192	0,4 - 0,5	28,2
O3	170,0	176,0	7,1	14 - 15	185	0,4 - 0,5	28,2
O4	175,0	180,5	7,1	14 - 15	177	0,4 - 0,5	28,2
O5	180,0	185,0	7,1	14 - 15	155	0,4 - 0,5	28,2
O6	185,0	191,0	7,1	14 - 15	140	0,4 - 0,5	28,2
O7	190,0	195,5	7,1	14 - 15	133	0,4 - 0,5	28,2
O8	195,0	200,0	7,1	14 - 15	121	0,4 - 0,5	28,2
O9	200,0	204,5	7,1	14 - 15	110	0,4 - 0,5	28,2

Diese Versuchsreihe wurde bei den in der Industrie üblichen Extrusionsparametern (O5) für diese PVC-Rezeptur gestartet. Dann wurde die Masstemperatur bis auf Extremwerte (O9) erhöht und anschließend auf ein minimales Niveau reduziert (O1). Es war nicht möglich direkt bei sehr tiefen oder sehr hohen Extrusionstemperaturen anzufangen, da das Profil bei solchen extremen Bedingungen spröde ist. Die Schwierigkeiten beim Starten der Extrusionsversuche waren somit zu groß (Einbringung des Profils in die Kalibrierform, Einstellung der geeigneten Abzugsgeschwindigkeit etc.).

Die Extrusionstemperatur- und Massedruckänderungen sind u. a. in Abbildung 23 dargestellt.

<sup>3</sup> Die Zylinder- und Werkzeugtemperatur wird als Einzelwert eingetragen, weil die acht Temperatursensoren im Zylinder-Adapter-Werkzeug auf die gleiche Temperatur eingestellt wurden.

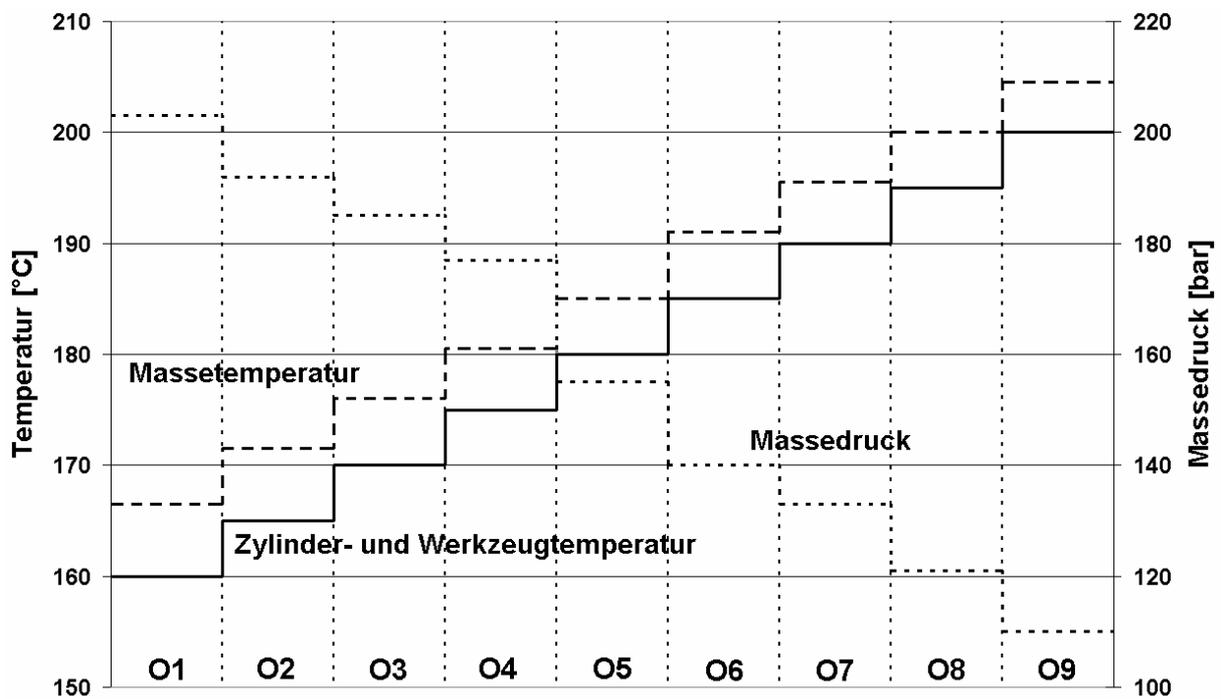


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Extrusionsparameter für die verschiedenen Proben der Rezeptur der Fa. Omya AG

Analog der Vinnolit-Versuchsreihe führte eine Erhöhung der Extrusionstemperatur zu einem Abfall des Massedrucks (Reduzierung der Viskosität), jedoch ohne bemerkenswerte Änderung des Drehmoments.

Am Ende dieser Versuchsreihe standen neun verschiedene Probentypen (O1 bis O9) für weitere Experimente zur Verfügung.

#### 5.1.2.2 Versuchsreihe „Variation der Drehzahl“

Hierbei wurden die Drehzahl und gleichzeitig der Durchsatz im Laufe der Extrusionsversuche geändert. Die Zylindertemperatur wurde dabei variiert, um die Massetemperatur konstant zu behalten. Die Massetemperatur, das Drehmoment und der Massedruck wurden bei den Versuchen gemessen (siehe Tabelle 6).

*Tabelle 6: Extrusionsversuchsreihe der Rezeptur der Fa. Omya AG für verschiedene Drehzahlen*

Probe	T1-T4 [°C]	T5-T8 [°C]	Masse- temperatur [°C]	Dreh- zahl [min <sup>-1</sup> ]	Dreh- moment [%]	Masse- druck [bar]	Abzugsge- schwindigkeit [m/min]	Durch- satz [kg/h]
S1	175,0	175,0	181,0	7,1	21	210	0,4 - 0,5	28,2
S2	175,0	175,0	183,0	10,0	26	248	0,6 - 0,7	40,9
S3	172,5	175,0	181,0	10,0	26	255	0,6 - 0,7	40,9
S4	172,5	175,0	186,0	17,0	32	297	1,2	70,0
S5	167,5	175,0	181,0	17,0	32	298	1,2	70,0
S6	167,5	175,0	188,0	25,1	38	330	1,6 - 1,7	106,2
S7	160,0	175,0	181,0	25,1	38	342	1,6 - 1,7	106,2
S8	160,0	175,0	184,5	30,1	41	355	2,3	127,5
S9	155,0	175,0	181,0	30,1	41	366	2,3	127,5

Die Zylindertemperatur wurde bei Erhöhung der Drehzahl bzw. der Scherung verringert, um die Massetemperatur konstant zu behalten. Die Werkzeugtemperatur wurde konstant auf 175 °C eingestellt und im Laufe der Versuchsreihe nicht reduziert, um die PVC-Viskosität nicht exzessiv zu erhöhen und die Materialfließfähigkeit somit nicht nachteilig zu beeinflussen.

Um die Reproduzierbarkeit der Versuche mit der Rezeptur der Fa. Omya AG zu überprüfen, wurde die Probe S1 so verarbeitet, dass die Extrusionsparameter vergleichbar mit denen der Probe O4 waren (siehe Tabelle 7).

*Tabelle 7: Reproduzierbarkeit der Extrusionsversuche der Rezeptur der Fa. Omya AG*

Probe	Zylinder- und Werkzeugtem- peratur [°C]	Masse- temperatur [°C]	Dreh- zahl [min <sup>-1</sup> ]	Dreh- moment [%]	Masse- druck [bar]	Abzugsge- schwindigkeit [m/min]	Durch- satz [kg/h]
S1	175,0	181,0	7,1	21	210	0,4 - 0,5	28,2
O4	175,0	180,5	7,1	14 - 15	177	0,4 - 0,5	28,2

Die Änderungen von Extrusionstemperatur, Massedruck und Drehzahl sind für die Proben S1 bis S9 schematisch in Abbildung 24 dargestellt.

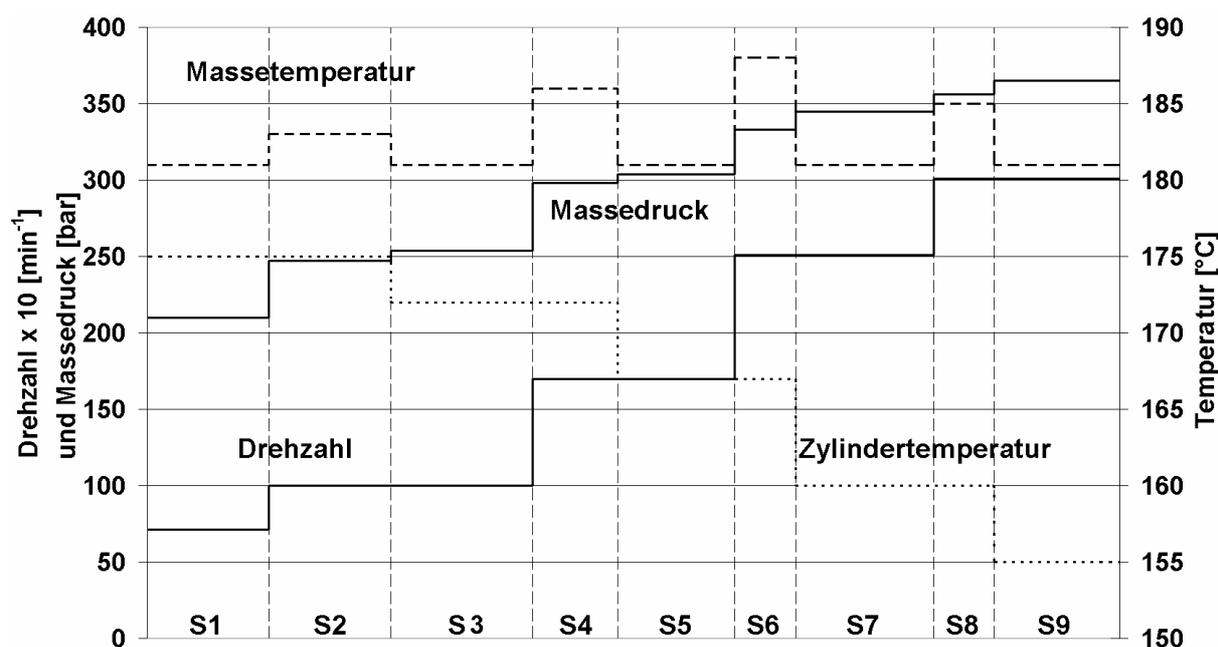


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Extrusionsparameter für die verschiedenen Proben der Rezeptur der Fa. Omya AG

Durch eine Steigerung der Drehzahl und eine damit verbundene Erhöhung der PVC-Reibung im Extruder nahmen der Massedruck bzw. das Drehmoment und die Massetemperatur zu. Um auf die ursprüngliche Massetemperatur zurückzukehren, wurde die Zylindertemperatur reduziert. Diese Schritte wurden mehrmals wiederholt bis die möglichst niedrigste Zylindertemperatur (155 °C) erreicht wurde. Das Profil wurde dabei sehr spröde und zerriss im Wasserkühlbad. Die Versuchsdurchführung musste deshalb abgebrochen werden.

Die Proben S1, S3, S5 und S7 wurden also bei der gleichen Massetemperatur (181 °C) aber mit unterschiedlichen Drehzahlen bzw. Scherungen verarbeitet. Von ungerader zu gerader Probennummerierung (z. B. von S1 zu S2) wurde die Drehzahl erhöht. Dies verursachte eine zusätzliche Scherung und somit einen Anstieg der Massetemperatur und des Massedrucks. Von gerader zu ungerader Probennummerierung wurde die Zylindertemperatur reduziert, um die Massetemperatur wieder auf 181 °C zurückzubringen. Die Drehzahl wurde dabei konstant gehalten, aber der Massedruck hat sich dabei aufgrund des Viskositätsabfalls der Schmelze leicht erhöht.

Am Ende dieser Versuchsreihe standen neun verschiedene Proben (S1 bis S9) für weitere Experimente zur Verfügung.

### 5.1.3 Rohrrezeptur der Fa. REHAU AG

Das gleiche Profil (siehe Abbildung 25) wie für die Omya-Extrusionsversuche wurde im SKZ mit einem typischen PVC-U zur Rohrherstellung bei verschiedenen Extrudereinstellungen extrudiert. Es ergaben sich dadurch ebenfalls Proben mit verschiedenen Geliertgraden. Die Rezeptur wurde als fertiges Compound freundlicherweise von der Firma REHAU AG zur Verfügung gestellt.

Die Rezepturbestandteile sowie die -zusammensetzung können auf Grund einer Geheimhaltungsvereinbarung zwischen der Fa. REHAU AG und dem SKZ nicht genannt werden. Allerdings ist allgemein bekannt, dass PVC-Rohrrezepturen grundsätzlich weniger Schlagzähmodifikatoren und mehr Füllstoffe als PVC-Fensterrezepturen enthalten [Bec85, Krü85, Fum06].

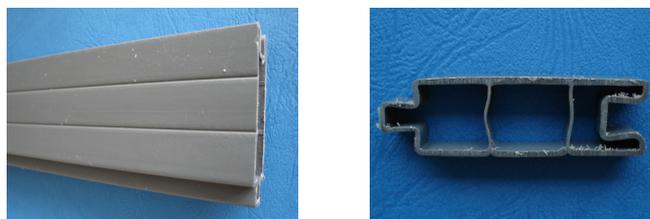


Abbildung 25: Extrudiertes Profil (Rezeptur der Fa. REHAU AG)

Die Extrusionsversuche der Rezeptur der Fa. REHAU AG wurden an dem selben konischen Doppelschneckenextruder der Fa. Kraus-Maffei GmbH wie bei den Omya-Extrusionsversuchen durchgeführt.

Hierbei wurde für die Rezeptur der Fa. REHAU AG die Zylinder- und Werkzeugtemperatur im Lauf der Extrusionsversuche variiert. Im Gegensatz zur Rezeptur der Fa. Omya AG (siehe Kap. 5.1.2) wurden die Drehzahl sowie der Durchsatz entsprechend variiert, so dass der Massedruck ungefähr konstant blieb. Da PVC-Rohrrezepturen üblicherweise mehr Füllstoffe enthalten (bis zu 30 %), waren die REHAU-Profile spröder als bei den Fensterrezepturen. Deshalb wurden Drehzahl, Abzugsgeschwindigkeit und Durchsatz während der Versuche sehr vorsichtig gesteuert, wobei Massetemperatur und -druck gemessen wurden (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8: Extrusionsversuchsreihe der Rezeptur der Fa. REHAU AG für verschiedene Extrusionstemperaturen

Probe	Zylinder- und Werkzeugtemperatur [°C]	Masstemperatur [°C]	Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]	Drehmoment [%]	Massedruck [bar]	Abzugsgeschwindigkeit [m/min]	Durchsatz [kg/h]
R2	175,0	180,0	4,0	15,0	131,0	0,3	23,0
R2	180,0	184,0	8,0	17,0	120,0	0,7	46,0
R3	185,0	189,0	10,0	17,5	112,0	0,9	58,0
R4	190,0	193,0	12,0	18,0	111,5	1,2	69,5
R5	195,0	197,0	13,0	18,5	117,5	1,3	75,5
R6	200,0	201,0	14,5	19,0	117,5	1,5	84,0
R7	205,0	205,0	16,0	19,0	125,0	1,6	93,0

Schematisch sind in Abbildung 26 Drehzahl, Extrusionstemperatur und Massedruck dargestellt.

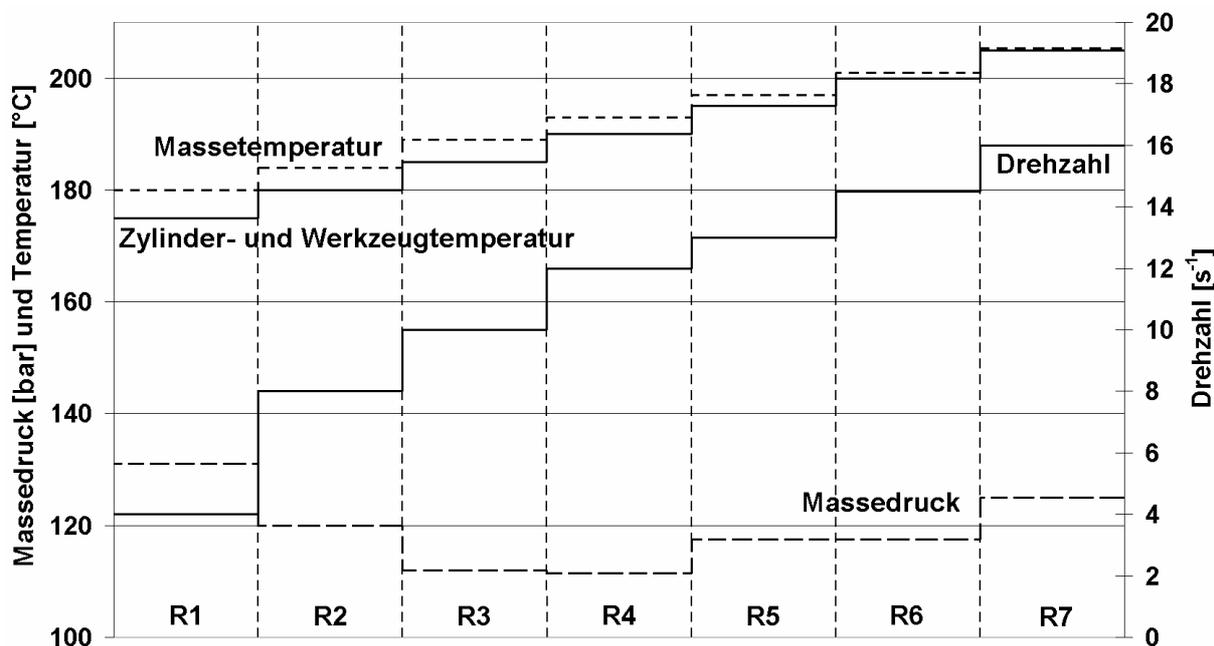


Abbildung 26: Schematische Darstellung der Extrusionsparameter für die verschiedenen Proben der Rezeptur der Fa. REHAU AG

Die Versuche wurden bei einer Massetemperatur von 184 °C begonnen, bis zu einer Massetemperatur von 205 °C erhöht und anschließend auf ein minimales Niveau reduziert. Entsprechend der Änderung der Zylinder- und Werkzeugtemperaturen wurde die Drehzahl variiert, um den gleichen Massedruck beizubehalten.

Diese Versuchsreihe wurde bei mit der Industrie üblichen Parametern (R2) einer PVC-Rohrrezeptur gestartet. Es war wie bei der Rezeptur der Fa. Omya AG nicht möglich, direkt bei sehr tiefen oder sehr hohen Extrusionstemperaturen anzufangen, da das Profil bei solch extremen Bedingungen spröde war. Die Extrusionsversuche wurden bei einer Zylinder-temperatur von 175 °C abgebrochen, da das Profil im Wasserkühlbad zerriss.

Am Ende dieser Versuchsreihe standen sieben verschiedene Probentypen (R1 bis R7) für weitere Untersuchungen zur Verfügung.

## 5.2 Konditionierung der Proben

Die Vinnolit-Proben (im Jahr 1997 extrudiert) wurden bis 2004 im SKZ bei Raumtemperatur und danach unter Normklimabedingungen (23 °C / 55 % relative Feuchtigkeit) gelagert.

Die Omya- und REHAU-Proben wurden sofort nach der Extrusion bis zu den verschiedenen Prüfungen unter Normklimabedingungen gelagert. Zwischen Extrusion und Prüfungsdurchführung lag jeweils der gleiche zeitliche Abstand für beide Rezepturen, um eine eventuelle zeitliche Änderung der physikalischen Eigenschaften der Proben zu berücksichtigen [Gar93, Krü94].

### 5.3 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der Profile

Die Vorgehensweise zur Qualitätssicherung für PVC-Fensterprofile nach dem Stand der Technik wird in der RAL-GZ 716/1 beschrieben [RAL]. Als mechanische Prüfungen finden sich darin u. a. die Bestimmungen der Schlagzähigkeit und der Zugfestigkeit für die Produktionskontrolle.

Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle Prüfungen der vorliegenden Arbeit im Normklima (23 °C / 55 % relative Feuchtigkeit) durchgeführt. Für die Prüfungen wurden kalibrierte Prüfmittel und Messgeräte verwendet.

Für die Durchführung der mechanischen Prüfungen wurden die Proben durch Sägen und Fräsen hergestellt. Es wurde parallel dazu untersucht, ob diese Probenvorbereitung die mechanischen Eigenschaften nachteilig durch die Einwirkung einer zusätzlichen Bearbeitungstemperatur beeinflusst.

Während des Fräsens wurden Bilder von den PVC-Proben mittels einer Wärmebildkamera aufgenommen, um die Oberflächentemperatur zu ermitteln und eine eventuelle Temperaturerhöhung zu detektieren (siehe Abbildung 27).

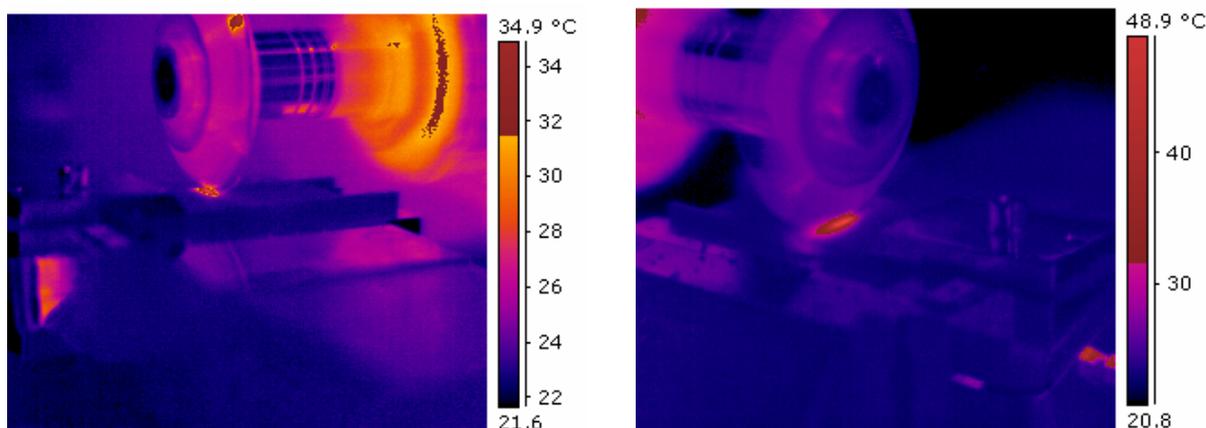


Abbildung 27: Aufnahmen von PVC-Proben mittels einer Thermobildkamera während des Fräsens

Im Verlauf dieser Vorbereitung überstieg die gemessene Probenoberflächentemperatur nie 60 °C. Da eine Verarbeitung bis 100 °C keinen Einfluss auf den Geliertgrad hat [Jür98, Cor99, Kli01, Kli02, Haj02, Fuj03, Mar03, Die04, Fuj04, Fra05, Fum06], konnte damit sichergestellt werden, dass das Fräsen die mechanischen Eigenschaften des PVC nicht nachteilig beeinflusste. Nach der Probenvorbereitung wurden u. a. Zug- und Schlagversuche durchgeführt.

#### 5.3.1 Zugfestigkeit

In Zugversuchen werden Proben mit konstanter Geschwindigkeit gedehnt. Die Abbildung 28 zeigt schematisch Zugspannungs-Dehnungs-Diagramme von zähen (a), spröden (b) und elastischen (c) Polymeren. Aus dem erhaltenen Zugspannungs-Dehnungs-Diagramm für zähe

Materialien (Kurve (a) in Abbildung 28) lassen sich für PVC-Proben folgende Kenngrößen ableiten: maximale Zugfestigkeit  $\sigma_{\max}$ , Bruchdehnung  $\varepsilon_R$ , Zugfestigkeit beim Bruch  $\sigma(\varepsilon_R)$  oder  $\sigma_R$  und Dehnung bei maximaler Zugfestigkeit  $\varepsilon(\sigma_{\max})$ .

Alle Zugversuche im Rahmen dieser Arbeit wurden auf einer Universal-Prüfmaschine (Zwick 1465) entsprechend der gültigen Norm ISO 527 durchgeführt. Es wurden je Versuchsreihe zehn Probekörper geprüft.

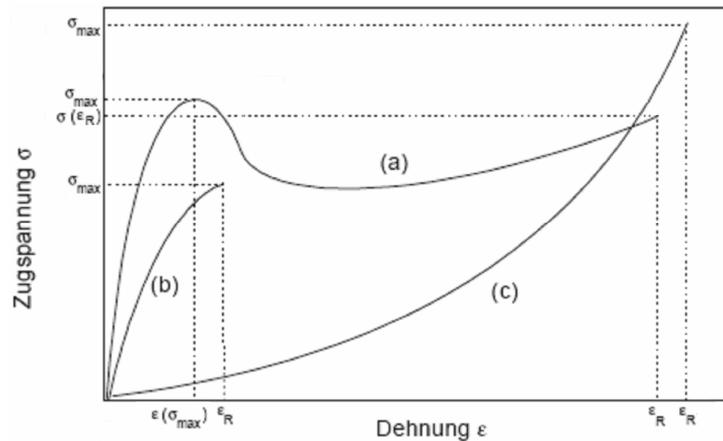


Abbildung 28: Zugspannungs-Dehnungs-Diagramm von zähen (a), spröden (b) und elastischen (c) Polymeren

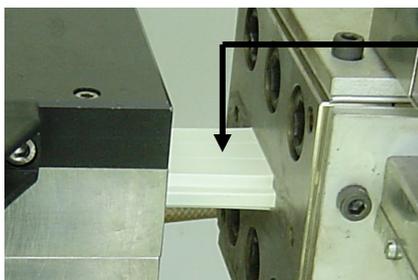
#### 5.3.1.1 Rezeptur der Fa. Vinnolit GmbH

Es wurde an den Proben V1 bis V5 aus dem Forschungsvorhaben [Kli00] keine Zugfestigkeit ermittelt, da nicht genug Probenmaterial zur Verfügung stand.

#### 5.3.1.2 Rezeptur der Fa. Omya AG

##### 5.3.1.2.1 Versuchsreihe „Variation der Zylinder- und Werkzeugtemperatur“

Für die Proben O1 bis O9 wurden die maximalen Zugfestigkeiten und die Bruchdehnungen ermittelt. Hierfür wurden Proben aus der Oberseite des Profils entnommen (siehe Abbildung 29). Die Ergebnisse der Zugversuche sind in Abbildung 30 dargestellt.



Entnahme aus der Oberseite des Profils

Abbildung 29: Entnahmestelle der Proben für die Zugversuche

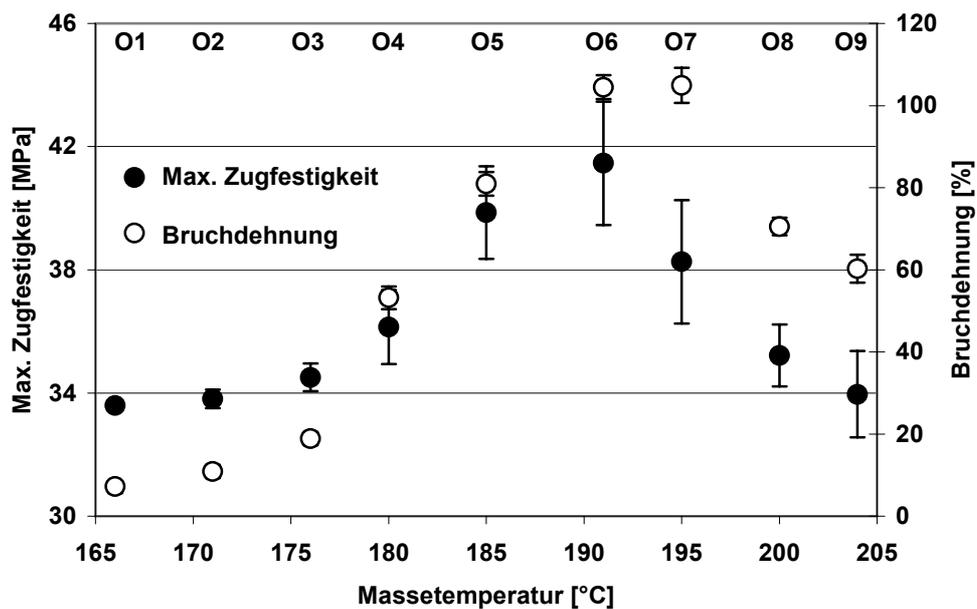


Abbildung 30: Bruchdehnung und max. Zugfestigkeit als Funktion der Masstemperatur für die Proben O1 bis O9 der Rezeptur der Fa. Omya AG

Die Standardabweichungen der maximalen Zugfestigkeiten variieren zwischen 0,5 und 2,5 MPa bzw. 2,5 und 6,5 % und erreichen ihre Maxima bei den höchsten maximalen Zugfestigkeiten. Die Standardabweichungen der Bruchdehnungen bleiben für die gesamte Versuchsreihe annähernd konstant bei ca. 5 %.

Gemäß Abbildung 30 erreichen die maximalen Zugfestigkeiten und die Bruchdehnungen ihre Maxima im Bereich von 190-195 °C. Die Proben O6 und O7 besitzen somit die besten Zugeigenschaften dieser Versuchsreihe, was bedeutet, dass sie von allen neun Proben unter den geeignetsten Extrusionsbedingungen hergestellt wurden.

#### 5.3.1.2.2 Versuchsreihe „Variation der Drehzahl“

An den Proben S1 bis S9 wurden ebenfalls die maximalen Zugfestigkeiten und die Bruchdehnungen ermittelt. Dabei wurden Proben aus der Oberseite und der Unterseite des Profils entnommen, um einen eventuellen Unterschied in den Zugeigenschaften zwischen Ober- und Unterseite detektieren zu können. Die Ergebnisse sind in Abbildung 31 dargestellt.

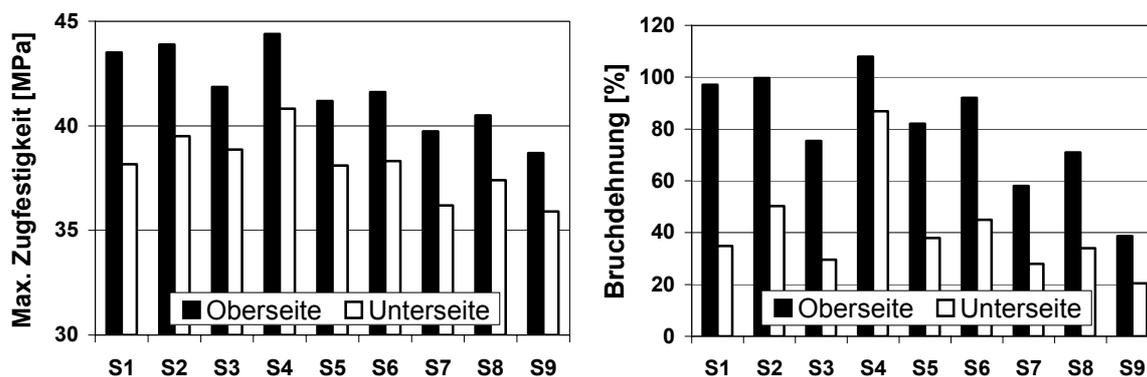


Abbildung 31: max. Zugfestigkeit und Bruchdehnung der Proben S1 bis S9 der Rezeptur der Fa. Omya AG

Die Standardabweichungen der maximalen Zugfestigkeiten liegen bei ca. 2,5 MPa bzw. 6,5 % und die der Bruchdehnungen bei ca. 8 %. Die Standardabweichungen bleiben in Bezug auf die verschiedenen Extrusionsparameter annähernd konstant.

Von ungerader zu gerader Probennummerierung wurde die Drehzahl erhöht und von gerader zu ungerader Probennummerierung wurde die Zylindertemperatur reduziert (siehe Kap. 5.1.2.2).

Probe S4 hat die höchsten Werte hinsichtlich der maximalen Zugfestigkeit und der Bruchdehnung gemäß Abbildung 31. Diese Probe besitzt somit die besten Zugeigenschaften dieser Versuchsreihe, d. h., dass sie von allen neun Proben unter den geeignetsten Extrusionsbedingungen hergestellt wurde.

Von ungerader zu gerader Probennummerierung ist jeweils ein Anstieg der Zugeigenschaften zu beobachten. Dies liegt an der von der Massetemperatur abhängigen Schmelzeviskosität. Eine Drehzahlsteigerung erhöht die Massetemperatur, wodurch die Schmelzeviskosität (unterhalb der Zersetzungstemperatur) niedriger wird und die Polymerketten im Extruder weniger geschädigt werden. Folglich resultieren daraus bessere mechanische Eigenschaften. Aus dem gleichen Grund kann von gerader zu ungerader Probennummerierung genau der umgekehrte Effekt beobachtet werden. Durch eine Reduzierung der Zylindertemperatur stieg die Schmelzeviskosität an, was zur Schädigung der Polymerkettenmorphologie und damit zum Abfall der Zugeigenschaften bei gleicher Drehzahl führte.

Die Bruchdehnungen und maximalen Zugfestigkeiten unterscheiden sich erheblich zwischen der Ober- und der Unterseite. Die Zugeigenschaften der Oberseite sind in dieser Versuchsreihe generell viel besser als die der Unterseite. Laut Werkzeugherstellern gibt es dafür mehrere mögliche Gründe. Ein Dehnungsunterschied zwischen Ober- und Unterseite des Profils in der Kalibrierung könnte zum einen mit höher Wahrscheinlichkeit Eigenspannungen im Profil und damit schlechtere mechanische Eigenschaften für die Unterseite verursachen. Die Fließfähigkeit des Materials wäre somit inhomogen entlang des Werkzeugs, was zu einem Eigenschaftsgradienten führen könnte. Zum anderen kühlt beim Extrusionsprozess die Unterseite stets schneller ab als die Oberseite. Eine langsamere Abkühlung der Oberseite könnte somit

ebenfalls für die besseren mechanischen Eigenschaften verantwortlich sein. Außerdem könnte dieser beobachtete Unterschied auch von der Extrudergeometrie kommen. Beim gegenläufigen Doppelschneckenextruder kann sich das Material in der in Abbildung 32 markierten Zone sammeln. Hierbei wird das PVC im unteren Bereich des Extruders zusammengeschoben, was ebenfalls zu einer Materialschädigung und einem Qualitätsgradienten im Profil führen könnte (besonders bei Halbvollschneckenverarbeitung).

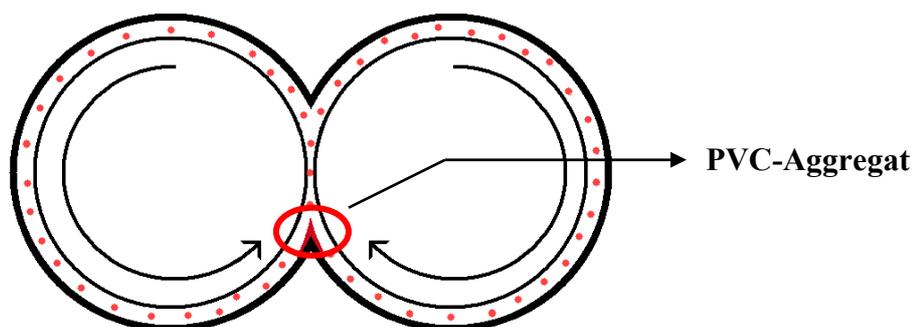


Abbildung 32: Schematische Darstellung eines mit PVC gefüllten gegenläufigen Doppelschneckenextruders (von vorne)

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass solche auffälligen Unterschiede der Zugeigenschaften zwischen Ober- und Unterseite des Profils gemessen wurden, weil die Extrusionslinie nicht für diese PVC-Rezeptur optimiert wurde.

Um die Reproduzierbarkeit der Extrusionsversuche und der mechanischen Prüfungen zu untersuchen, wurden für S1 annähernd identische Extrusionsparameter<sup>4</sup> wie für O4 gewählt. Die maximalen Zugfestigkeiten und die Bruchdehnungen dieser Proben sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Reproduzierbarkeit der Extrusionsversuche der Rezeptur der Fa. Omya AG

Probe	Masstemperatur [°C]	Drehmoment [%]	Masse- druck [bar]	Max. Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
S1	181,0	21	210	Oberseite: 43,5 ± 1,22	Oberseite: 97,1 ± 9,0
				Unterseite: 38,2 ± 1,04	Unterseite: 34,9 ± 7,2
O4	180,5	14 - 15	177	Oberseite: 42,2 ± 1,5	Oberseite: 83,2 ± 3,1

Die ermittelten Zugeigenschaften stimmen für O4 und S1 im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Dies zeigt eine gute Reproduzierbarkeit der Extrusionsbedingungen.

<sup>4</sup> Die Proben S1 und O4 wurden bei der gleichen Zylinder- und Werkzeugtemperatur (175,0 °C), Drehzahl (7,1 min<sup>-1</sup>), Abzugsgeschwindigkeit (0,4-0,5 m/min) und dem gleichen Durchsatz (28,2 kg/h) verarbeitet (siehe 5.1.2).

### 5.3.1.3 Rezeptur der Fa. REHAU AG

Für die Proben R1 bis R7 wurden ebenso die maximalen Zugfestigkeiten und die Bruchdehnungen ermittelt. Analog zur Rezeptur der Fa. Omya AG waren dies die Messgrößen mit der deutlichsten Abhängigkeit von den Extrusionsbedingungen.

Die Ergebnisse der Zugversuche sind in Abbildung 33 dargestellt.

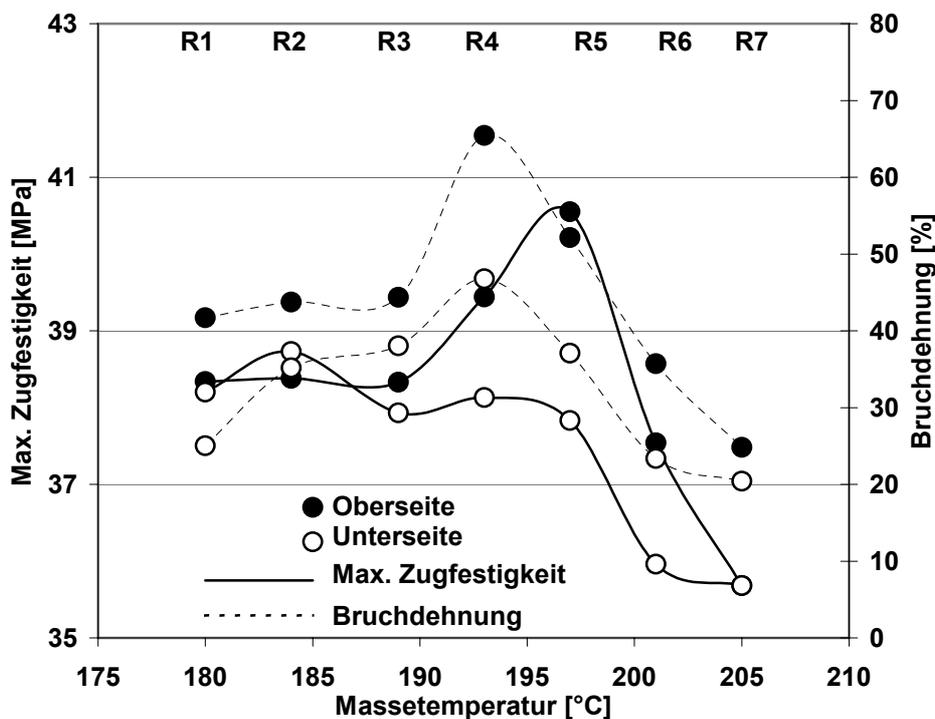


Abbildung 33: Bruchdehnung und max. Zugfestigkeit als Funktion der Massetemperatur für die Oberseite und die Unterseite der Proben R1 bis R7 der Rezeptur der Fa. REHAU AG

Die Standardabweichungen der maximalen Zugfestigkeiten liegen bei ca. 3 MPa bzw. 7,5 % und bei den Bruchdehnungen bei ca. 4 %. Sie bleiben für die gesamte Versuchsreihe annähernd konstant. Die Standardabweichungen sind relativ groß, da das Fensterwerkzeug und die gesamte Extrusionslinie nicht für eine Rohrrezeptur optimiert sind.

Die Zugeigenschaften der Proben R1 bis R7 erreichen ihre Maxima im Bereich 192-197 °C (für die Proben R4 und R5). Diese wurden folglich mit den für diese Eigenschaften bestmöglichen Extrusionsbedingungen verarbeitet.

Aus dem gleichen Grund wie für die Omya-Proben unterscheiden sich auch hier die maximalen Zugfestigkeiten und die Bruchdehnungen zwischen Ober- und Unterseite des Profils.

## 5.3.2 Schlagzähigkeit

### 5.3.2.1 Rezeptur der Fa. Vinnolit GmbH

An den Vinnolit-Proben V1 bis V5 (Wanddicke 2,5 mm) wurde die Charpy-Kerbschlagzähigkeiten nach DIN EN ISO 179 (siehe Abbildung 34) ermittelt. Diese Prüfungen wurden

bereits im Jahr 1997 an jeweils zehn Proben durchgeführt [Kli00]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 35 dargestellt. Die Standardabweichungen der Kerbschlagzähigkeiten wurden im Forschungsvorhaben leider nicht angegeben.



Abbildung 34: Durchführung einer Charpy-Kerbschlagzähigkeitsprüfung

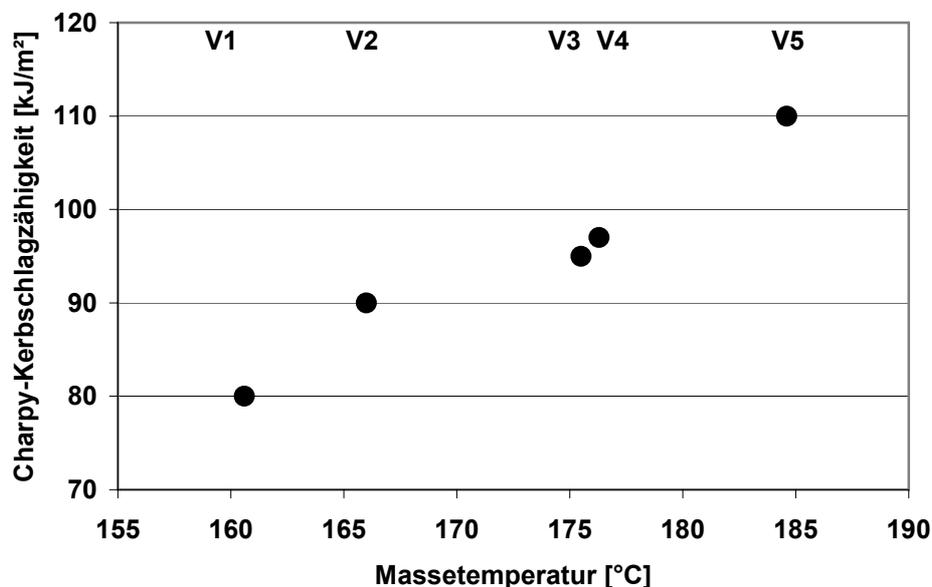


Abbildung 35: Charpy-Kerbschlagzähigkeit als Funktion der Massetemperatur für V1 bis V5

Je höher die Massetemperatur der untersuchten Proben war, desto besser waren die Schlageigenschaften. Hier ist aber festzustellen, dass die Extrusionstemperatur im Maximum 185 °C betrug, was sehr wahrscheinlich für das Ausbleiben des erwarteten Abfalls der Kerbschlagzähigkeit bei erhöhten Temperaturen verantwortlich war.

### 5.3.2.2 Rezeptur der Fa. Omya AG

Für die Omya- (O1 bis O9 und S1 bis S9) sowie die REHAU-Proben (R1 bis R7) wurde nicht die Charpy-Kerbschlagzähigkeit gemessen, sondern die Schlagzugzähigkeit. Die Wandstärke der Profile lag unter zwei Millimetern. Nach RAL sollen solche Profile mittels eines Schlagzugpendels (siehe Abbildung 36) und mittels nicht eines Charpy-Pendels geprüft werden, da die Gefahr besteht, dass die Probe sich während des Schlags biegt, was die Ergebnisse verfä-

schen würde. Deshalb wurden für die Omya- und REHAU-Profile Schlagzugversuche durchgeführt.

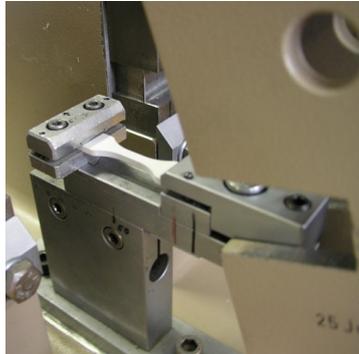


Abbildung 36: Durchführung einer Schlagzugzähigkeitsprüfung

Die Schlagzugzähigkeiten wurden nach EN ISO 8256 ermittelt. Für die Untersuchungen wurde ein Pendelschlagwerk der Fa. Frank mit einem Schlagpendel von 12,5 bzw. 25 J verwendet. Es wurden jeweils zehn Versuche pro Probe durchgeführt.

#### 5.3.2.2.1 Versuchsreihe „Variation der Zylinder- und Werkzeugtemperatur“

Für die Proben O1 bis O9 aus der Oberseite des Profils wurden folgende Schlagzugzähigkeiten (siehe Abbildung 37) gemessen.

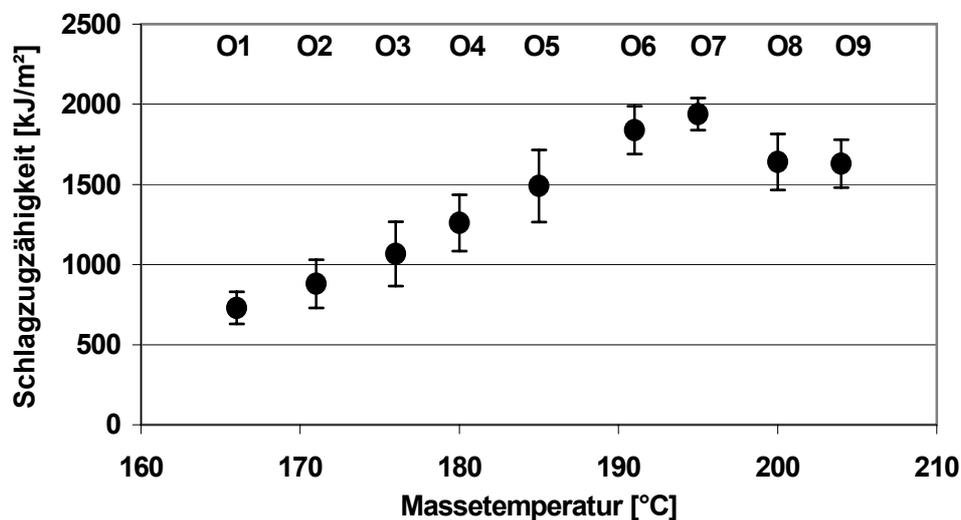


Abbildung 37: Schlagzugzähigkeit als Funktion der Massetemperatur für O1 bis O9

Die zur maximalen Schlagzugzähigkeiten führenden Extrusionsbedingungen sind bei den Proben O6 und O7 ersichtlich. Die optimale Massetemperatur dieser Versuchsreihe lag, wie für die Zugversuche von 5.3.1.2.1, zwischen 190 und 195 °C.

### 5.3.2.2.2 Versuchsreihe „Variation der Drehzahl“

Um die Schlagzugzähigkeiten genauer zu ermitteln, wurde wie in Kap. 5.3.1.2.2 bei der Prüfungsdurchführung zwischen der Oberseite und der Unterseite des Profils unterschieden. Die Ergebnisse der Schlagzugzähigkeiten sind für die Versuchsreihe „Variation der Drehzahl“ in Abbildung 38 dargestellt.

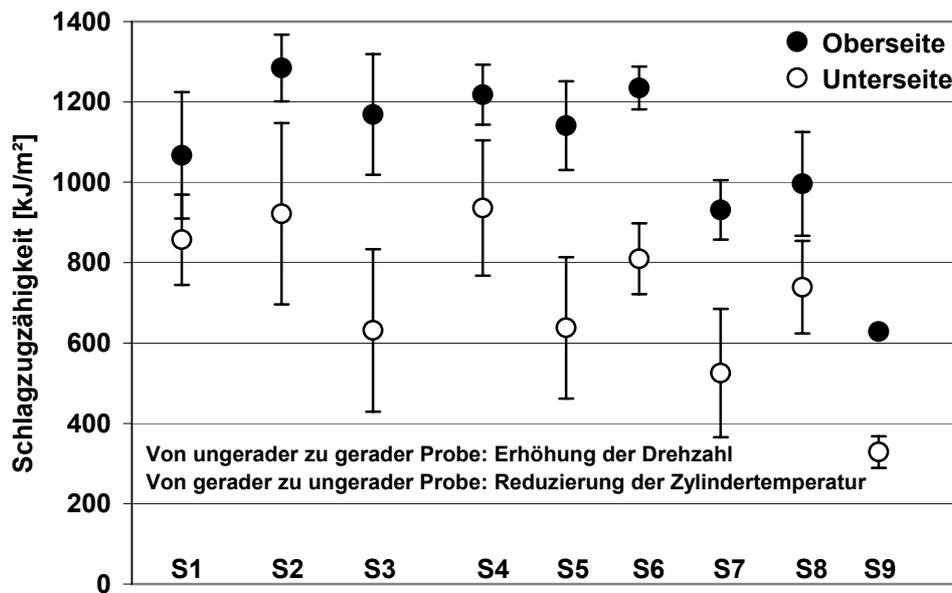


Abbildung 38: Schlagzugzähigkeit für die verschiedenen Proben S1 bis S9

Bei den gleichen Extrusionsparametern zeigen die Proben aus der Unterseite niedrigere Werte als diejenigen aus der Oberseite. Dies wurde, wie in Kap. 5.3.1.2.2 bereits erklärt, sehr wahrscheinlich durch Entstehung von Eigenspannungen in der Kalibrierung und inhomogenes Fließverhalten des Materials im Extruder bzw. unterschiedliche Abkühlprozesse verursacht.

Beim Betrachten der Ergebnisse waren es, wie für die Zugversuche, die Extrusionsbedingungen der Proben S2 und S4, die zur höchsten Schlagzugzähigkeiten führten. Die Gründe dafür wurden bereits in Kap. 5.3.1.2.2 erläutert.

Die Extrusionsparameter der Probe S1 wurden annähernd identisch mit den Extrusionsparametern der Probe O4 gewählt, um die Reproduzierbarkeit der Extrusionsversuche zu untersuchen. Die Schlagzugzähigkeiten dieser Proben sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Reproduzierbarkeit<sup>5</sup> der Extrusionsversuche der Rezeptur der Fa. Omya AG

Probe	Massetemperatur [°C]	Drehmoment [%]	Massedruck [bar]	Schlagzugzähigkeit [kJ/m <sup>2</sup> ]
S1	181,0	21	210	Oberseite: 1087 ± 156
				Unterseite: 877 ± 112
O4	180,5	14 - 15	177	Oberseite: 1260 ± 175

Die ermittelten Schlagzugzähigkeiten stimmen für O4 und S1 relativ gut überein, was eine gute Reproduzierbarkeit der Extrusionsbedingungen beweist. Allerdings kann ein leichter Unterschied beobachtet werden. Das Drehmoment und damit der Massedruck waren für S1 leicht höher als für O4. Dies könnte eine leicht höhere Scherung bei der Extrusion verursachen, was zu schlechteren mechanischen Eigenschaften aufgrund der Morphologieschädigung der PVC-Ketten führen würde. Sehr wahrscheinlich war deshalb die Schlagzugzähigkeit von O4 leicht höher als die von S1.

### 5.3.2.3 Rezeptur der Fa. REHAU AG

Die Ergebnisse der Schlagzugzähigkeiten nach EN ISO 8256 für R1 bis R7 sind in Abbildung 39 dargestellt. Zwei Versuchsreihen wurden durchgeführt, um die Proben aus der Oberseite und der Unterseite separat zu prüfen.

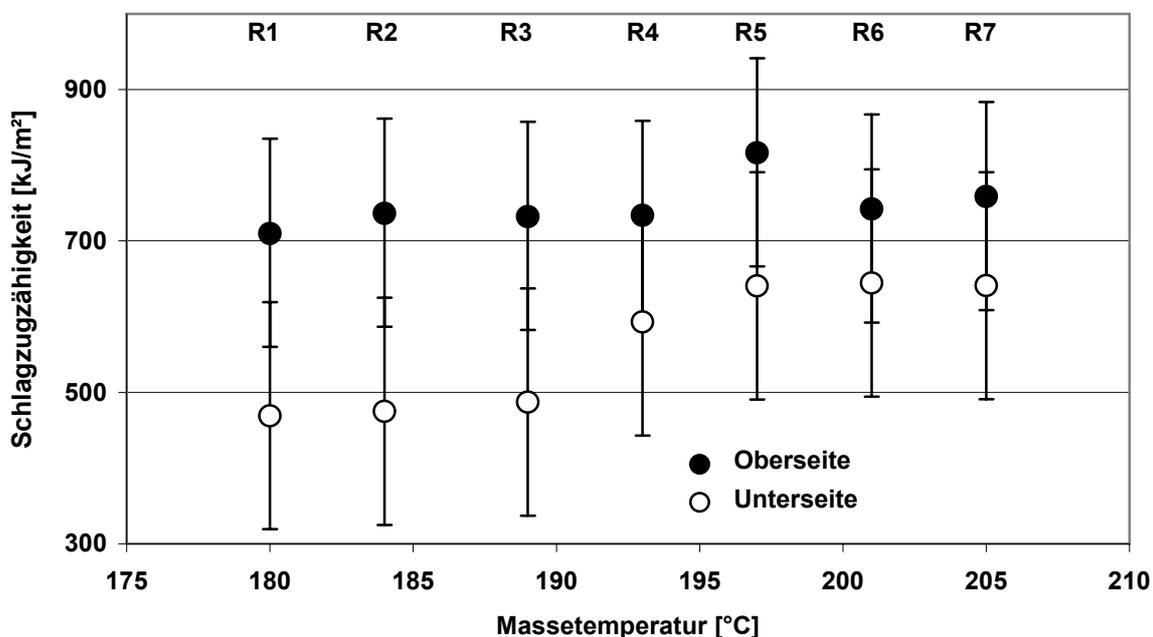


Abbildung 39: Schlagzugzähigkeit als Funktion der Massetemperatur für R1 bis R7

<sup>5</sup> Die Proben S1 und O4 wurden bei der gleichen Zylinder- und Werkzeugtemperatur (175,0 °C), Drehzahl (7,1 min<sup>-1</sup>), Abzugsgeschwindigkeit (0,4-0,5 m/min) und dem gleichen Durchsatz (28,2 kg/h) verarbeitet (siehe 5.1.2).

Die Standardabweichungen sind relativ groß, da das Fensterwerkzeug und die gesamte Extrusionslinie nicht für eine Rohrrezeptur optimiert sind.

Genau wie für die Rezeptur der Fa. Omya AG, zeigen die Proben aus der Oberseite höhere Schlagzugzähigkeiten als die aus der Unterseite. Dies liegt sehr wahrscheinlich an der Entstehung von Eigenspannungen in der Kalibrierung und an einem inhomogenen Fließverhalten des Materials im Extruder bzw. an unterschiedlichen Abkühlprozessen.

Da eine Rohrrezeptur üblicherweise weniger Schlagzähmodifikatoren als eine herkömmliche Fensterrezeptur enthält, sind die Schlagzugzähigkeiten der REHAU-Proben niedriger als die der Omya-Proben. Die mechanischen Eigenschaften weisen daher geringere Variationen als Funktion der Extrusionsbedingungen auf.

Es wird dennoch ein Maximum der Schlagzugzähigkeiten für die Probe R5 beobachtet, die für diese Versuchsreihe wie für die Ergebnisse der Zugversuche von Kap. 5.3.1.3 ebenfalls mit den besten Extrusionsbedingungen korreliert.

### 5.3.3 Mikrohärte

Laut Marques [Mar03] sollte es durch eine Härtebestimmung theoretisch möglich sein, Aussagen über den Geliergrad bzw. die mechanischen Eigenschaften einer PVC-Probe zu treffen. Die Härten nach Brinell (HB) wurden nach DIN EN ISO 6506 zunächst für die Omya-Versuchsreihe O1 bis O9 in der Kammer an der Oberseite ermittelt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 40 dargestellt.

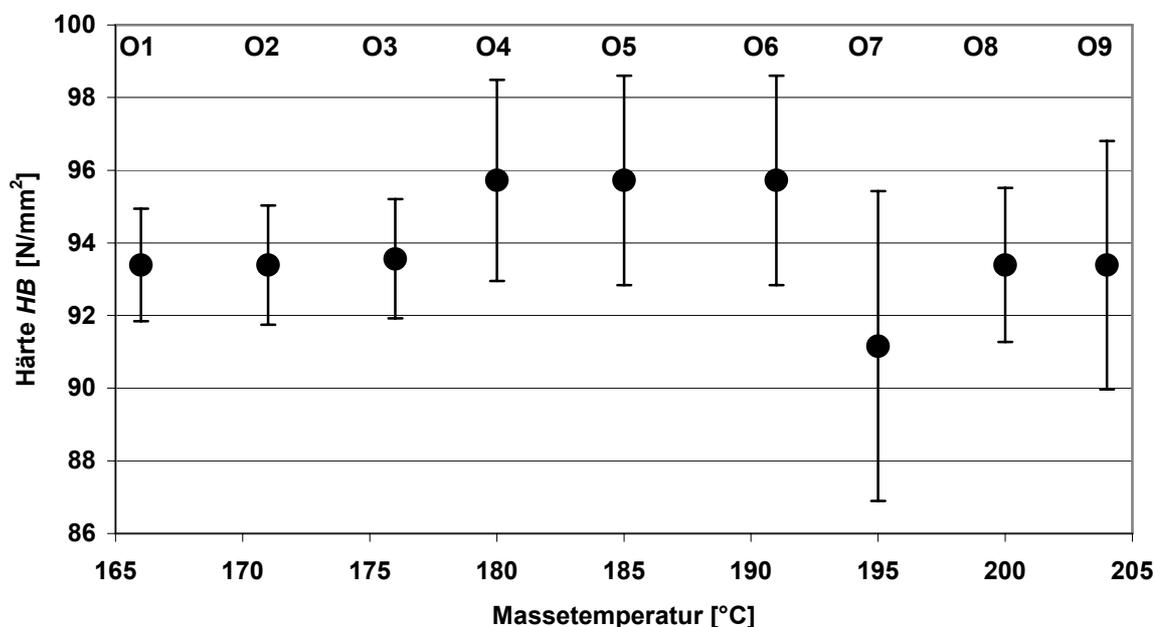


Abbildung 40: Härte HB als Funktion der Massetemperatur für O1 bis O9

Die Probe O7 besitzt die besseren Zug- und Schlageigenschaften (siehe Kap. 5.3.1.2.1 und 5.3.2.2.1) und zeigt hierbei die geringste Härte. Es ist aber ansonsten keine eindeutige Tendenz zu beobachten, und die Erwartungen von Marques werden durch die Messungen nicht bestätigt. Dazu überlappen sich die Standardabweichungen über die gesamte Versuchsreihe zu sehr.

Da die Ergebnisse der Härtebestimmung mit den mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit) keine deutliche Korrelation zeigten, wurden keine weiteren Versuche mit den anderen Rezepturen durchgeführt.

## 5.4 Bestimmung der thermischen Eigenschaften der Profile

### 5.4.1 Thermostabilität

Die Thermostabilität ist eine Messgröße, die den thermischen Abbau von PVC beschreibt. Eine hohe Thermostabilität bedeutet, dass eine PVC-Probe einer thermischen Beanspruchung länger standhalten kann.

Die Bestimmung der Thermostabilität erfolgt gemäß der Norm DIN 53381 Teil 1. Hierzu werden ca. 500 mg einer auf ca. 2 mm Kantenlänge zerkleinerten Probe in ein Reagenzglas eingewogen. Durch eine Öffnung wird mittels eines kleinen Glasrohres das Trägergas (Stickstoff) in den Bodenbereich des Reagenzglases eingeleitet. Eine andere Öffnung des Reagenzglases wird mit der Leitfähigkeitsmessanordnung (destilliertes Wasser) verbunden. Nach dem Einrichten der Apparatur wird das Trägergas auf einen Gasstrom von 7 l/h eingestellt. Das Reagenzglas mit der Probe wird in den Thermostaten eingesetzt, der bereits im Vorfeld auf 200 °C aufgeheizt wurde.

Das Ziel dieser Messung besteht nun darin, die Zeit vom Eintauchen des Reagenzglases in den beheizten Thermostaten bis zu einer Leitfähigkeitsänderung von 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$  zu bestimmen. Diese Zeit wird dann als Stabilitätszeit in min angegeben.

Es wurde nach der Durchführung der Untersuchungen beobachtet, ob über eine Auftragung nach Arrhenius der Verbrauch an Stabilisatoren in Abhängigkeit der Extrusionsbedingungen bzw. der mechanischen Eigenschaften möglich war.

Die Thermostabilitäten wurden zuerst für die Omya-Versuchsreihe O1 bis O9 ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 41 dargestellt.

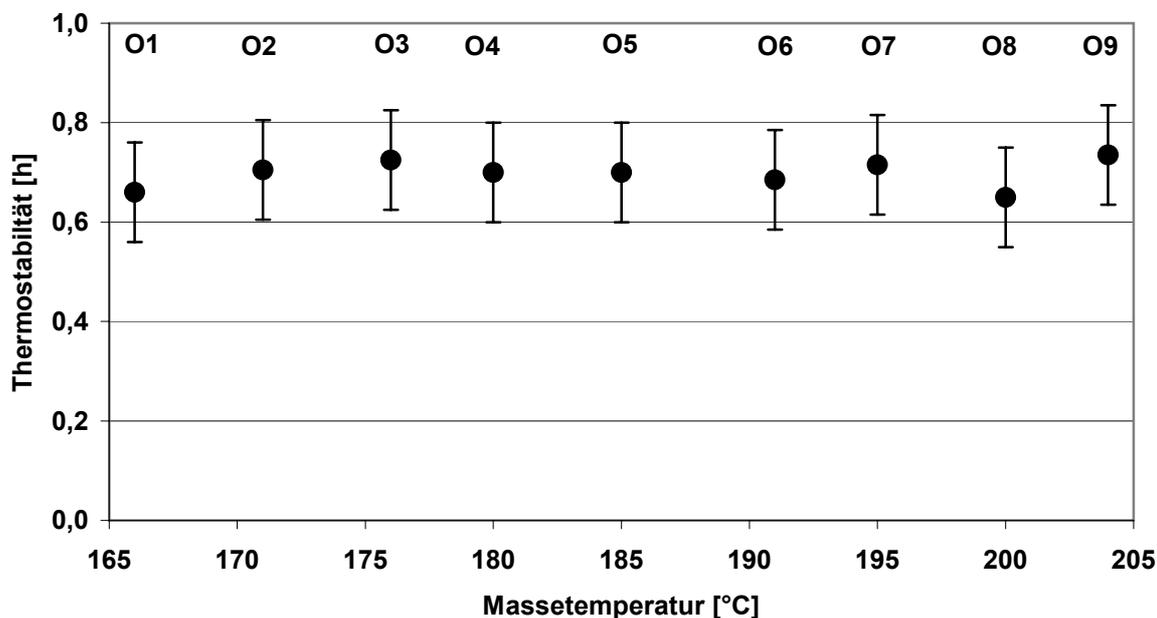


Abbildung 41: Thermostabilität als Funktion der Masetemperatur für O1 bis O9

Es sind hier weder Tendenz noch Abhängigkeit der Thermostabilität als Funktion der Masetemperatur zu beobachten. Der erwartete Abfall bei einer Extrusionstemperatur über ca. 195 °C ergibt sich aus den Messungen nicht.

Da die Ergebnisse der Thermostabilitäten mit den mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit) keine Korrelation zeigten, wurden keine weiteren Versuche mit den anderen Rezepturen durchgeführt.

#### 5.4.2 Geliergradbestimmung mittels O-DSC

Die Geliergrade wurden mittels O-DSC für die verschiedenen Rezepturen nach der in Kap. 3.1.3.5.2 beschriebenen Messmethode ermittelt. Gemäß dem Stand der Technik korreliert üblicherweise ein Geliergrad einer Fensterrezeptur zwischen 70 und 80 % mit den bestmöglichen Extrusionsbedingungen.

##### 5.4.2.1 Rezeptur der Fa. Vinnolit GmbH

Die Geliergrade der Proben V1 bis V5 wurden bereits im Forschungsvorhaben von Klingensfuß [Kli01] im Jahr 1997 ermittelt. Messungen aus derselben Entnahmeseite wurden im Jahr 2004 für die vorliegende Arbeit noch einmal durchgeführt. Die Ergebnisse beider Versuchsreihen sind in Abbildung 42 dargestellt.

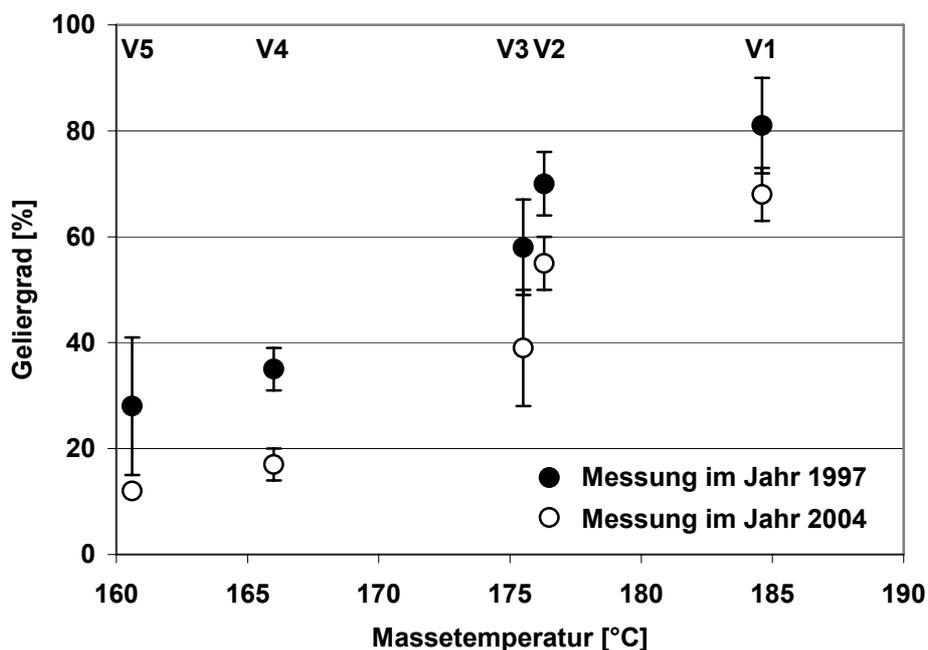


Abbildung 42: Mittels O-DSC gemessener Geliertemperatur als Funktion der Massetemperatur für V1 bis V5 im Jahr 1997 sowie 2004

Die gemessenen Geliertemperaturen zeigen eine deutliche Abhängigkeit von den Extrusionsbedingungen. Je höher die Massetemperatur dieser Versuchsreihe war, desto größer war der gemessene Geliertemperaturgrad. Allerdings wurden keine Versuche bei einer Massetemperatur über 185 °C durchgeführt, so dass das Verhalten des Geliertemperaturgrads bei höherer Extrusionstemperatur nicht bekannt war.

Ein eindeutiger Abfall der Geliertemperaturen zwischen 1997 und 2004 kann ebenfalls beobachtet werden. Gemäß dem Stand der Technik ist aber die Gelierung ein Prozess, der nicht reversibel ist [Jür98, Cor99, Kli02, Fuj03, Fum06]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit kann auf diesen Aspekt nicht vertiefend eingegangen werden. Eine eventuelle zeitliche Änderung des Geliertemperaturgrads sollte aber in weiteren Forschungsarbeiten untersucht werden.

#### 5.4.2.2 Rezeptur der Fa. Omya AG

Die Geliertemperaturen wurden ebenfalls für die Oberseite der Omya-Proben ermittelt. Die Bestimmungen erfolgten für die zwei unterschiedlich verarbeiteten Versuchsreihen.

##### 5.4.2.2.1 Versuchsreihe „Variation der Zylinder- und Werkzeugtemperatur“

Die Ergebnisse der Geliertemperaturmessung der Omya-Versuchsreihe „Variation der Zylinder- und Werkzeugtemperatur“ sind in Abbildung 43 dargestellt.

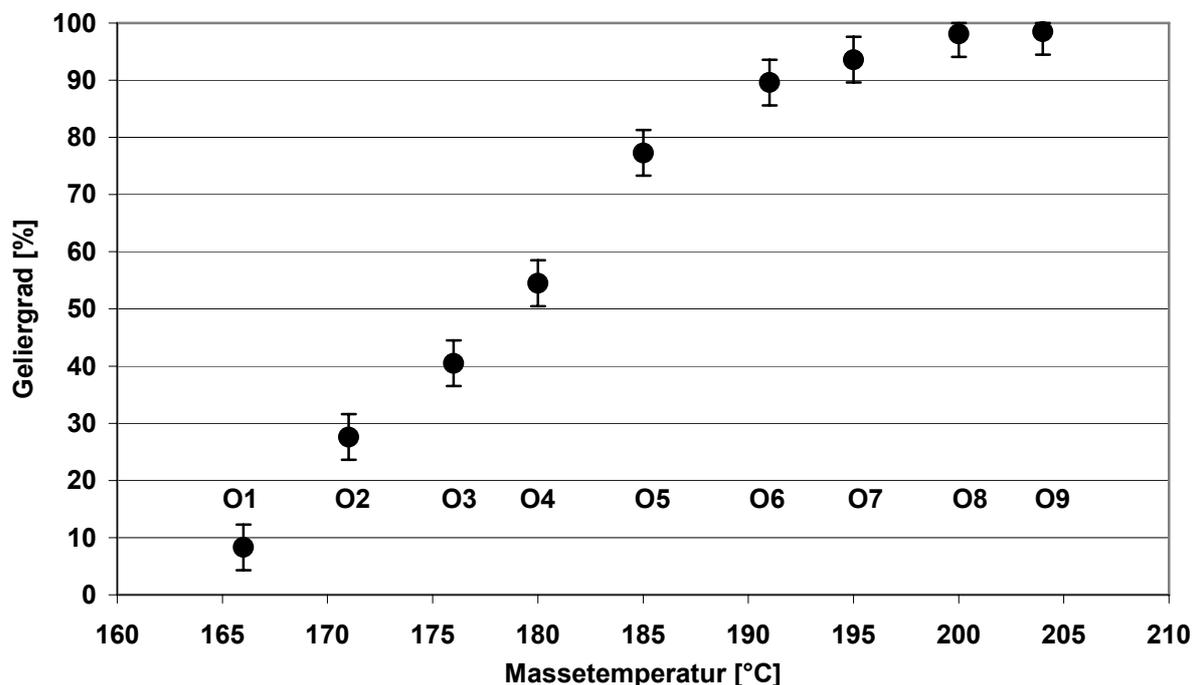


Abbildung 43: Mittels O-DSC gemessener Geliertgrad als Funktion der Massetemperatur für O1 bis O9

Genau wie für die Rezeptur der Fa. Vinnolit GmbH, zeigen die Geliertgrade eine direkte Abhängigkeit von der Massetemperatur. Je höher die Verarbeitungstemperatur war, desto größer sind die gemessenen Geliertgrade. Die Extrusionstemperatur der Proben O8 und O9 war so hoch, dass Geliertgrade von nahezu 100 % erreicht wurden.

Für die Auswertung der Geliertgrade wurden die Punkte  $T_2$  der Messkurven ermittelt und ihre Korrelation mit der im Extruder gemessenen Massetemperatur untersucht, um festzustellen, ob eine Nachbestimmung der Massetemperatur möglich ist, wie es in der Literatur beschrieben wurde [Pot87, Jür98, Cor99, Kli02, Fuj03]. Vor  $T_2$  wird bei der O-DSC-Messung der bereits gelierte PVC-Anteil gemessen und danach wird der noch nicht gelierte Anteil erfasst. Die Punkte  $T_2$  sollten somit die maximal erreichte Temperatur des Materials während der Extrusion beschreiben. Die Abbildung 44 stellt die gemessenen Punkte  $T_2$  als Funktion der gemessenen Massetemperaturen dar.

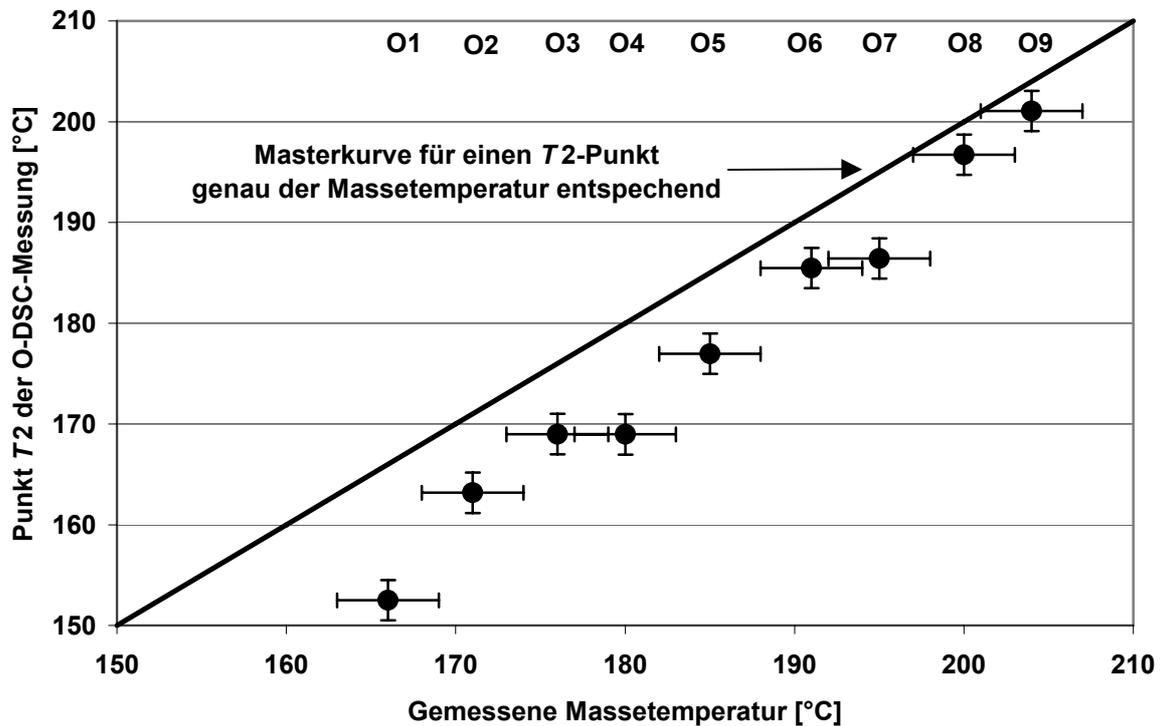


Abbildung 44: Korrelation zwischen der Massetemperatur und der Temperatur  $T_2$  der O-DSC-Messung für O1 bis O9

Die Standardabweichungen der  $T_2$ -Punkte wurden bei den Auswertungen der O-DSC-Kurven auf ca. 2 °C festgelegt. Die Messgenauigkeit des Thermofühlers für die Massetemperaturbestimmung liegt bei  $\pm 3$  °C bei  $150$  °C  $< T < 250$  °C. Die ermittelten Punkte  $T_2$  sind zwar abhängig von den gemessenen Massetemperaturen, entsprechen diesen aber nicht ganz genau. Die gemessenen Extrusionstemperaturen lagen durchschnittlich 5 bis 10 °C unterhalb der Punkte  $T_2$ .

Dieser beobachtete Unterschied liegt sehr wahrscheinlich an der Position des Thermofühlers in der Extrusionslinie. Die Massetemperatur wurde hierbei im Adapter gemessen. Es gab bei dem verwendeten Extruder keine Möglichkeit, die Temperatur im Werkzeug zu bestimmen. Deshalb hat die Ermittlung der Massetemperatur in der Mitte des Schmelzflusses im Adapter und vor dem Torpedo stattgefunden (siehe Abbildung 45).

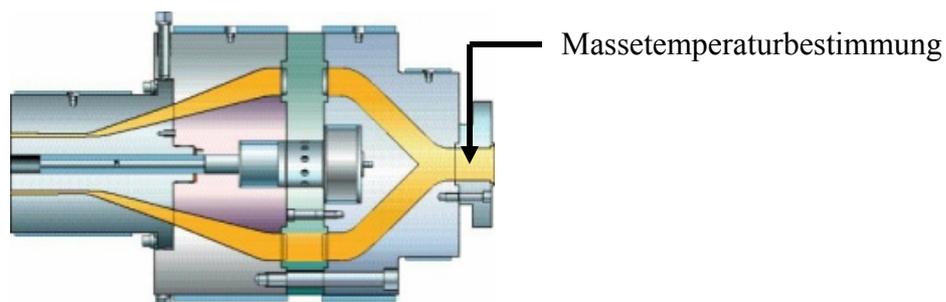


Abbildung 45: Massetemperaturbestimmung im Adapter

Die Einstecktiefe des Thermofühlers ist von höchster Wichtigkeit. Liekenbröcker [Lie05] hat u. a. festgestellt, dass das Temperaturprofil des Materials im Extruder von der horizontalen und vertikalen Position des Thermofühlers sehr stark abhängig ist. Dabei wurden Temperaturunterschiede bis 15 °C gemessen [Lie05].

Dies könnte die Abweichungen der gemessenen Massetemperaturen zu den mittels O-DSC-Analyse ermittelten Punkten  $T_2$  erklären. Dennoch konnte insgesamt festgestellt werden, dass durch eine O-DSC-Analyse die maximal erreichte Massetemperatur ermittelt werden kann.

#### 5.4.2.2.2 Versuchsreihe „Variation der Drehzahl“

Für die Rezeptur der Fa. Omya AG, die bei verschiedenen Drehzahlen verarbeitet wurde, wurden die Geliertgrade ebenfalls an der Oberseite der Proben ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 46 dargestellt.

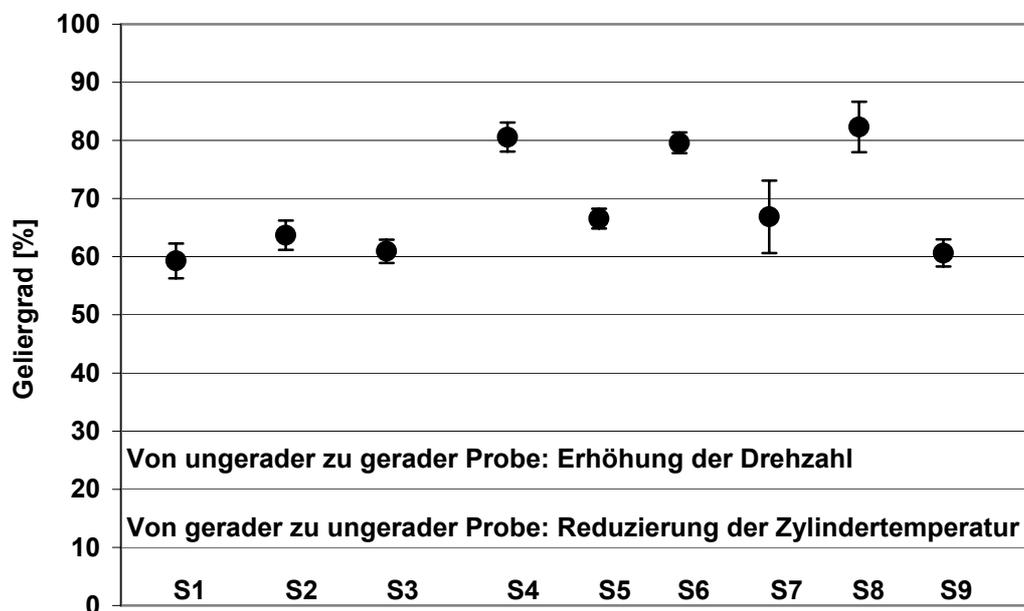


Abbildung 46: Mittels O-DSC gemessener Geliertgrad für die verschiedenen Proben S1 bis S9

Die Proben mit ungerader Nummerierung wurden bei der gleichen Massetemperatur verarbeitet. Diese wurde durch verschiedene Drehzahlen bzw. Zylindertemperaturen erzeugt. Die Geliertgrade sind für die Proben mit ungerader Nummerierung (Verarbeitung bei der gleichen Massetemperatur, aber verschiedenen Drehzahlen) mit 60-70 % annähernd konstant geblieben. Dies korreliert mit den Aussagen in der Literatur [Pez72, War78, Bec84, Par84, Krü85, Men85, Ter85, Ber87, Pot87, Bys88, Cov88, Oba88, Oba89, Mic90, Sch90, Soo93, Soo94, Kae95, Soo95, Xi96, Yar96, Jür98, Cor99, Yon00, Kli01, Kli02, Haj02, Fuj03, Mar03, Die04, Fuj04, Fra05, Fum06], die nachgewiesen haben, dass beim Extrudieren die Verarbeitungstemperatur direkt repräsentativ für den Geliertgrad ist. Damit kann aus den Ergebnissen gefolgert werden, dass der Geliertgrad davon nicht beeinflusst wird, ob die Massetemperatur durch Heizung oder Scherung erzeugt wird.

Für diese Rezeptur hat eine Erhöhung der Drehzahl (von ungerader zu gerader Probennummerierung) immer zu einem Anstieg des Geliergrads geführt. Eine Steigerung der Drehzahl war für eine größere Friktion der PVC-Teilchen und somit eine höhere Massetemperatur im Extruder verantwortlich, was einen höheren Geliergrad verursachte. Eine Reduzierung der Zylindertemperatur (von gerader zu ungerader Probennummerierung) führte zwar zu einer Erhöhung der Schmelzviskosität und somit ebenfalls zu einer größeren Friktion bei der Extrusion, jedoch wurde die Massetemperatur geringer, da die Heizungsleistung reduziert war, was insgesamt einen niedrigen Geliergrad verursachte.

Die Extrusionsparameter der Probe S1 wurden annähernd identisch mit den Extrusionsparametern der Probe O4 gewählt, um die Reproduzierbarkeit der Extrusionsversuche zu untersuchen. Die Geliertemperaturen dieser Proben sind in Tabelle 11 dargestellt.

*Tabelle 11: Reproduzierbarkeit der Extrusionsversuche der Rezeptur der Fa. Omya AG*

Probe <sup>6</sup>	Massetemperatur [°C]	Drehmoment [%]	Massedruck [bar]	Geliergrad [%]
S1	181,0	21	210	59,5 ± 2,5
O4	180,5	14 - 15	177	54,4 ± 5,0

Die ermittelten Geliertemperaturen stimmen für O4 und S1 relativ genau überein, was auf eine gute Reproduzierbarkeit der Extrusionsbedingungen hinweist.

Wie für die Omya-Versuchsreihe „Variation der Zylinder- und Werkzeugtemperatur“ (siehe Kap. 5.4.2.2.1) haben die ermittelten Punkte T2 die gleiche Korrelation mit den gemessenen Massetemperaturen gezeigt. Wegen einer ungenauen Einstecktiefe des Thermofühlers im Adapter wurden hier auch Unterschiede von 5 bis 10 °C zwischen den Punkten T2 und den während der Extrusion gemessenen Temperaturen festgestellt.

#### 5.4.2.3 Rezeptur der Fa. REHAU AG

Die Ergebnisse haben mit den Rezepturen der Fa. Omya AG und der Fa. Vinnolit GmbH so übereinstimmend (je höher die Massetemperatur, desto höher der Geliertemperatur), dass aus wirtschaftlichen Gründen keine O-DSC-Analyse für die Rezeptur der Fa. REHAU AG durchgeführt wurde. Der Geliertemperatur wurde daher für die REHAU-Versuchsreihe nicht ermittelt. Eine Geliertemperatursteigerung als Funktion der Massetemperatur ist auch hier zu erwarten.

<sup>6</sup> Die Proben S1 und O4 wurden bei der gleichen Zylinder- und Werkzeugtemperatur (175,0 °C), Drehzahl (7,1 min<sup>-1</sup>), Abzugsgeschwindigkeit (0,4-0,5 m/min) und dem gleichen Durchsatz (28,2 kg/h) verarbeitet (siehe 5.1.2).

## 5.5 Bestimmung der thermo-mechanischen Eigenschaften der Profile mittels DMA

DMA-Messungen wurden für die unterschiedlichen Proben verschiedener Rezepturen nach der in 3.2.2 beschriebenen Messmethode durchgeführt. Dafür wurden Quader als Prüfkörper mit der Abmessung 10 mm × 40 mm × Wanddicke [mm] verwendet. Sie wurden aus dem PVC-U-Profil geschnitten bzw. gefräst, so dass die Geometrie aller Proben identisch blieb.

Typische DMA-Kurve für eine PVC-Probe ist in Abbildung 47 dargestellt.

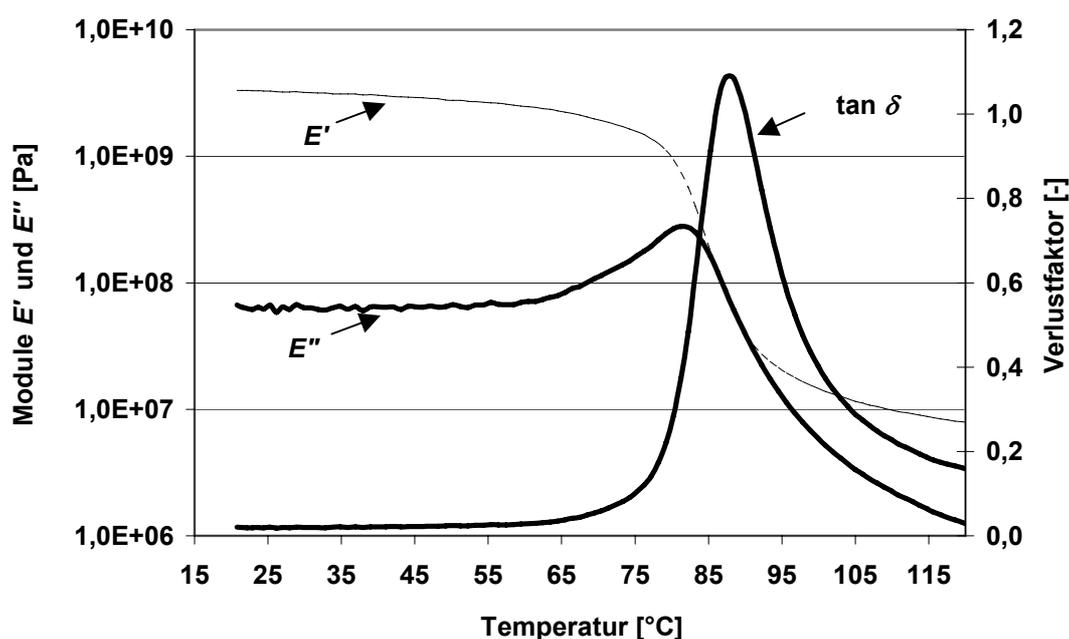


Abbildung 47: DMA-Messkurven ( $E'$ ,  $E''$  und  $\tan \delta$ ) einer PVC-Probe

Die durch DMA erzeugte Deformation muss immer im materialviskoelastischen Bereich bleiben. Daher ist keine Messung weit über der Glasübergangstemperatur möglich. Bei solch hohen Temperaturen nähert sich das PVC dem Schmelzbereich an, wo andere Gesetze (z. B. Cox-Merz mit  $h(g) = |h \times (w)|$  mit  $w = g$ ) gelten. Bei tiefer Temperatur ist die Steifigkeit des PVC so hoch, dass gerätetechnisch die minimal mögliche Deformation der Probe nicht erreicht werden kann. Deshalb wurden die Speicher- und Verlustmodule bzw. der Verlustfaktor im Temperaturbereich zwischen ca.  $-20$  °C bis ca.  $+120$  °C gemessen. Untersucht wurden Proben, die mit verschiedenen Extrusionsbedingungen verarbeitet wurden bzw. unterschiedliche Geliergrade und mechanische Eigenschaften aufwiesen. Dabei wurde beobachtet, wo und unter welchen Bedingungen Unterschiede detektierbar sind.

Die aussagekräftigsten Ergebnisse wurden unter Zugbelastung (siehe Kap. 3.2.2) mit einer Deformation von 5 bzw. 10  $\mu\text{m}$  [Sen00], bei einer Frequenz von 1 Hz und mit einer Heizrate von 5 K/min zwischen Raumtemperatur und  $+100$  °C in Luftatmosphäre erhalten. Eine Messung dauerte somit ca. 15 Minuten.

Von Raumtemperatur bis ca. +60 °C bleiben die Speicher- und Verlustmodule bzw. der Verlustfaktor annähernd konstant. Der daraus resultierende Komplexmodul ist somit ebenfalls konstant. Der Temperatureinfluss auf die Polymerketten- bzw. Polymersegmentanordnung ist in diesem Bereich also vernachlässigbar. Sowohl die dissipierte als auch die gespeicherte Energie bleiben als Reaktion auf die Deformation auf dem gleichen Niveau.

Von ca. +60 bis +80 °C wird mehr Energie im Material dissipiert (der Verlustmodul wird größer), um die Moleküle bei der gleichen Beanspruchung beweglicher zu machen. Nähert sich die Proben temperatur dem Glasübergangsbereich (siehe die schematische Darstellung der Abbildung 48), wird während dieses Vorgangs weniger Energie gespeichert (der Speichermodul wird niedriger), da die Steifigkeit und somit das elastische Verhalten reduziert werden. Dadurch wird der Verlustfaktor erheblich größer.

Bei ca. +80 °C beschreibt der Verlustmodul ein Maximum, das mit dem Anfang des Glasübergangsbereichs korreliert [Ehr98, Men99]. Die durch die Belastung erzeugte Energie wird bei der Temperatur maximal dissipiert.

Zwischen +80 °C bis +90 °C wird die Umsetzung von unbeweglichen zu beweglichen Polymerkettensegmenten maximal (siehe Abbildung 48). Dabei sinkt der Verlustmodul, da bei dieser Temperatur weniger Energie gebraucht wird, um die Kettensegmente beweglicher zu machen. Der Abfall des Speichermoduls wird noch größer, da noch weniger Energie wegen der erhöhten Mobilität der Polymerkettensegmente gespeichert werden kann. Insgesamt ist die Speichermodulreduzierung stärker als der Verlustmodulabfall. Deshalb wird ein Anstieg des Verlustfaktors in diesem Bereich beobachtet.

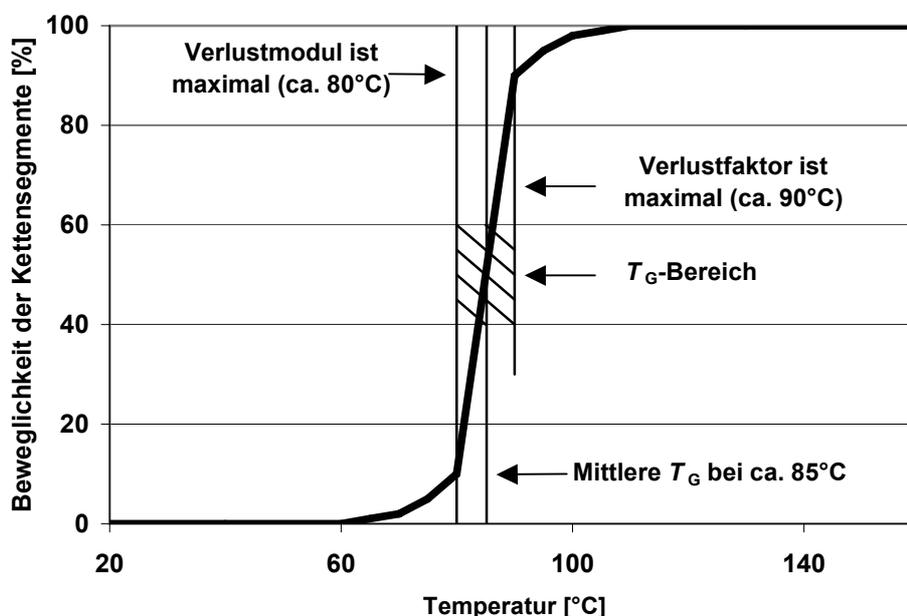


Abbildung 48: Schematische Darstellung der Kettensegmentbeweglichkeit als Funktion der Temperatur

Bei ca. +90 °C erreicht der Verlustfaktor ein Maximum, das mit dem Ende des Glasübergangsbereichs korreliert [Ehr98, Men99]. Da im  $T_G$ -Bereich der Abfall des Speichermoduls

stärker als der des Verlustmoduls ist, wird die durch die Beanspruchung im Material eingebrachte Energie mehr dissipiert als gespeichert. Deshalb ist bei dieser Temperatur der Verlustmodul höher als der Speichermodul (der Verlustfaktor ist größer als 1).

Oberhalb von +90 °C wird eine andere Anordnung der Polymerkettensegmente erreicht. Das freie Volumen ändert sich (siehe Abbildung 49). Ein anderer Komplexmodul und damit auch andere Speicher- und Verlustmodule beschreiben das Material.

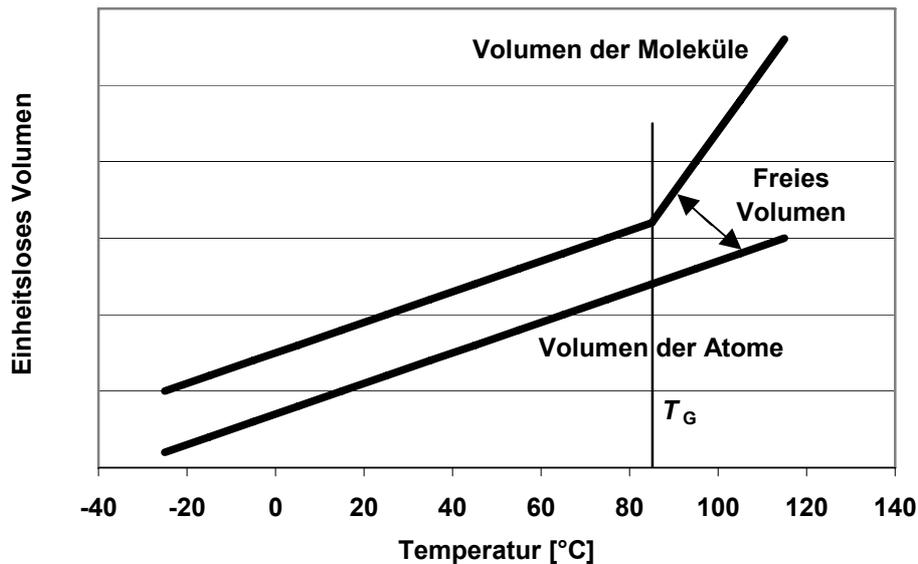


Abbildung 49: Schematische Darstellung des Volumens der Atome und der Moleküle einer PVC-Probe als Funktion der Temperatur [Lec03]

In der Folge ist u. a. die Steifigkeit oberhalb von 90 °C niedriger als vor der  $T_G$  und die PVC-Probe hat somit eine neue makromolekulare Struktur mit anderen Modulen. Die Wärmekapazität ( $c_p$ ) ändert sich dadurch ebenfalls (siehe Abbildung 50).

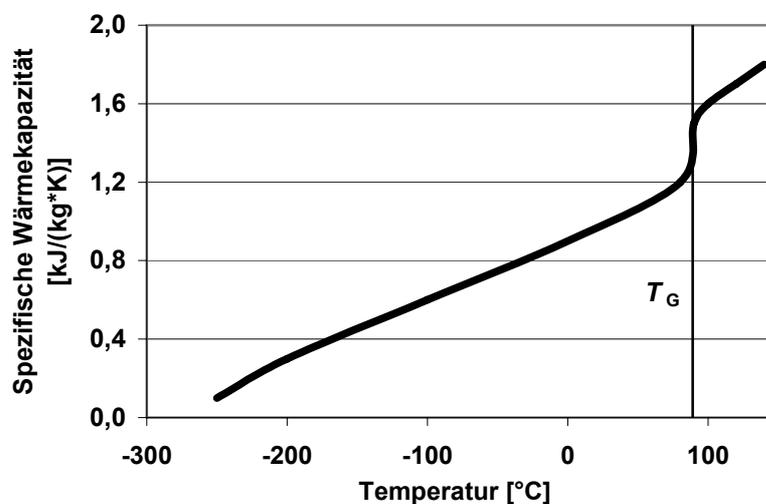


Abbildung 50: Spezifische Wärmekapazität einer PVC-Probe als Funktion der Temperatur [Lec03]

Die gewählte Heizrate ist für die Geschwindigkeit und die Art des Abfalls der Speicher- und Verlustmodule kurz nach der  $T_G$  verantwortlich. Eine hohe Heizrate verursacht somit einen raschen Abfall [Ehr98, Men99].

Nach der  $T_G$  haben die Polymerkettensegmente ihre maximale Beweglichkeit erreicht [Ehr98, Men99]. Die Module müssten genau wie vor der  $T_G$  auf einem konstanten, aber anderen Niveau sein. Allerdings wird hier ein Abfall beobachtet. Dies liegt u. a. an der gewählten Heizrate. Je höher  $v_h$  ist, desto deutlicher kann die  $T_G$  ermittelt werden und desto länger dauert es, bis die Probe nach der  $T_G$  wieder einen stabilen Zustand erreicht [Ehr98, Men99]. Bei einer Heizrate von 5 K/min hat die Probe nicht genug Zeit, ihre maximale Beweglichkeit in diesem engen Bereich von 10 K zu erreichen. Erst nach der  $T_G$  werden somit die wenigen restlichen noch unbeweglichen Kettensegmente mobil (siehe Abbildung 48). Einerseits sollte die Probe mehr Energie dissipieren, um die Mobilität der restlichen noch nicht beweglichen Polymerkettensegmente zu ermöglichen. Andererseits sind die meisten Polymerkettensegmente bereits mobil (Tendenz steigend) und es wird daher immer weniger Energie dissipiert. Der zweite Effekt ist ausgeprägter als der erste, je höher die Temperatur wird (siehe Abbildung 47). Da die Kettensegmente immer mobiler werden, wird weniger Energie gespeichert, was einen Abfall des Speichermoduls verursacht. Oberhalb von ca. +110 °C (abhängig von der gewählten Heizrate) sollten aber alle Polymerkettensegmente ihre maximale Beweglichkeit erreicht haben. Deshalb sollten die Speicher- und Verlustmodule sich theoretisch stabilisieren. Dies wird hier aber nicht beobachtet, da ab ca. +120 °C ein anderer Prozess beginnt, und zwar das Gelieren bzw. das Schmelzen des PVC. Die Übergangspunkte sind zu nah beieinander, um die Effekte thermo-mechanisch bei einer Heizrate von 5 K/min trennen zu können. Deshalb kann kein stabiler Speicher- und Verlustmodul nach der  $T_G$  beobachtet werden.

Der Steifigkeitsverlust der Probe über der Glasübergangstemperatur ist höher als der Verlust der viskosen Eigenschaften des Materials. Daher ist der Verlustfaktor nach der  $T_G$  höher als vor der  $T_G$  [Ehr98, Men99].

Die DMA-Ergebnisse von Proben, die mit verschiedenen Extrusionsbedingungen verarbeitet wurden bzw. unterschiedliche Gelieregrade und mechanische Eigenschaften aufwiesen, zeigten deutliche Unterschiede im Verlauf des Verlustfaktors.

Bei dem maximalen Verlustfaktor (ca. 90 °C) einer DMA-Messung wurde mit den untersuchten Proben festgestellt, dass für höhere  $\tan \delta_{\max}$  auch erhöhte mechanische Eigenschaften (Zugfestigkeit und Schlagzugzähigkeit) resultieren. In Abbildung 51 sind z. B. zwei PVC-Proben mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften dargestellt. Probe 1 besitzt dabei bessere mechanische Eigenschaften (Schlagzähigkeit und Zugfestigkeit) als Probe 2.

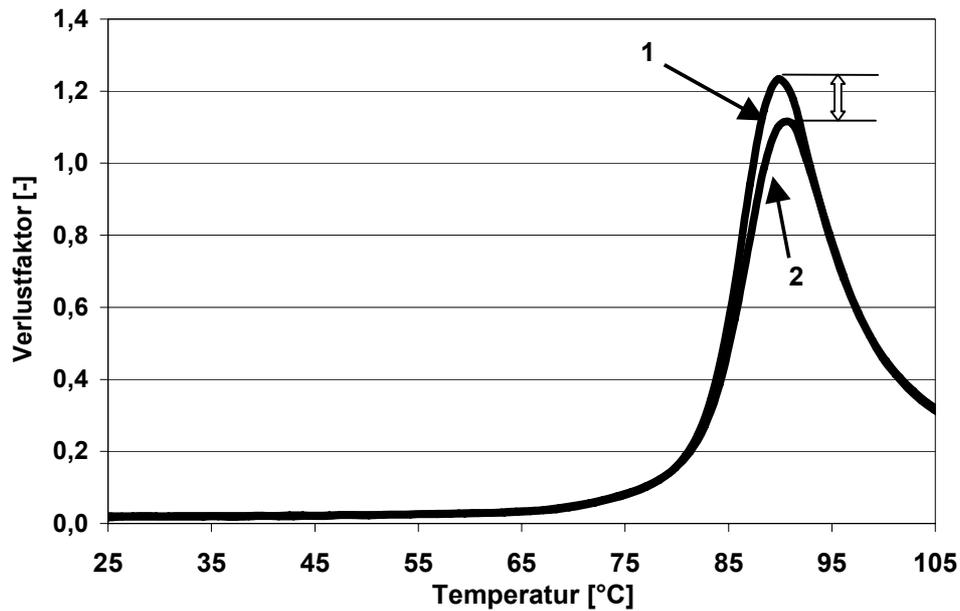


Abbildung 51: Vergleich von Verlustfaktoren verschiedener PVC-Proben

Nach dieser Erkenntnis wurden die Proben der verschiedenen Rezepturen untersucht, die mit unterschiedlichen Parametern verarbeitet wurden.

### 5.5.1 Rezeptur der Fa. Vinnolit GmbH

Mit der Rezeptur der Fa. Vinnolit GmbH wurden DMA-Messungen durchgeführt, bei denen die maximalen Verlustfaktoren bei ca. 90 °C ermittelt wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 52 dargestellt.

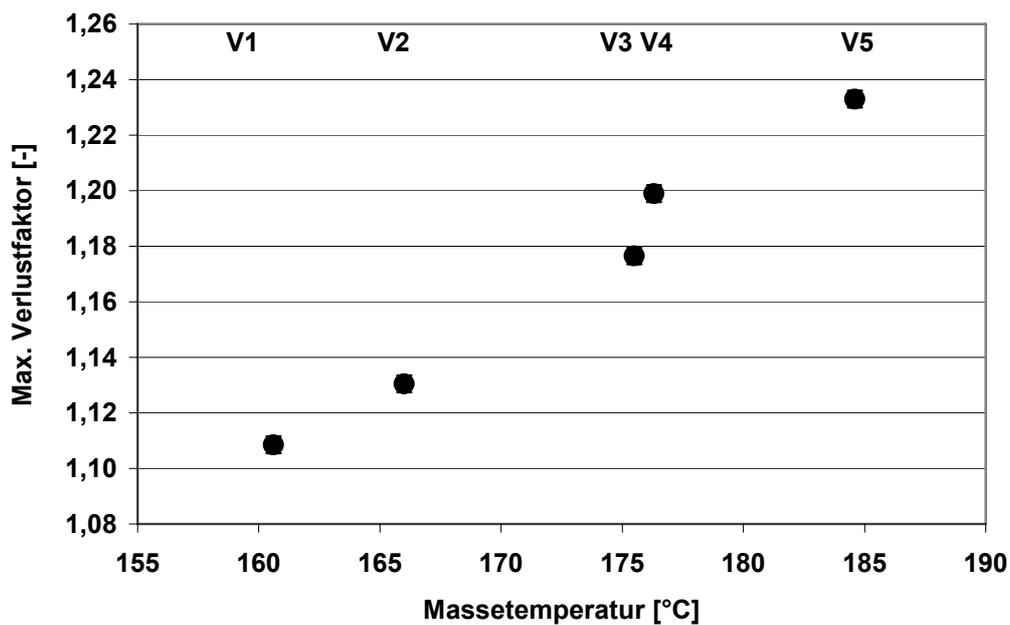


Abbildung 52: Max. Verlustfaktor als Funktion der Massetemperatur für V1 bis V5

Die mittels DMA gemessenen maximalen Verlustfaktoren zeigen eine deutliche Abhängigkeit von den Extrusionsbedingungen. Je höher die Massetemperatur ist, desto größer wird der maximale Verlustfaktor. Allerdings wurden keine Versuche bei Massetemperatur über 185 °C durchgeführt, so dass das Verhalten des maximalen Verlustfaktors von Proben, die bei höheren Massetemperaturen verarbeitet wurden, nicht bekannt ist.

### 5.5.2 Rezeptur der Fa. Omya AG

Die maximalen Verlustfaktoren wurden ebenfalls für die Rezeptur der Fa. Omya AG ermittelt. Die Bestimmungen erfolgten für die zwei unterschiedlich verarbeiteten Versuchsreihen.

#### 5.5.2.1 Versuchsreihe „Variation der Zylinder- und Werkzeugtemperatur“

Die Ergebnisse der maximalen Verlustfaktoren der Rezeptur der Fa. Omya AG unter Variation der Zylinder- und Werkzeugtemperatur sind in Abbildung 53 dargestellt.

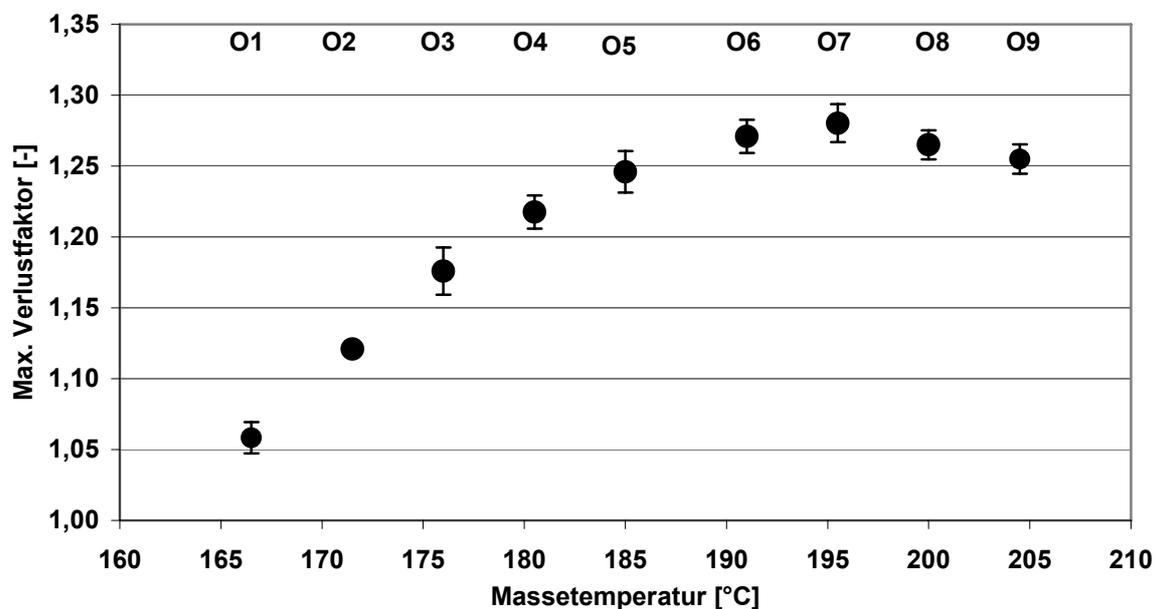


Abbildung 53: Max. Verlustfaktor als Funktion der Massetemperatur für O1 bis O9

Die zu höchsten maximalen Verlustfaktoren führenden Extrusionsbedingungen sind bei den Proben O6 und O7 zu beobachten. Hier wurden auch die besten mechanischen Eigenschaften dieser Versuchsreihe bei den Zug- und Schlagzugversuchen (siehe Kap. 5.3) gemessen.

Für diese Rezeptur wurde ebenfalls die Korrelation zwischen den aus einer DMA resultierenden und den mittels Zugversuchen ermittelten komplexen Modulen untersucht.

Gemäß Gleichung 10 wurden die komplexen Module bei Raumtemperatur für O1 bis O9 berechnet und befanden sich stets im Bereich von ca. 3500-3750 MPa. Somit war  $E^*$  bei Raumtemperatur bei der DMA-Messung in dieser Versuchsreihe kaum abhängig von den Extrusionsparametern.

Es wurden für zwei Proben ebenfalls die komplexen Module nach DIN EN ISO 527-2<sup>7</sup> ermittelt und mit den DMA-Ergebnissen verglichen. Dafür wurden die Proben O1 und O7 verwendet, die die besten bzw. die schlechtesten mechanischen Eigenschaften (siehe Kap. 5.3) aufwiesen. Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 12.

Tabelle 12:  $E^*$ -Bestimmung für O1 und O7

Probe	Masstemperatur	Schlagzugzähigkeit	Maximale Zugfestigkeit	Bruchdehnung	$E^*$ nach DIN EN ISO 527
O1	166,5 °C	(729 ± 195) kJ/m <sup>2</sup>	(20 ± 2) MPa	(8 ± 1) %	(2662,3 ± 110,1) MPa
O7	195,5 °C	(1939 ± 210) kJ/m <sup>2</sup>	(38 ± 4) MPa	(103 ± 3) %	(2718,9 ± 44,3) MPa

Hier kann ebenfalls kein Unterschied zwischen den  $E^*$ -Bestimmungen beider Proben bei Raumtemperatur festgestellt werden. Die Prüfung kann somit für diese Versuchsreihe keine deutlichen Hinweise zu den mechanischen Eigenschaften als Funktion der Verarbeitungsbedingungen geben.

Die DMA-Ergebnisse der  $E^*$ -Bestimmung weichen allerdings von dem mittels Zugversuch ermittelten komplexen Elastizitätsmodul ab, weil verschiedene Messbedingungen (insbesondere unterschiedliche Frequenzen) bei den Prüfungen auszuwählen waren (siehe Kap. 3.2.2) [Ehr98].

#### 5.5.2.2 Versuchsreihe „Variation der Drehzahl“

Die Ergebnisse der maximalen Verlustfaktoren der Omya-Versuchsreihe „Variation der Drehzahl“ sind in Abbildung 54 dargestellt.

<sup>7</sup> DIN EN ISO 527-2: Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen

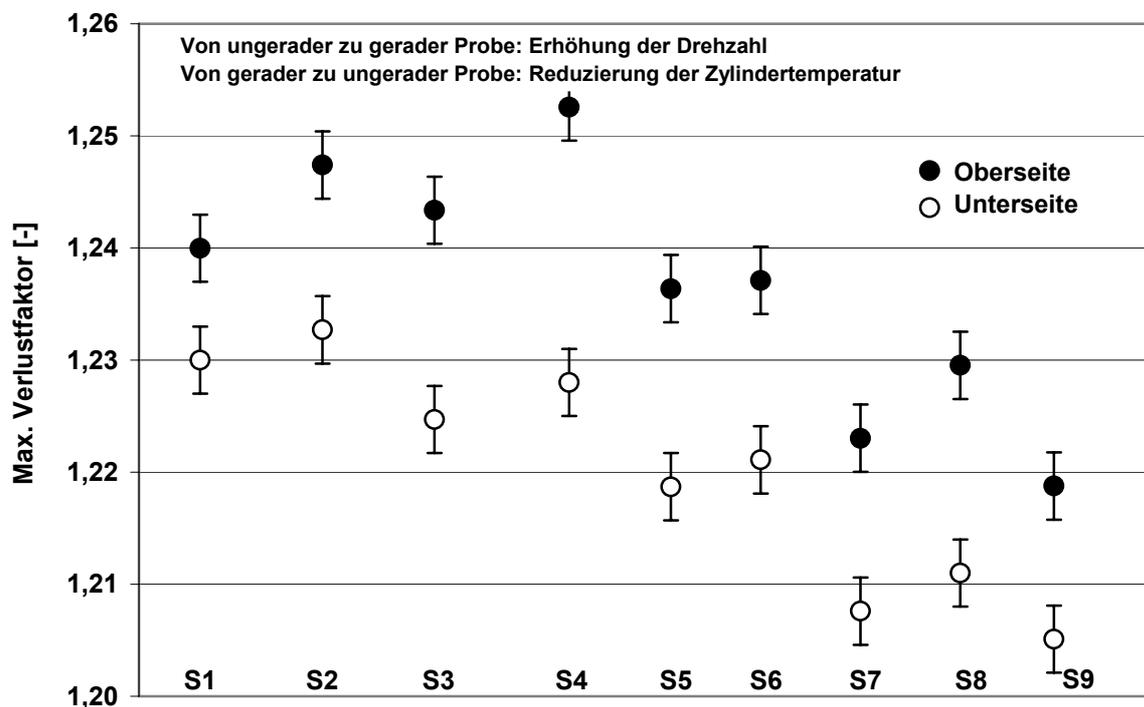


Abbildung 54: Max. Verlustfaktor für die verschiedenen Proben S1 bis S9

Die Proben aus der Unterseite zeigen niedrigere Werte als die Proben aus der Oberseite bei den selben Extrusionsbedingungen. Der Verlauf ist vergleichbar mit dem der Zugfestigkeits- und Schlagzugzähigkeitsbestimmungen (siehe Kap. 5.3).

S2 und S4 haben die höchsten maximalen Verlustfaktoren (Ober- und Unterseite) aller Proben. Von ungerader zu gerader Probennummerierung ist immer ein Anstieg und von gerader zu ungerader Probennummerierung ein Abfall der maximalen Verlustfaktoren zu beobachten.

Die Extrusionsparameter der Probe S1 wurden annähernd identisch mit den Extrusionsparametern der Probe O4 gewählt, um die Reproduzierbarkeit der Extrusionsversuche zu untersuchen. Die maximalen Verlustfaktoren dieser Proben sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Reproduzierbarkeit der Extrusionsversuche der Rezeptur der Fa. Omya AG

Probe <sup>8</sup>	Massetemperatur [°C]	Drehmoment [%]	Massedruck [bar]	Maximaler Verlustfaktor [-]
S1	181,0	21	210	Oberseite: 1,2405 ± 0,0030
				Unterseite: 1,2289 ± 0,0035
O4	180,5	14 - 15	177	Oberseite: 1,2302 ± 0,0085

<sup>8</sup> Die Proben S1 und O4 wurden bei der gleichen Zylinder- und Werkzeugtemperatur (175,0 °C), Drehzahl (7,1 min<sup>-1</sup>), Abzugsgeschwindigkeit (0,4-0,5 m/min) und dem gleichen Durchsatz (28,2 kg/h) verarbeitet (siehe 5.1.2).

Die ermittelten maximalen Verlustfaktoren stimmen für O4 und S1 relativ genau überein. Dies weist auf eine gute Reproduzierbarkeit hin.

### 5.5.3 Rezeptur der Fa. REHAU AG

Mit der Rezeptur der Fa. REHAU AG wurden ebenfalls DMA-Messungen durchgeführt, bei denen die maximalen Verlustfaktoren bei ca. 90 °C ermittelt wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 55 dargestellt.

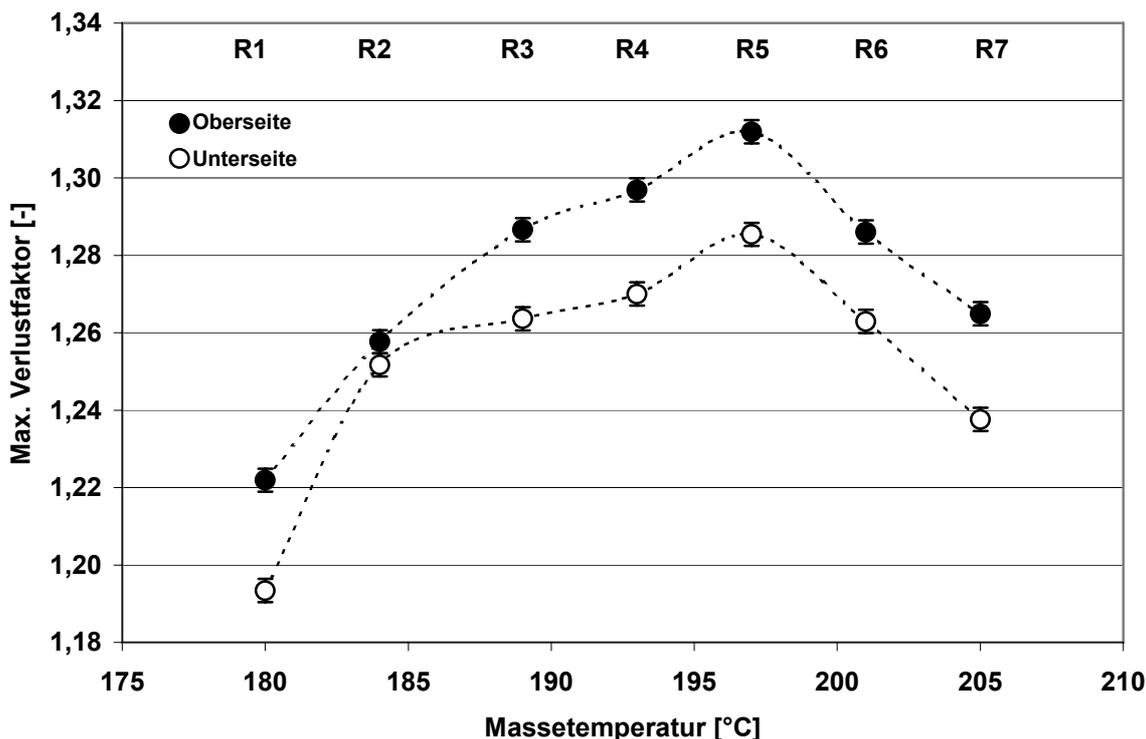


Abbildung 55: Max. Verlustfaktor als Funktion der Massetemperatur für R1 bis R7

Genau wie für die Rezeptur der Fa. Omya AG zeigen auch hier die Proben aus der Oberseite höhere maximale Verlustfaktoren als die aus der Unterseite.

Es wird dennoch der höchste maximale Verlustfaktor für die Probe R5 beobachtet, was entsprechend den Zug- und Schlagzugzähigkeitsversuchen aus Kap. 5.3 mit den besten Extrusionsbedingungen dieser Versuchsreihe korreliert. Allerdings weist die Probe R5 einen maximalen Verlustfaktor von ca. 1,314 und eine Schlagzugzähigkeit von ca. 800 kJ/m<sup>2</sup> (siehe Kap. 5.3.2.3) auf, während die Probe O7 der Omya-Versuchsreihe „Variation der Zylinder- und Werkzeugtemperatur“ einen maximalen Verlustfaktor von ca. 1,284 und eine Schlagzugzähigkeit von 1900 kJ/m<sup>2</sup> zeigt. Verschiedene Rezepturen können somit zur Bewertung der mechanischen Eigenschaften nicht durch Ermittlung der maximalen Verlustfaktoren miteinander verglichen werden.

## 5.6 Untersuchung der PVC-U-Struktur

Die Untersuchungen der PVC-Struktur wurden mit den Proben der Fa. Omya AG (Versuchsreihe „Variation der Zylinder- und Werkzeugtemperatur“) durchgeführt. Alle Experimente wurden an der Universität Osnabrück ca. ein Jahr nach der Profilextrusion durchgeführt, so dass allenfalls eine geringe Änderung der Struktur stattgefunden haben kann [Krü85].

Die PVC-Struktur wurde als Funktion der Verarbeitungsbedingungen analysiert, um eine Korrelation mit dem Geliergrad und den mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. Dabei wurde die Kristallinität mittels SAXS und die Topographie mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) und Rasterkraftmikroskop (AFM) ermittelt.

### 5.6.1 Kristallinitätsbestimmung mittels SAXS

SAXS-Messungen wurden für acht Proben (O2 bis O9) durchgeführt. Messungen konnten für die Probe O1 wegen einer zu geringen Materialmenge leider nicht durchgeführt werden. Die Messungen erfolgten mit einem PW3040/60 Generator bei 40 kV und 45 mA mit einer Kupfer-Anode PW3373/00 und einem Röntgendiffraktometer (Goniometer) PW3050/60 der Fa. Panalytical innerhalb eines Scanbereichs von 5 bis 80°. Dabei wurde ein Ni-filtrierter Cu  $K_{\alpha}$  Strahl produziert. Reflexionsmessungen wurden in der Luftatmosphäre bei Raumtemperatur für eine Probe mit [50×10] mm Dimension gemessen. Die transmittierte Intensität der Bestrahlung wurde durch eine Scangeschwindigkeit von 1°/2 $\theta$  pro Minute ermittelt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 56 dargestellt.

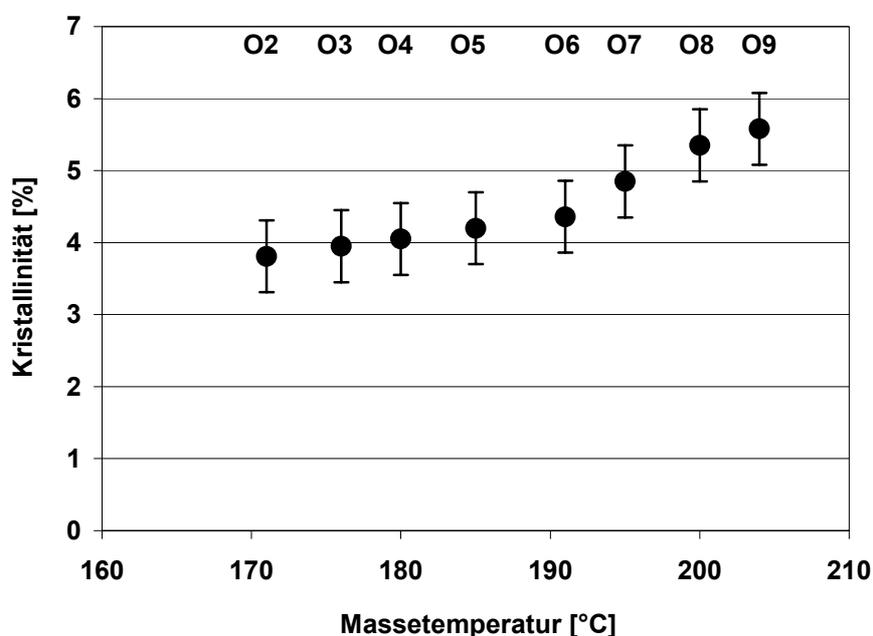


Abbildung 56: Kristallinität als Funktion der Massetemperatur für O1 bis O8

Über die gesamte Versuchsreihe hinweg bleibt die Kristallinität im Bereich von 3 bis 6 %, was mit anderen Studien korreliert [Bru72, Oba89, Gil91, Xi96, Cor99, Mar03, Die04].

Im Gegensatz zur Literatur [Oba89, Gil91, Die04] wurde im Massetemperaturbereich 170 bis 190 °C eine leichte Erhöhung der Kristallinität beobachtet. Oberhalb von 190 °C wurde aber die erwartete Steigerung der Kristallinität gemessen.

Während der Profilverstellung war somit wahrscheinlich für die gesamte Versuchsreihe der Effekt „Bildung der zweiten Kristallinität“ bei der Abkühlung stärker als der Abbau der primären Kristallinität im Extruder. Bei der Extrusion war also die Scherung nie hoch genug, um die primäre Kristallinität deutlich zu reduzieren, so dass die gesamte Kristallinität über der gesamten Versuchsreihe niemals abfiel, auch im niedrigen Temperaturbereich. Der Massedruck lag bei höchstens 203 bar und das Drehmoment betrug 7,1 % (siehe Kap. 5.1.2.1), was üblichen industriellen Extrusionsparametern von PVC entspricht. Die durch die Abkühlung erzeugte sekundäre Kristallisation hat vermutlich bei der Extrusion eine wesentliche Rolle gespielt.

Ebenfalls wurde unter den gleichen Messbedingungen die Versuchsreihe „Variation der Scherung“ untersucht, um den Einfluss der Temperatur- und Scherungsvorgeschichte auf die Kristallinität zu bestimmen. Die Ergebnisse der SAXS-Messungen der Proben S1 bis S9 sind in Abbildung 57 dargestellt.

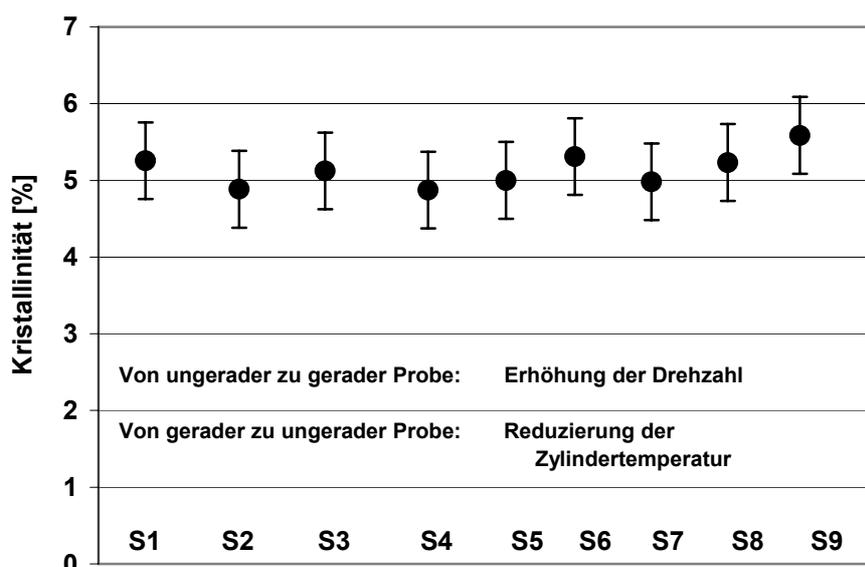


Abbildung 57: Kristallinität für die verschiedenen Proben S1 bis S9

Über die gesamte Versuchsreihe hinweg bleibt die Kristallinität relativ konstant im Bereich von 4,5 bis 5,5 %. Die Massetemperatur lag zwischen 181 und 188 °C, während das Drehmoment von 21 auf 41 % erhöht wurde, was einem Massedruckanstieg von 210 auf 366 bar entsprach. Im unteren Scherbereich (bis S4, max. Massedruck von 300 bar) korrelierte eine Drehzahlerhöhung mit einem Abfall der Kristallinität, was durch die Reduzierung der primären Kristallinität (mehr Friktion im Extruder) verursacht worden sein könnte. Ab S5 wird aber dieser Effekt nicht mehr beobachtet. Dies kann an den verschiedenen verwendeten Drehzahlen bzw. Verweilzeiten liegen, da das PVC-Material eine kürzere Zeit im Extruder verblieb, so dass die primären Kristalle trotz der höheren Scherung geringfügiger zerstört wurden.

Die Kristallinität scheint somit nur geringfügig von den Extrusionsbedingungen abhängig zu sein. Sie ist in einem recht engen Bereich geblieben, so dass sie allenfalls einen geringen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des verarbeiteten Materials und auf die Ergebnisse der anderen Prüfungen haben musste.

### 5.6.2 Topographieermittlung mittels AFM

Während den AFM-Messungen wurde eine an einer mikroskopisch kleinen Blattfeder – dem so genannten Cantilever – befestigte Nadel zeilenweise in einem definierten Raster über die Oberfläche der Proben O1 bis O9 geführt. Dieser Vorgang wird als „Scannen“ bezeichnet. Durch die Oberflächenstruktur der Probe biegt sich dabei die Blattfeder positionsabhängig unterschiedlich weit (siehe Abbildung 58). Diese Verbiegung bzw. Auslenkung der Spitze kann mit einem Laser gemessen werden und ist ein Maß für zwischen der Spitze und der Oberfläche wirkende atomare Kräfte. Durch das punktweise Aufzeichnen der Auslenkungen bzw. Kräfte lässt sich wie bei einem Digitalfoto eine Abbildung der Probenoberfläche erzeugen. Jeder einzelne Bildpunkt steht dann für eine bestimmte physikalische oder chemische Messgröße. Die mögliche Auflösung des Bildes wird hauptsächlich durch den Krümmungsradius der Spitzen bestimmt. Er beträgt in der Regel 10 - 20 nm, was je nach Rauigkeit der Probenoberfläche laterale Auflösungen von 0,1 - 10 nm erlaubt. Damit hat das Rasterkraftmikroskop zusammen mit dem Rastertunnelmikroskop die höchste Auflösung aller mikroskopischen Techniken [Bas05].

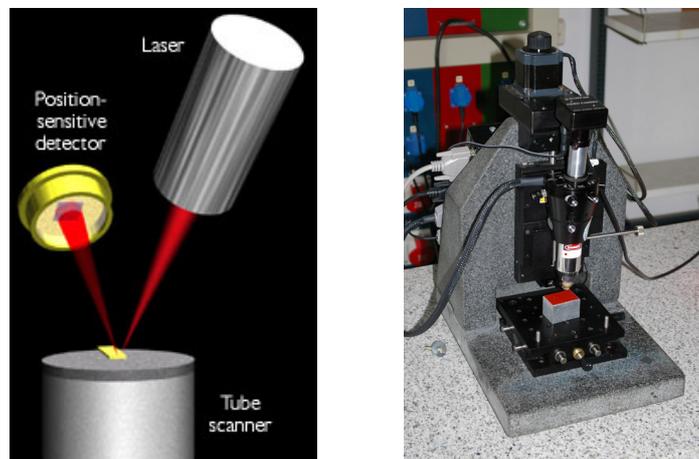
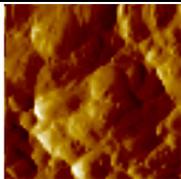
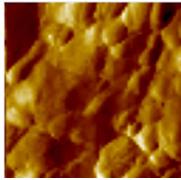
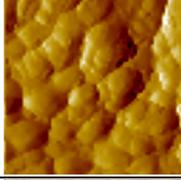
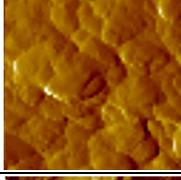
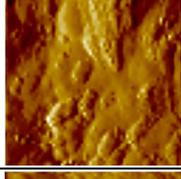
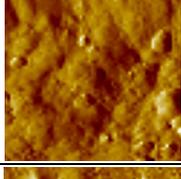
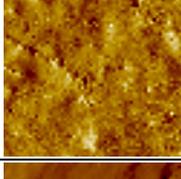
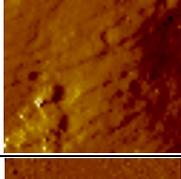
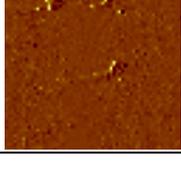


Abbildung 58: Schematische Darstellung des AFM-Prinzips und -Geräts der Universität Osnabrück

Die Scangeschwindigkeit lag für die Messungen bei fünf Zeilen pro Sekunde (hin und zurück). Bei Bildauflösungen von  $512 \times 512$  Bildpunkten ergab sich somit eine Messdauer von ungefähr 20 Minuten pro Bild.

Die Messungen der Proben O1 bis O9 erfolgten auf der Innenseite des Profils, da hier die Oberflächenstruktur durch die Kalibrierung bei der Extrusion am wenigsten beeinträchtigt wurde. Die Bildaufnahmen bei  $[16 \times 16] \mu\text{m}$  sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: AFM-Aufnahmen und Geliergrad der Proben O1 bis O9

Probe	Extrusionstemperatur	AFM-Bild	Geliergrad	Bemerkung
O1	166,5 °C		$(8 \pm 4) \%$	Erste Agglomeratformation
O2	171,5 °C		$(27 \pm 3) \%$	Agglomerat
O3	176,0 °C		$(41 \pm 3) \%$	Agglomerat
O4	180,5 °C		$(55 \pm 5) \%$	Agglomerate und erste Domänenformation
O5	185,0 °C		$(77 \pm 1) \%$	Domänen
O6	191,0 °C		$(89 \pm 2) \%$	Domänen und Mikrodomänen
O7	195,5 °C		$(93 \pm 2) \%$	Domänen und Mikrodomänen
O8	200,0 °C		$(98 \pm 2) \%$	Domänen und Mikrodomänen
O9	204,5 °C		$(99 \pm 1) \%$	Domänen und Mikrodomänen

Die Strukturänderung als Funktion der Massetemperatur kann deutlich beobachtet werden. Die Aufnahmen korrelieren eindeutig mit den Geliergradmessungen. Je höher die Massetemperatur war, desto weniger besteht die PVC-Struktur aus Agglomeraten. Die Literaturangaben wurden durch diese Aufnahmen bestätigt [Pez72, Par84, Krü85, Cal91, Deh99, haj02, Mar03]. Die Koexistenz von Mikrodomänen und Primärteilchen wurde u. a. für O6 erwartungsgemäß beobachtet.

### 5.6.3 Topographieermittlung mittels REM

Als REM wird ein Mikroskop bezeichnet, bei dem ein Elektronenstrahl in einem bestimmten Muster über das zu vergrößernde und abzubildende Objekt geführt wird und Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Objekt zur Erzeugung eines Bildes des Objekts genutzt werden. Der komplette Vorgang findet im Hochvakuum statt, um Wechselwirkungen mit Atomen und Molekülen in der Luft zu vermeiden.

Das Funktionsprinzip der Bilderzeugung in einem Rasterelektronenmikroskop ist in Abbildung 59 dargestellt.

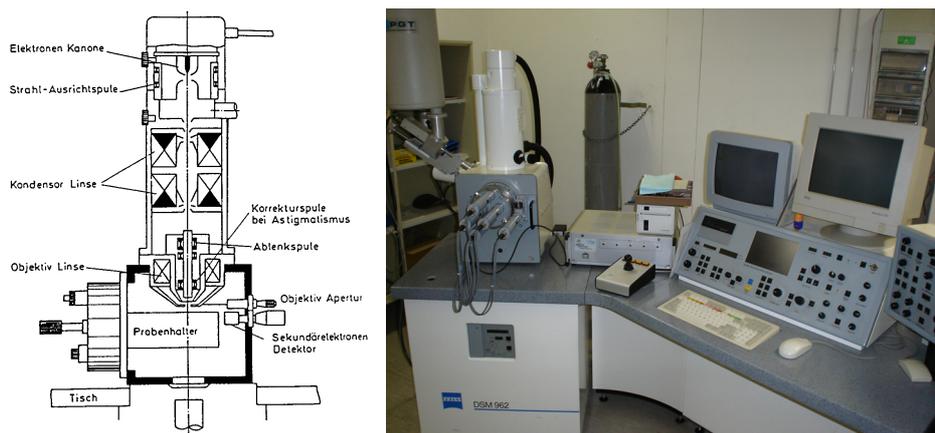
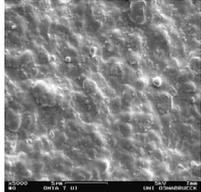
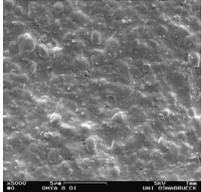
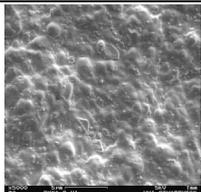
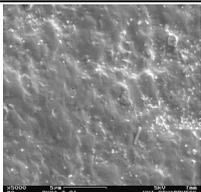
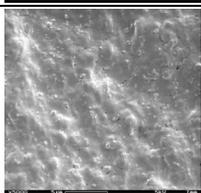
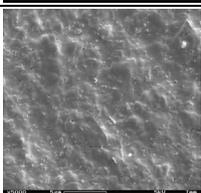
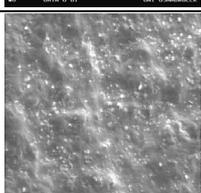
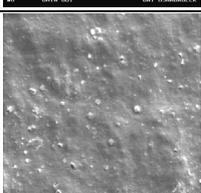
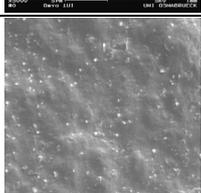
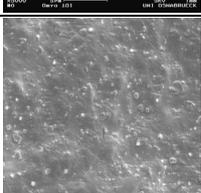
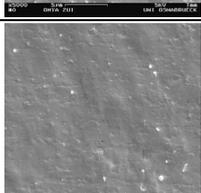
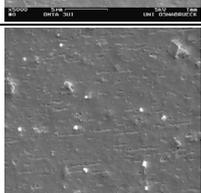
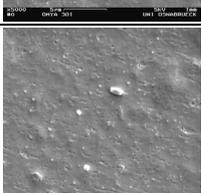
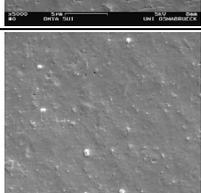
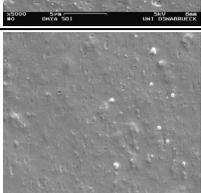


Abbildung 59: Schematische Darstellung des REM-Prinzips und -Geräts der Universität Osnabrück

Die von der Elektronenkanone emittierten Elektronen werden über einen Wehneltzylinder und zwei bis drei elektromagnetische Linsen auf die Probenoberfläche fokussiert. Ein Ablenkgenerator wird so gesteuert, dass der Elektronenstrahl die Probenoberfläche zeilenförmig abstrahlt, vergleichbar mit einem Elektronenstrahl in einer Anzeige-Bildröhre. Die von der Probe emittierten Sekundärelektronen (SE) und/oder Rückstreuelektronen (RE) werden von geeigneten Detektoren erfasst. Auch der von der Probe aufgenommene Strom kann gemessen werden. Von den Detektoren ausgehende Signale dienen, einzeln oder gemischt, nach Passieren eines Videoverstärkers zur Darstellung des Objektes auf dem Bildschirm [Cla96].

Die Messungen erfolgten für die Proben O2 bis O9 bei einer Bestrahlungsspannung von 5 kV für eine Vergrößerung auf  $[20 \times 20] \mu\text{m}$ . Messungen konnten für die Probe O1 wegen einer zu geringen Materialmenge leider nicht durchgeführt werden. Vermessen wurden Ober- und Unterseite jeweils von der Innenseite des Profils ausgehend (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15: REM-Aufnahmen und Geliergrad der Proben O2 bis O9

Probe	Extrusions- temperatur	REM-Bild (Unterseite)	REM-Bild (Oberseite)	Geliergrad (Oberseite)
O2	171,5 °C			$(27 \pm 3) \%$
O3	176,0 °C			$(41 \pm 3) \%$
O4	180,5 °C			$(55 \pm 5) \%$
O5	185,0 °C			$(77 \pm 1) \%$
O6	191,0 °C			$(89 \pm 2) \%$
O7	195,5 °C			$(93 \pm 2) \%$
O8	200,0 °C			$(98 \pm 2) \%$
O9	204,5 °C			$(99 \pm 1) \%$

Die Ergebnisse der REM-Aufnahmen zeigen die gleiche Abhängigkeit von der Massetemperatur, bei der die Proben hergestellt wurden, wie die AFM-Aufnahmen. Je höher die Verarbeitungstemperatur ist, desto mehr verschwindet die polyederähnliche Oberflächestruktur. Dieser Prozess startete und endete für die Unterseite bei etwas niedrigeren Massetemperaturen als für die Oberseite. Dies korreliert mit der in Kap. 5.3 erwähnten Hypothese von verschiedenen Verarbeitungsbedingungen.

Vergleichende Versuche wurden mit dem im SKZ zur Verfügung stehenden REM durchgeführt, wobei sehr ähnliche Ergebnisse erlangt wurden. Zusätzlich wurde mittels EDX-Detektor die chemische Zusammensetzung der weißen Partikel auf jedem Bild analysiert. Es handelt sich dabei nicht um  $\text{TiO}_2$ , sondern um  $\text{CaCO}_3$ . Kalziumcarbonat ist somit ein Additiv, das sich nicht in eine PVC-Matrix (sogar bei hohen Temperaturen) einmischen lässt.

## 6 Korrelation der experimentellen Ergebnisse

### 6.1 Korrelation zwischen DMA-Ergebnissen und Geliergrad

#### 6.1.1 Rezeptur der Fa. Vinnolit GmbH

Um die Korrelation zwischen den DMA-Ergebnissen und dem Geliergrad zu untersuchen, wurden für die Rezeptur der Fa. Vinnolit GmbH die mittels DMA errechneten maximalen Verlustfaktoren und die mittels O-DSC ermittelten Geliergraden als Funktion der Verarbeitungstemperatur aufgetragen und die Kurvenverläufe verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 60 dargestellt.

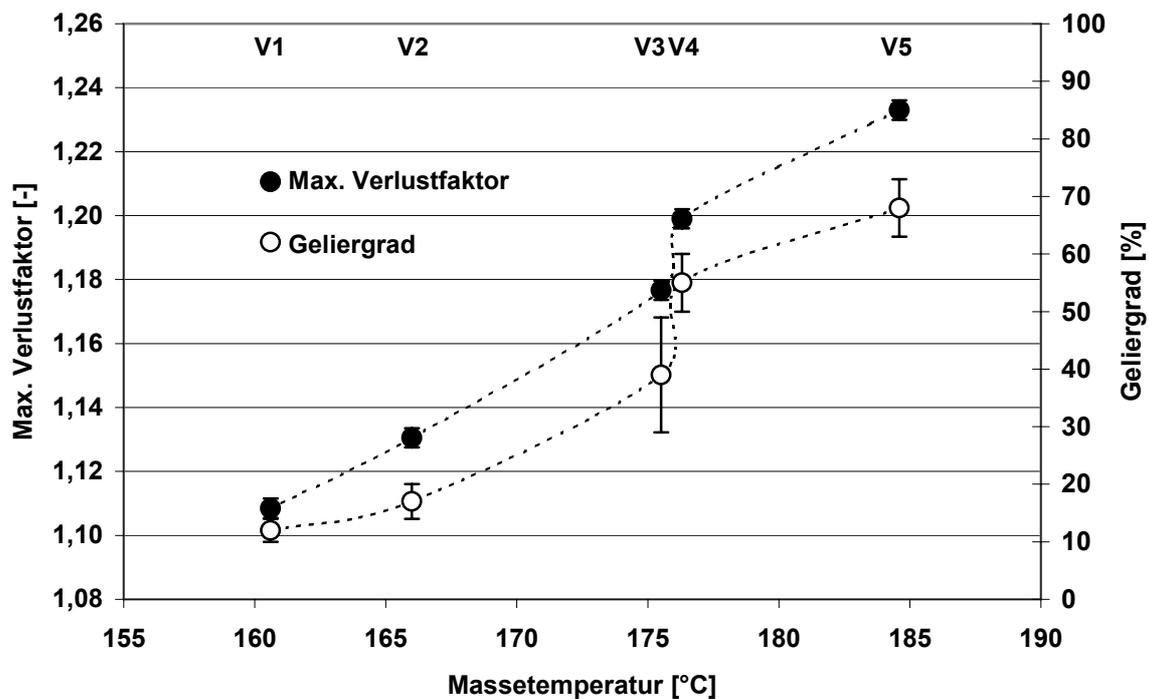


Abbildung 60: Max. Verlustfaktor und Geliergrad als Funktion der Extrusionstemperatur für V1 bis V5

Beide Kurven steigen nahezu parallel mit zunehmender Massetemperatur. Für die Proben V1 bis V5 korreliert ein steigender Geliergrad mit einer Erhöhung des maximalen Verlustfaktors. Allerdings ist dieses Verhalten bei Temperaturen über 185 °C nicht bekannt, da keine Versuche mit einer Massetemperatur in diesem Bereich gefahren wurden.

### 6.1.2 Rezeptur der Fa. Omya AG

Die Korrelation zwischen den DMA-Ergebnissen und dem Geliergrad wurde ebenfalls für die Rezeptur der Fa. Omya AG untersucht. Die mittels DMA errechneten maximalen Verlustfaktoren und die mittels O-DSC ermittelten Geliergrade wurden als Funktion der Verarbeitungstemperatur für beide Versuchsreihen aufgetragen und die Kurvenverläufe verglichen.

#### 6.1.2.1 Versuchsreihe „Variation der Zylinder- und Werkzeugtemperatur“

Diese Korrelation wurde für die Versuchsreihe O1 bis O9 untersucht und ist in Abbildung 61 dargestellt.

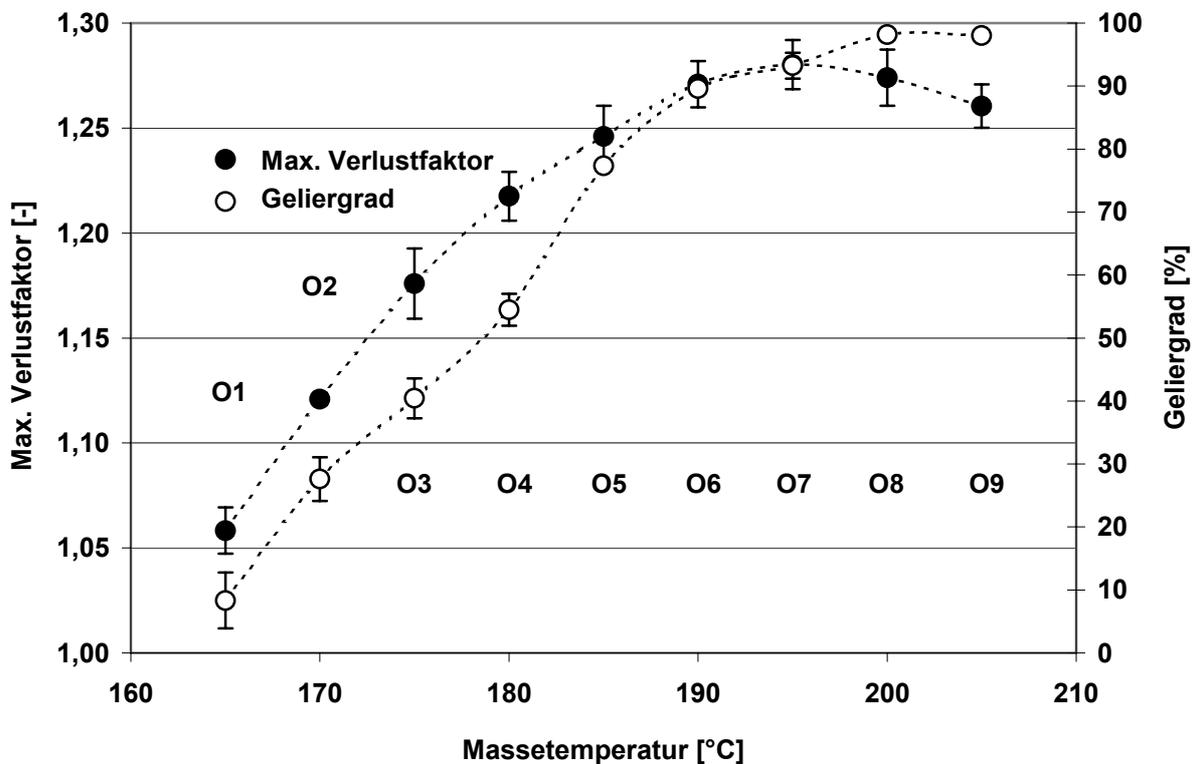


Abbildung 61: Max. Verlustfaktor und Geliergrad als Funktion der Extrusionstemperatur für O1 bis O9

Für die Proben O1 bis O7 (im Verarbeitungstemperaturbereich zwischen 165 und 195 °C) korreliert ein steigender Geliergrad mit einem zunehmenden maximalen Verlustfaktor. Dies bestätigt die Ergebnisse der Vinnolit-Versuchsreihe. Für Massetemperaturen oberhalb von 195 °C ist jedoch diese Tendenz nicht mehr zu beobachten: Der maximale Verlustfaktor wird reduziert, während der Geliergrad weiter steigt. Eine lineare Korrelation zwischen Geliergrad und maximalem Verlustfaktor ist somit nicht mehr vorhanden.

#### 6.1.2.2 Versuchsreihe „Variation der Drehzahl“

Diese Korrelation wurde auch für die Versuchsreihe S1 bis S9 untersucht und ist in Abbildung 62 dargestellt.

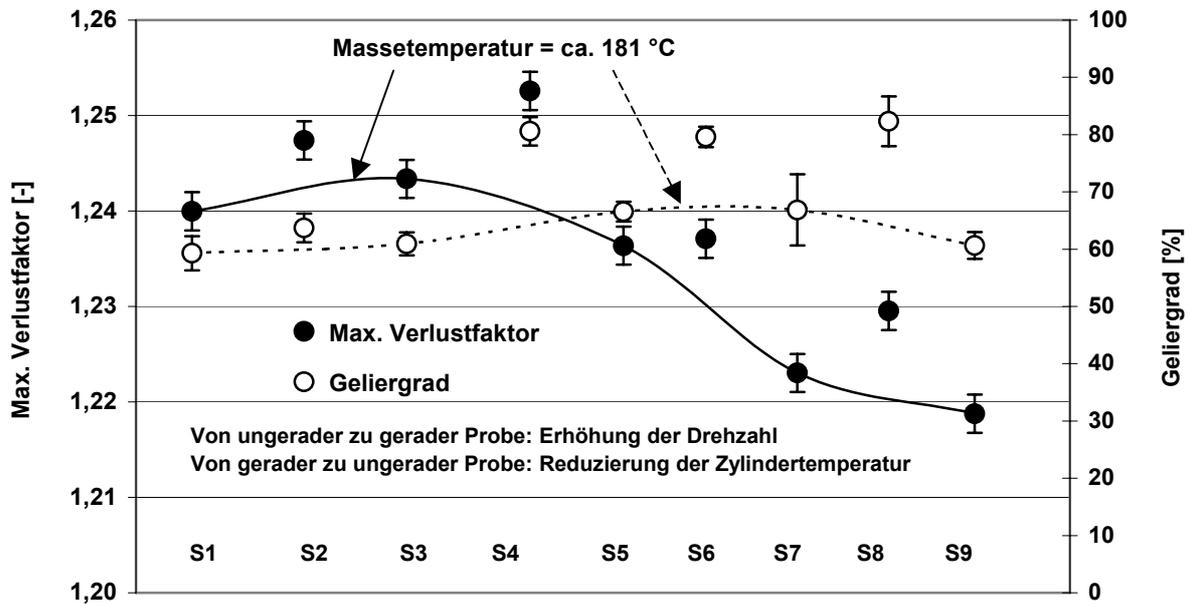


Abbildung 62: Max. Verlustfaktor und Geliergrad als Funktion der Extrusionstemperatur für S1 bis S9

Eine Erhöhung der Drehzahl korreliert hier mit einer Steigerung des Geliergrads sowie des maximalen Verlustfaktors, während eine Reduzierung der Zylindertemperatur einen Abfall des Geliergrads sowie des maximalen Verlustfaktors verursacht (vgl. Kap. 5.4.2.2.2 und 5.5.2.2).

Für die Proben mit ungerader Nummerierung (die bei gleicher Massestemperatur aber mit steigender Drehzahl verarbeitet wurden) wird der höchste Wert des maximalen Verlustfaktors bei S3 beobachtet, während der Geliergrad annähernd konstant bleibt (siehe S1, S3, S5, S7 und S9 auf Abbildung 62). Der maximale Verlustfaktor ist somit nicht nur von der Massestemperatur abhängig, sondern auch davon, wie diese Temperatur erzeugt wurde (durch Heizung oder Scherung), was für den Geliergrad keinen Unterschied macht. Die Probe S9 hat somit den gleichen Geliergrad wie S3, aber einen deutlich geringeren maximalen Verlustfaktor bei einer erhöhten Drehzahl und der gleichen Massestemperatur.

### 6.1.3 Rezeptur der Fa. REHAU AG

Wie in Kap. 5.4.2.3 erwähnt, wurden keine Geliergradmessungen für die REHAU-Versuchsreihe (R1 bis R7) durchgeführt. Erwartungsgemäß sollten die Ergebnisse jedoch mit denen der Versuchsreihe O1 bis O9 vergleichbar sein: Der Geliergrad sollte als Funktion einer zunehmenden Massestemperatur stets steigen, während der maximale Verlustfaktor für die Probe R5 am höchsten ist (siehe Kap. 5.5.3).

## 6.2 Korrelation zwischen DMA-Ergebnissen und mechanischen Eigenschaften

### 6.2.1 Rezeptur der Fa. Vinnolit GmbH

Um die Korrelation zwischen den mechanischen Eigenschaften (hier die Charpy-Kerbschlagzähigkeit,  $a_{cN}$ ) und den mittels DMA ermittelten maximalen Verlustfaktoren zu untersuchen, wurde für die Rezeptur der Firma Vinnolit GmbH  $a_{cN}$  als Funktion  $\tan \delta_{\max}$  in Abbildung 60 dargestellt.

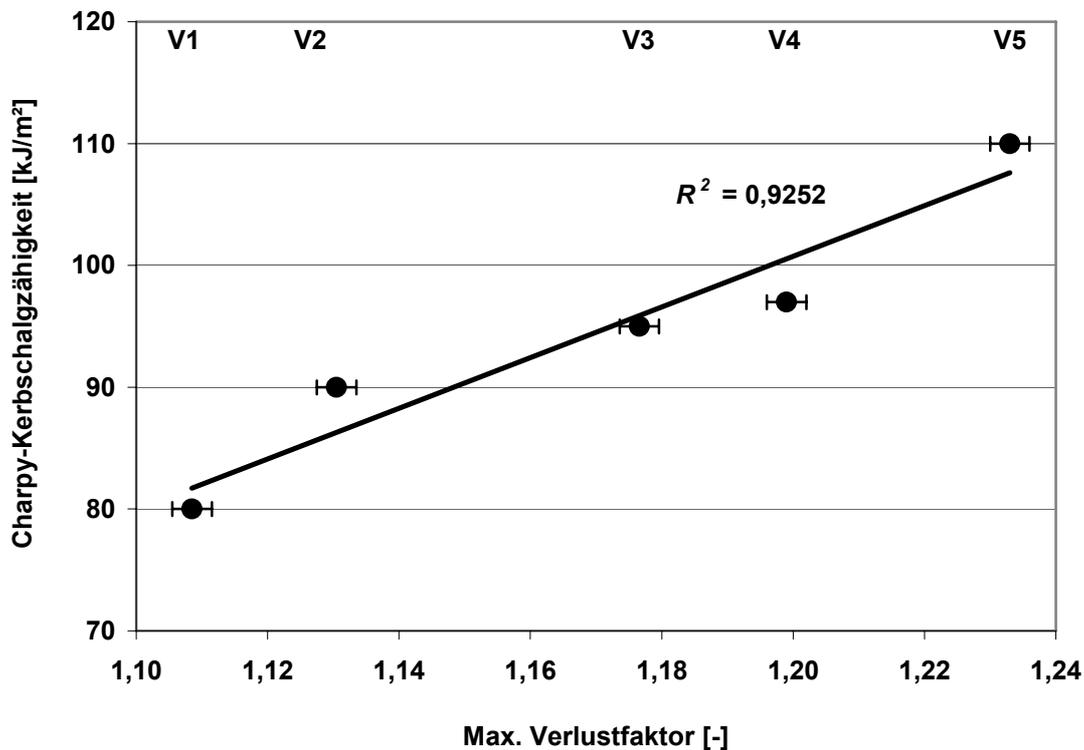


Abbildung 63: Charpy-Kerbschlagzähigkeit als Funktion des max. Verlustfaktors für V1 bis V5

Eine deutliche, annähernd lineare Abhängigkeit zwischen maximalem Verlustfaktor und Charpy-Kerbschlagzähigkeit ist zu beobachten. Mit steigender  $a_{cN}$  ist  $\tan \delta_{\max}$  höher. Das Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) der linearen Funktion ist relativ hoch.

Ein hoher Verlustfaktor kennzeichnet ein Material mit hohem viskosen Verformungsanteil. Somit kann mehr Energie durch Verformung dissipiert werden, was zu einer besseren Schlagzähigkeit führt. Dies ist ausschließlich im  $T_G$ -Bereich zu beobachten, da in diesem Temperaturbereich das Verhältnis der viskosen Eigenschaften zu den elastischen Eigenschaften am höchsten ist (vgl. Kap. 5.5).

Gemäß dieser Ergebnisse ist es möglich, die Schlageigenschaften verschieden verarbeiteter Proben aus gleicher PVC-Rezeptur durch DMA-Messungen zu vergleichen. Die Ergebnisse sollten aber mit Vorsicht betrachtet werden, da die Charpy-Kerbschlagzähigkeits- und die

DMA-Messungen in verschiedenen zeitlichen Abständen nach der Profilextrusion durchgeführt wurden.

Messungen haben gezeigt (siehe Kap. 5.4.2.1), dass die Geliergrade der Vinnolit-Proben zwischen 1997 und 2004 reduziert wurden. Allerdings laufen die Geliergradkurven aus beiden Jahren parallel zueinander. Die mechanischen Eigenschaften wurden somit vermutlich in diesem Zeitraum in gleichem Maße reduziert. Die beobachtete lineare Korrelation zwischen den maximalen Verlustfaktoren und den Schlagzähigkeiten sollte somit von einem eventuellen Abfall der Schlageigenschaften nicht nachteilig beeinflusst werden.

## 6.2.2 Rezeptur der Fa. Omya AG

Die Korrelation der mechanischen Eigenschaften (hier Zugfestigkeit und Schlagzugzähigkeit) mit dem maximalen Verlustfaktor wurde ebenfalls für die Proben aus der Rezeptur der Fa. Omya AG untersucht.

### 6.2.2.1 Versuchsreihe „Variation der Zylinder- und Werkzeugtemperatur“

Für die Versuchsreihe „Variation der Zylinder- und Werkzeugtemperatur“ sind die Ergebnisse der maximalen Zugfestigkeit als Funktion der maximalen Verlustfaktoren in Abbildung 64 dargestellt.

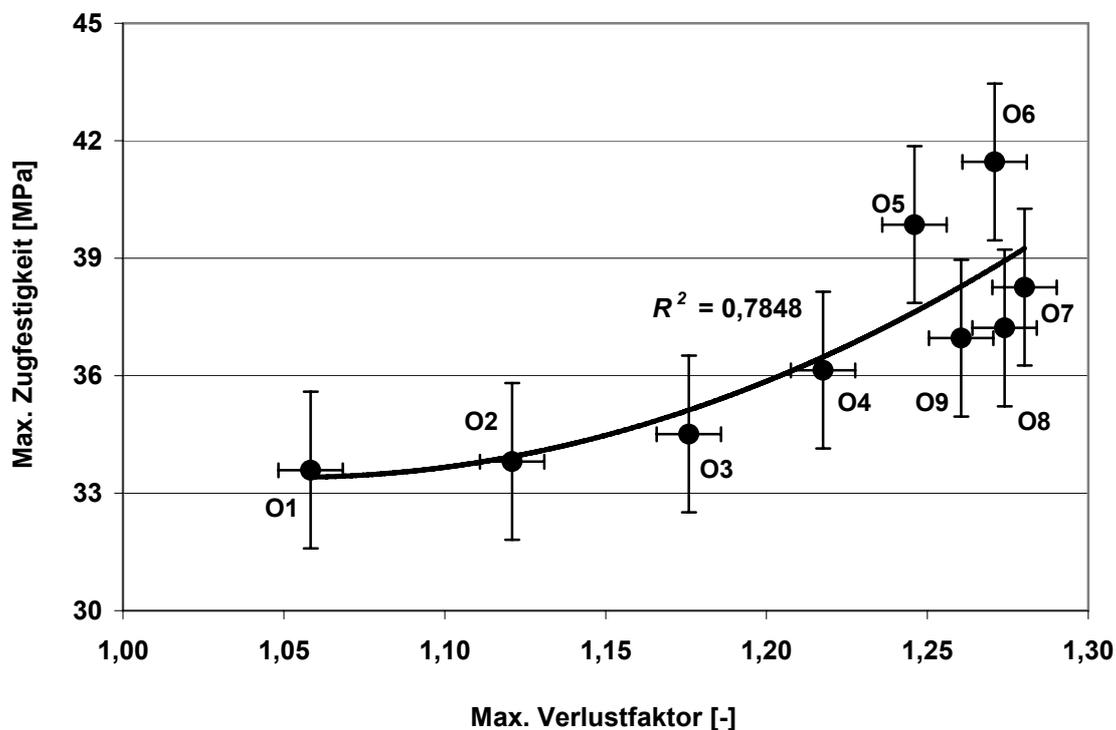


Abbildung 64: Max. Zugfestigkeit als Funktion des max. Verlustfaktors für O1 bis O9

Das Bestimmtheitsmaß ist hier zweifelsfrei nicht sehr hoch, es kann jedoch ein leicht exponentieller Zusammenhang zwischen den maximalen Verlustfaktoren und den maximalen Zugfestigkeiten beobachtet werden. Mit steigender  $\sigma_{\max}$  ist  $\tan \delta_{\max}$  höher.

Obwohl ein hoher Verlustfaktor ein Material mit hohem viskosen Verformungsanteil kennzeichnet, wird für einen steigenden Verlustfaktor nicht unbedingt der elastische Anteil des komplexen Moduls reduziert. Da die maximalen Verlustfaktoren dieser Versuchsreihe mit erhöhten maximalen Zugfestigkeiten steigen, kann nur von wachsenden Speichermodulen ausgegangen werden. Ebenso geht damit eine Erhöhung der Verlustmodule einher, die gemäß Gleichung 13 von Kap. 3.2.1 wesentlich ausgeprägter sein muss als die Zunahme der Speichermodule.

Die Messungen haben bei einer Frequenz von 1 Hz die besten Ergebnisse gezeigt. Bei niedrigeren Frequenzen kann der maximale Verlustfaktor wegen einer zu geringen Anzahl von Messpunkten nicht genau ermittelt werden. Außerdem je höher  $\tan \delta_{\max}$  ist, desto größer ist die Gefahr, dass kein einziger Messpunkt den maximalen Verlustfaktor genau trifft. Deshalb ist für die Proben O5 bis O9 (höchste maximale Verlustfaktoren) diese Korrelation weniger vorhanden. Eine höhere Messfrequenz ist leider bei einer Deformation von  $5 \mu\text{m}$  nicht für PVC-Proben möglich. Die dadurch erzeugte Materialbelastung ist gerätetechnisch nicht mehr zu messen. Außerdem ist eine genaue Temperaturkontrolle der Proben, wegen ihrer durch erhöhte Frequenz erzeugten Erwärmung, problematisch.

Es ist leider auch nicht möglich, mit einer kleineren Deformation zu arbeiten, da laut Geräteherstellern heutzutage  $5 \mu\text{m}$  die niedrigst mögliche Deformation ist, die bei einer zugbeanspruchenden DMA angewendet werden kann.

Für diese Versuchsreihe sind auch die Ergebnisse der Bruchdehnungen als Funktion der maximalen Verlustfaktoren in Abbildung 65 dargestellt.

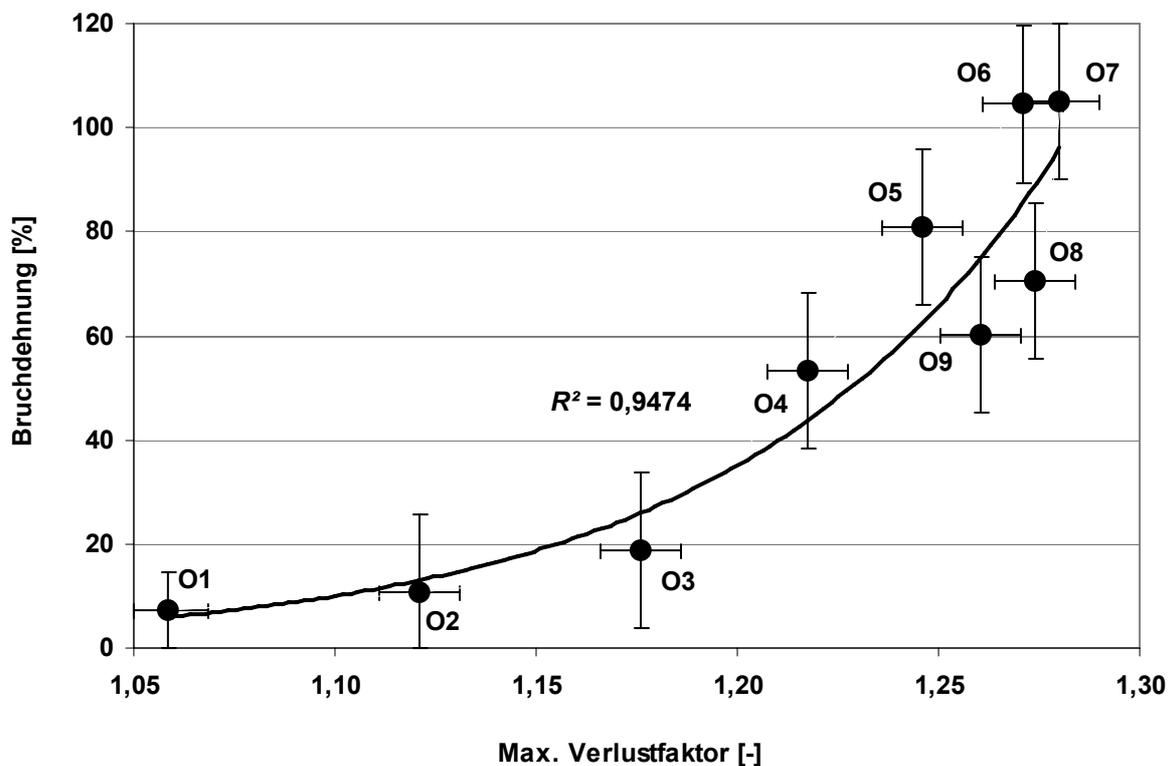


Abbildung 65: Bruchdehnung als Funktion des max. Verlustfaktors für O1 bis O9

Eine deutliche (leicht exponentielle) Abhängigkeit zwischen den maximalen Verlustfaktoren und den Bruchdehnungen ist hier zu beobachten. Je höher  $\varepsilon_R$  ist, desto höher ist  $\tan \delta_{\max}$ .

Die Dehnung wird durch den viskosen Anteil des komplexen Moduls charakterisiert. Bei höheren Verlustmodulen kann mehr Energie dissipiert werden, was eine bessere Materialdehnung verursacht. Dies ist ausschließlich im  $T_G$ -Bereich zu beobachten, da bei dieser Temperatur das Verhältnis von viskosen zu elastischen Eigenschaften am höchsten ist (vgl. Kap. 5.5).

Entsprechend dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass die Zugeigenschaften verschieden verarbeiteter Proben aus gleicher PVC-Rezeptur durch DMA-Messungen verglichen werden können.

Die Ergebnisse der Schlagzugzähigkeiten sind, für diese Versuchsreihe, als Funktion der maximalen Verlustfaktoren in Abbildung 66 dargestellt.

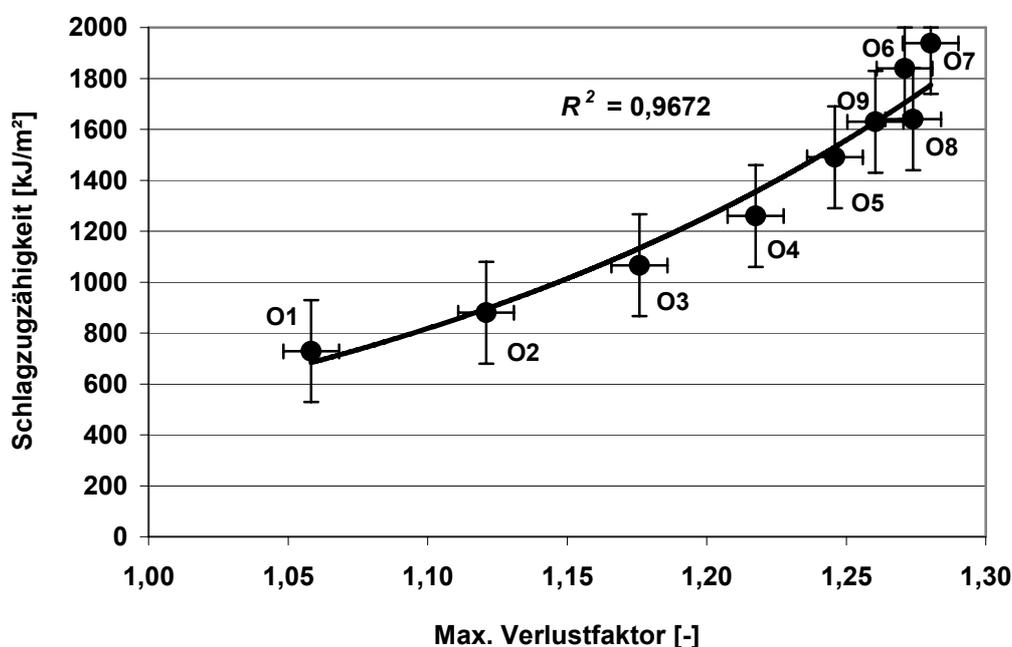


Abbildung 66: Schlagzugzähigkeit als Funktion des max. Verlustfaktors für O1 bis O9

Aus dem gleichen Grund wie für die Zugeigenschaften ist eine deutliche leicht exponentielle Abhängigkeit zwischen den maximalen Verlustfaktoren und den Schlagzugzähigkeiten zu beobachten. Je höher  $a_{TU}$  ist, desto höher ist  $\tan \delta_{\max}$ . Die Schlagzugzähigkeit wird durch den elastischen Anteil sowie den viskosen Anteil des komplexen Moduls charakterisiert. Bei höheren Verlustmodulen kann mehr Energie dissipiert werden und damit wird eine bessere Verformung des Materials verursacht. Bei höheren Speichermodulen kann mehr Energie im Material gespeichert werden, was zu einer höheren Steifigkeit führt. Gemäß der Ergebnisse der Zugversuche steigen für zunehmende Geliergrade beide Module (der Verlustmodul jedoch ausgeprägter).

Deshalb sollte es entsprechend der Ergebnisse der Zug- und Schlagversuche dieser Versuchsreihe möglich sein, die Zug- und Schlageigenschaften verschieden verarbeiteter Proben aus gleicher PVC-Rezeptur durch DMA-Messungen zu vergleichen. Allerdings ist für die Proben, die die besten mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit) besitzen, die Korrelation mit den DMA-Ergebnissen nicht so gut vorhanden wie für die Proben, die schlechtere mechanische Eigenschaften besitzen.

### 6.2.2.2 Versuchsreihe „Variation der Drehzahl“

Für die Versuchsreihe „Variation der Drehzahl“ sind die Ergebnisse der maximalen Zugfestigkeit als Funktion der maximalen Verlustfaktoren in Abbildung 67 dargestellt.

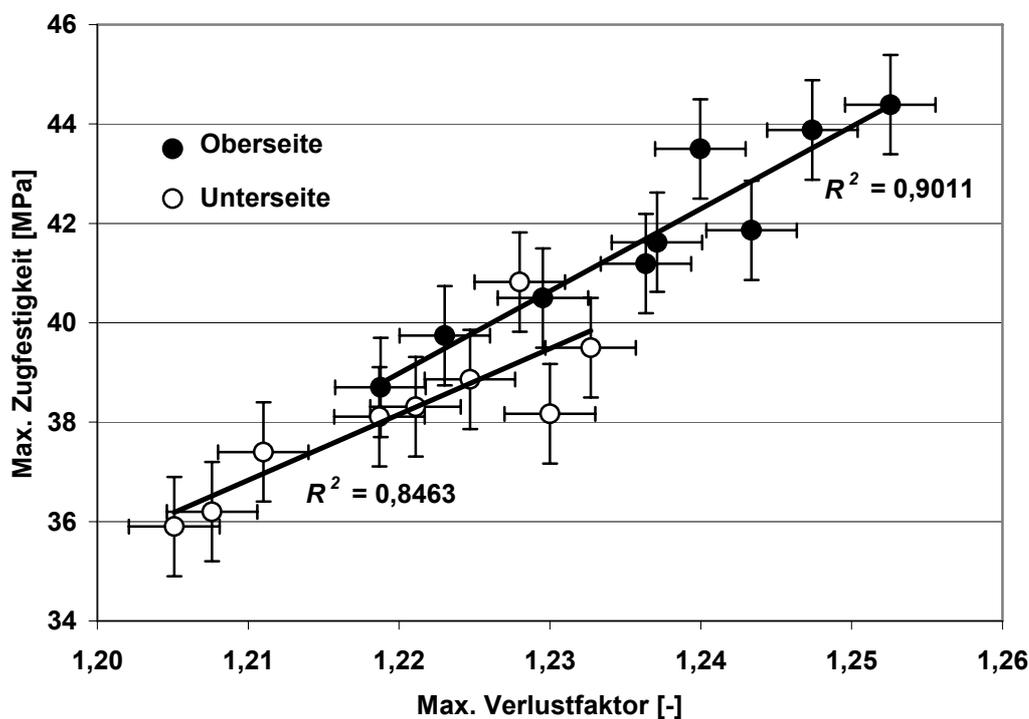


Abbildung 67: Max. Zugfestigkeit als Funktion des max. Verlustfaktors für die Omya-Versuchsreihe „Variation der Drehzahl“

Aus dem gleichen Grund, und wie bereits für die Ergebnisse der Versuchsreihe „Variation der Zylinder- und Werkzeugtemperatur“ beschrieben, ist eine deutliche (hier annähernd lineare) Abhängigkeit zwischen den maximalen Verlustfaktoren und den maximalen Zugfestigkeiten zu beobachten. Mit steigender  $\sigma_{\max}$  ist  $\tan \delta_{\max}$  höher.

Für diese Versuchsreihe sind die Ergebnisse der Untersuchungen der Bruchdehnung als Funktion der maximalen Verlustfaktoren in Abbildung 68 dargestellt.

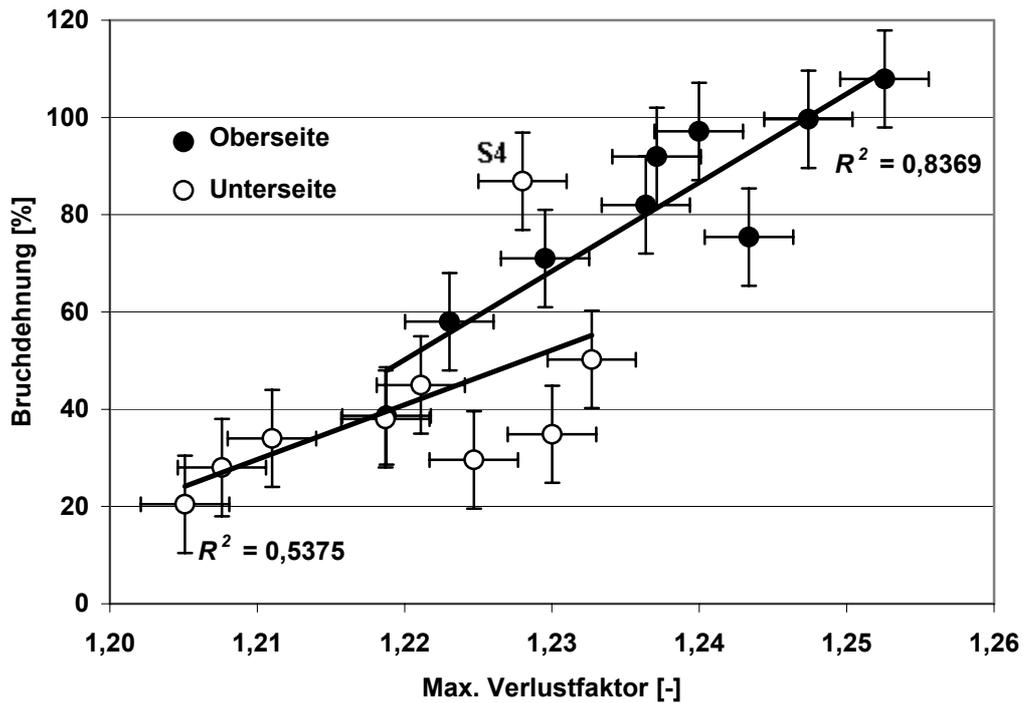


Abbildung 68: Bruchdehnung als Funktion des max. Verlustfaktors für die Omya-Versuchsreihe „Variation der Drehzahl“

Wie für die Dehnungseigenschaften der Versuchsreihe „Variation der Zylinder- und Werkzeugtemperatur“ (siehe Kap. 6.2.2.1) ist eine Abhängigkeit zwischen maximalem Verlustfaktor und Bruchdehnung zu beobachten. Je höher  $\varepsilon_R$  ist, desto höher ist auch  $\tan \delta_{\max}$ . Bei höheren Verlustmodulen bzw. Verlustfaktoren kann mehr Energie dissipiert werden und damit werden bessere Dehnungseigenschaften im Material verursacht.

Für die Proben aus der Unterseite ist hier zu beobachten, dass das Bestimmtheitsmaß der Kurve deutlich niedriger ausfällt als bei allen bisher analysierten Versuchsreihen. Dies liegt vor allem daran, dass der Punkt S4 weit außerhalb der Trendlinie liegt.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe bestätigen jedoch ebenfalls gemäß Abbildungen 67 und 68, dass ein Vergleich der Zugeigenschaften verschieden verarbeiteter Proben aus gleicher PVC-Rezeptur durch DMA-Messungen möglich sein sollte.

Für diese Versuchsreihe sind auch die Ergebnisse der Schlagzugzähigkeit als Funktion der maximalen Verlustfaktoren in Abbildung 69 dargestellt.

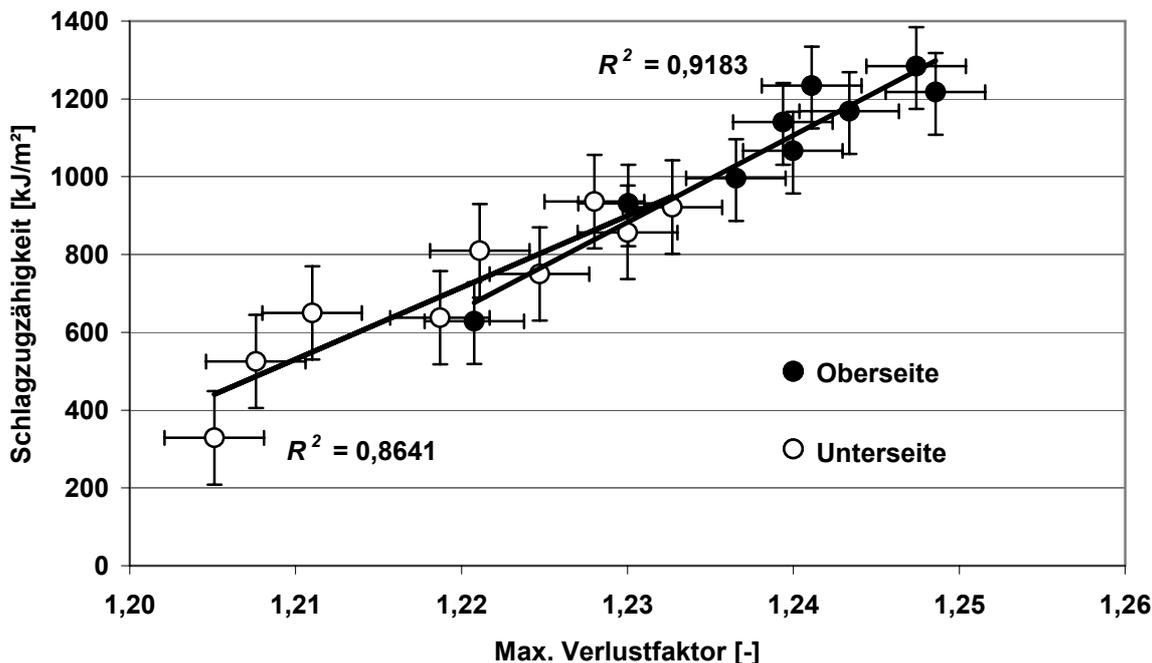


Abbildung 69: Schlagzugzähigkeit als Funktion des max. Verlustfaktors für die Omya-Versuchsreihe „Variation der Drehzahl“

Wie für die Schlageigenschaften der Versuchsreihe „Variation der Zylinder- und Werkzeugtemperatur“ ist eine annähernd lineare Abhängigkeit zwischen den maximalen Verlustfaktoren und den Schlagzugzähigkeiten zu beobachten. Da die Schlagzugzähigkeit durch den viskosen sowie den elastischen Anteil des komplexen Moduls charakterisiert wird, kann hier die folgende Korrelation bestätigt werden: Je höher  $a_{iU}$  ist, desto höher ist  $\tan \delta_{\max}$ .

Gemäß der Ergebnisse dieser Versuchsreihe ist es möglich, die Zug- sowie die Schlageigenschaften verschieden verarbeiteter Proben aus gleicher PVC-Rezeptur durch DMA-Messungen zu vergleichen.

### 6.2.3 Rezeptur der Fa. REHAU AG

Die Korrelation der mechanischen Eigenschaften (hier Zugfestigkeit und Schlagzugzähigkeit) mit den maximalen Verlustfaktoren wurde auch für die Proben aus der Rezeptur der Fa. REHAU AG untersucht.

Die Ergebnisse der maximalen Zugfestigkeiten, der Bruchdehnungen bzw. der Schlagzugzähigkeiten als Funktion der maximalen Verlustfaktoren sind für Proben R1 bis R7 in Abbildungen 70, 71 bzw. 72 dargestellt.

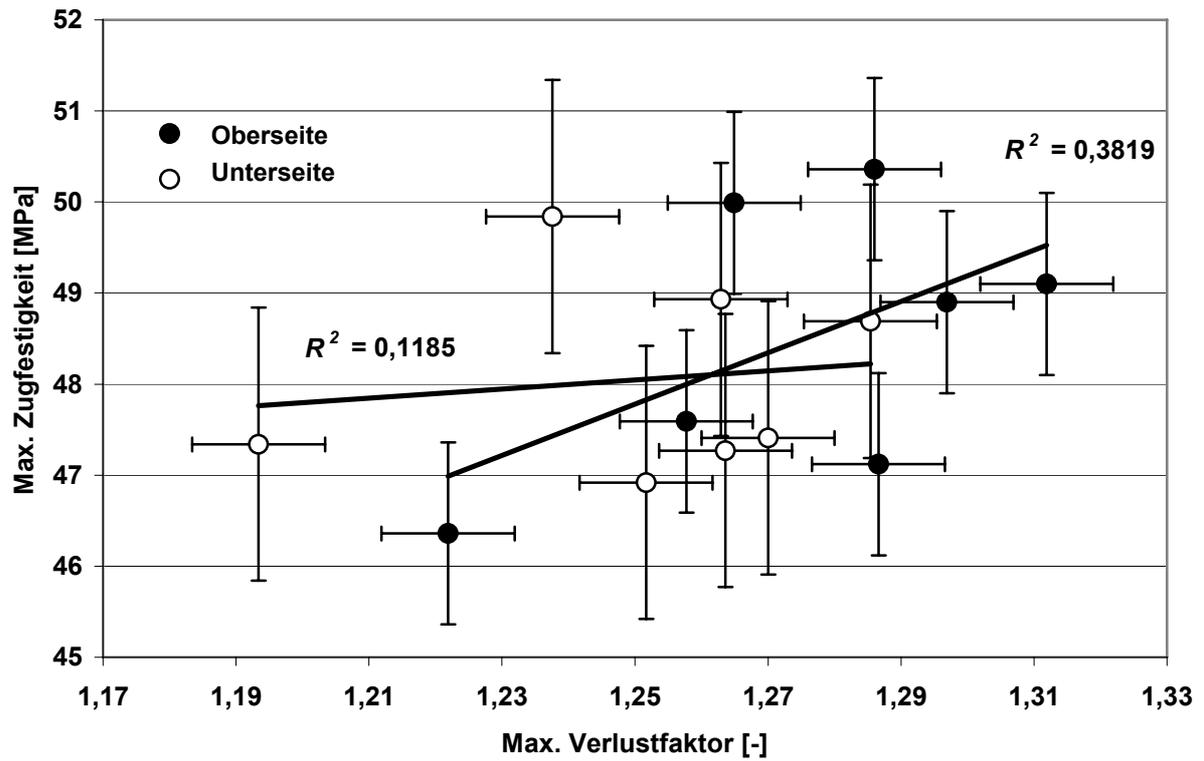


Abbildung 70: Max. Zugfestigkeit als Funktion des max. Verlustfaktors für die REHAU-Versuchsreihe

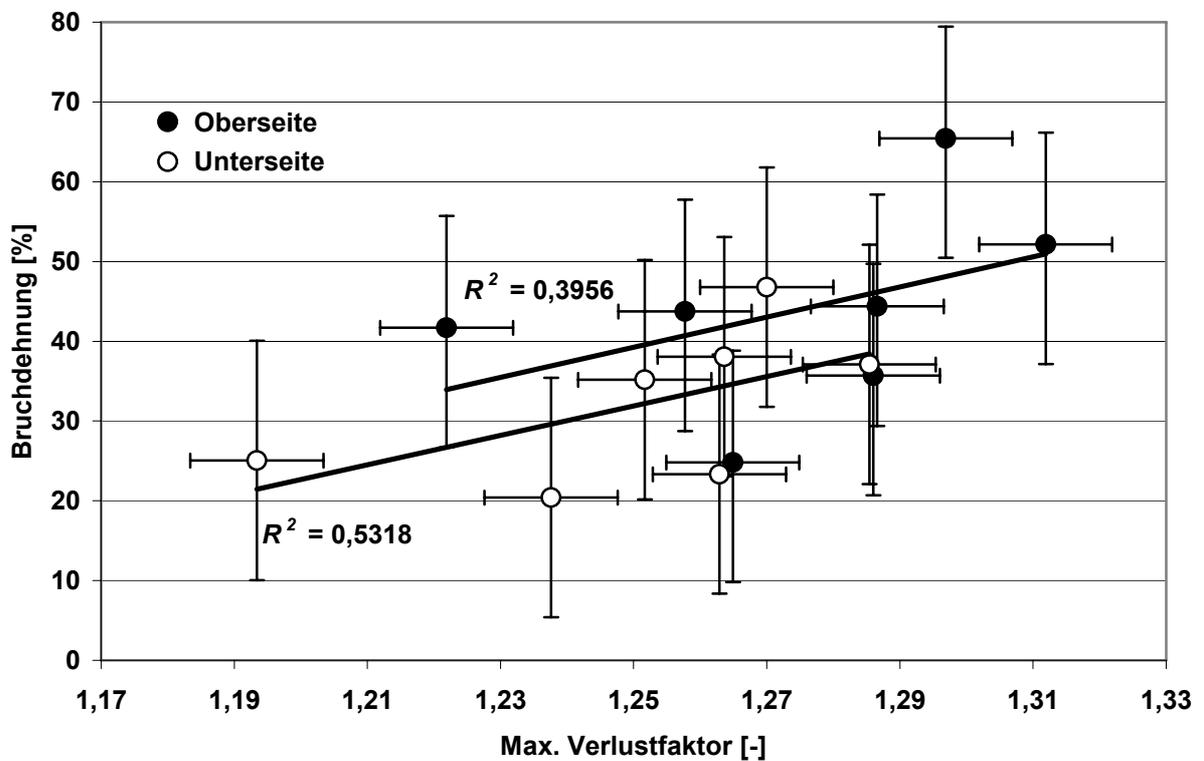


Abbildung 71: Bruchdehnung als Funktion des max. Verlustfaktors für die REHAU-Versuchsreihe

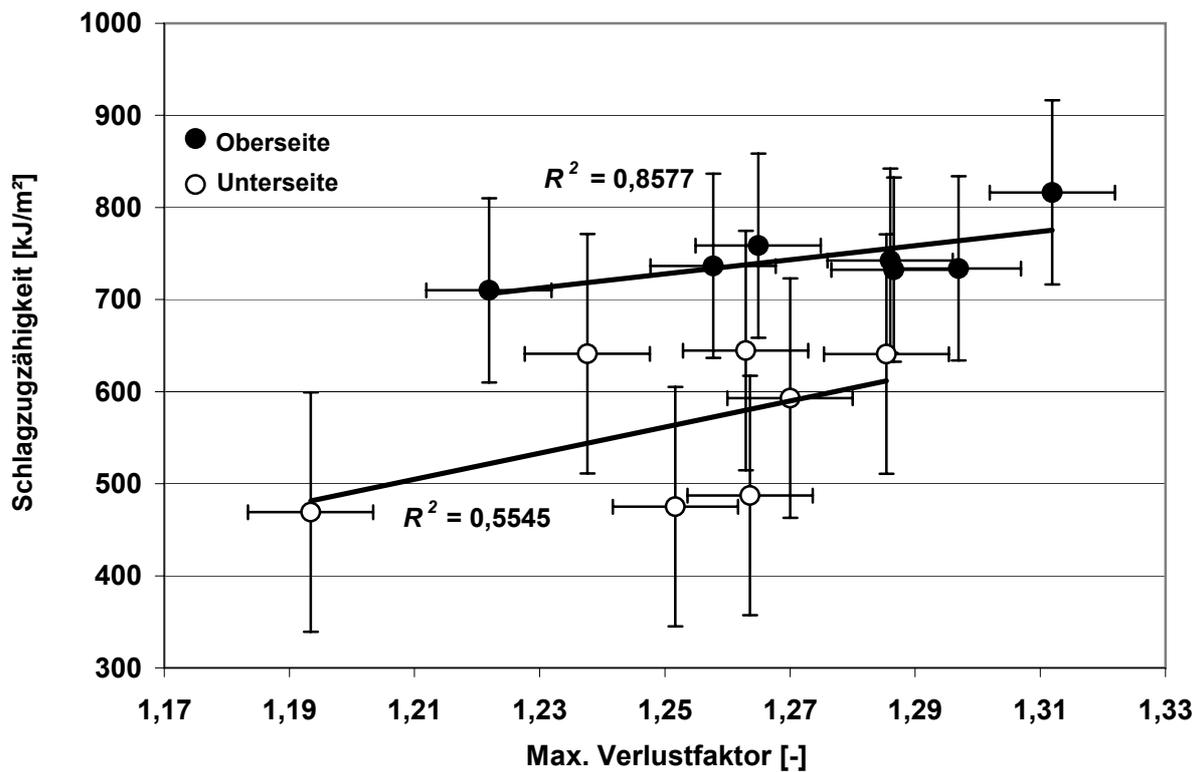


Abbildung 72: Schlagzugzähigkeit als Funktion des max. Verlustfaktors für die REHAU-Versuchsreihe

Eine direkte Korrelation zwischen steigenden Zug- und Schlageigenschaften und zunehmenden maximalen Verlustfaktoren ist für die REHAU-Versuchsreihe weit weniger eindeutig als für die Omya-Versuchsreihen. Die Bestimmtheitsmaße aller Kurven sind durchweg deutlich niedriger. Der Grund dafür liegt sehr wahrscheinlich darin, dass die Schwankungen der mechanischen Eigenschaften über die gesamte Versuchsreihe sehr groß sind, da diese Rohrrezeptur auf einer Fensterprofilextrusionslinie verarbeitet wurde.

Steigende Schlag- und in geringem Masse auch Zugeigenschaften können trotzdem für zunehmende maximale Verlustfaktoren beobachtet werden.

### 6.3 Korrelation zwischen DMA-Ergebnissen und PVC-U-Struktur

Für die Versuchsreihe „Variation der Zylinder- und Werkzeugtemperatur“ wurde die Korrelation zwischen Kristallinität und Topographie mit den maximalen Verlustfaktoren untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 73 dargestellt.

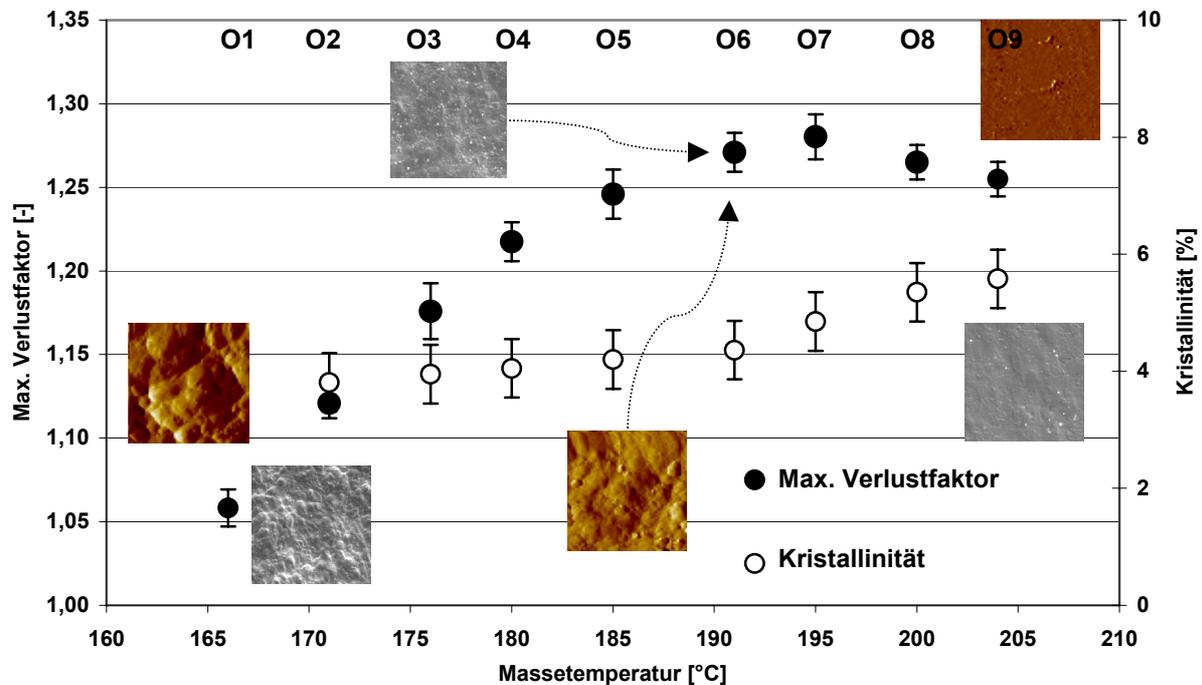


Abbildung 73: Max. Verlustfaktor und AFM- und REM-Aufnahmen als Funktion der Extrusionstemperatur für O1 bis O9

Über die gesamte Versuchsreihe bleibt die Kristallinität im Bereich zwischen 3 und 6 %, was mit anderen Studien korreliert. Im Gegensatz zur Literatur, bei der im Massetemperaturbereich von 170 bis 190 °C von einem Abfall der Kristallinität ausgegangen wird, wird in diesem Temperaturbereich eine leichte Erhöhung der Kristallinität beobachtet. Oberhalb von 190 °C wurde aber eine erwartete Steigerung gemessen. Dabei durchläuft der maximale Verlustfaktor ein Maximum bei einer Massetemperatur von ca. 191 °C. Dies korreliert mit den bestmöglichen mechanischen Eigenschaften der Versuchsreihe (siehe Kap. 6.2.2.1).

Die Kristallinität scheint somit geringfügig von den Extrusionsbedingungen abhängig zu sein. Sie ist jedoch in einem sehr engen Bereich geblieben, so dass sie allenfalls einen sehr geringen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des verarbeiteten Materials und auf die Ergebnisse der anderen Prüfungen hatte.

Eine Strukturänderung als Funktion der Massetemperatur kann anhand der REM- und AFM-Aufnahmen aufgezeigt werden. Je höher die Massetemperatur war, desto weniger besteht die PVC-Struktur aus Agglomeraten. Die Literaturangaben werden durch diese Aufnahmen bestätigt. Beispielsweise wurde die Koexistenz von Mikrodomänen und Primärteilchen in einer bei ca. 191 °C verarbeiteten Probe (O6) festgestellt.

Ebenfalls wurde für die Versuchsreihe „Variation der Scherung“ der Einfluss der Temperatur- und Scherungsvorgeschichte auf die Korrelation zwischen Kristallinität und maximalen Verlustfaktoren untersucht. Die Ergebnisse der DMA- und SAXS-Messungen der Proben S1 bis S9 sind in Abbildung 74 dargestellt.

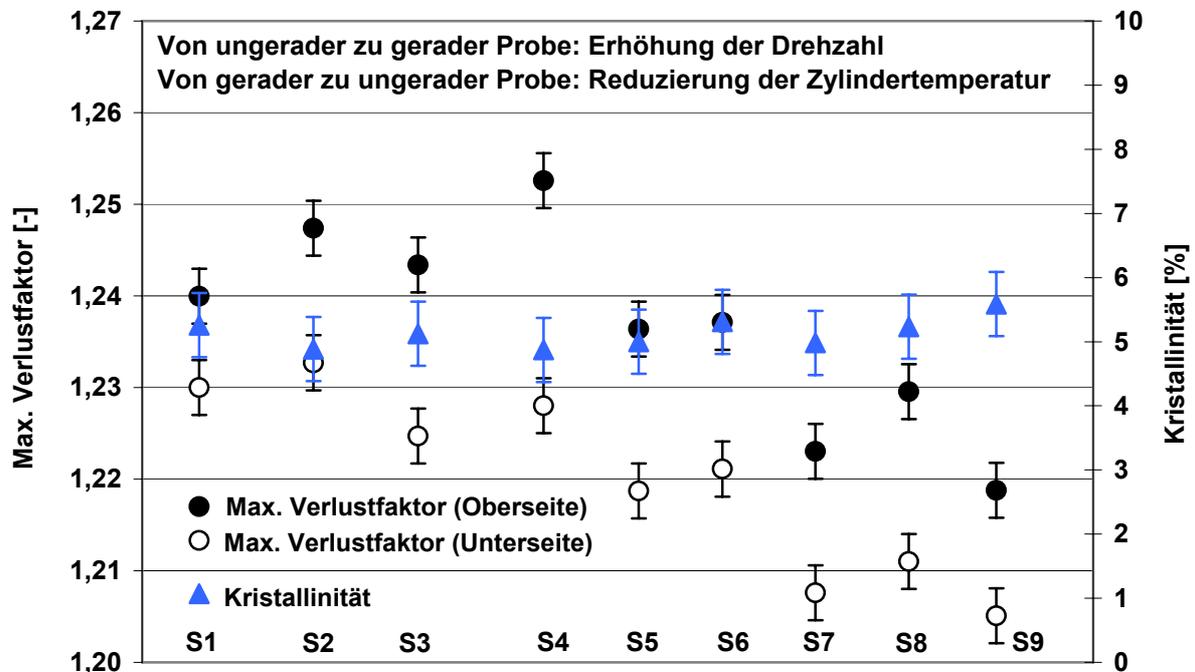


Abbildung 74: Max. Verlustfaktor und Kristallinität für Probe S1 bis S9

In der gesamten Versuchsreihe bleibt die Kristallinität wieder relativ konstant und liegt im Bereich von 4,5 bis 5,5 %. Dabei variieren allerdings die maximalen Verlustfaktoren, was mit den mechanischen Eigenschaften korreliert (siehe Kap. 6.2.2.2). Die Kristallinität scheint hier ebenfalls nur sehr geringfügig von den Extrusionsbedingungen abhängig zu sein und beeinflusste somit die Ergebnisse der mechanischen Prüfungen (Zug-, Schlag- und DMA-Versuche) offenbar nicht wesentlich.

## 7 Resümee und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit lag darin, mit der dynamisch-mechanischen Analyse die mechanischen Eigenschaften von PVC-Produkten in Abhängigkeit von den Verarbeitungsbedingungen und dem damit verknüpften Geliergrad zu analysieren.

Für die verschiedenen, bei unterschiedlichen Extrusionstemperaturen verarbeiteten PVC-Rezepturen, wurden folgende Ergebnisse erlangt: Es besteht für den Geliergrad eine direkte Abhängigkeit von der Massetemperatur. Je höher die Verarbeitungstemperatur, desto höher liegt der gemessene Geliergrad. Die erzielten Ergebnisse bestätigen den bisherigen Erkenntnisstand.

Für Proben, die bei gleicher Massetemperatur (durch verschiedene Drehzahlen bzw. Zylinder-temperaturen erzeugt) hergestellt wurden, ist auch der Geliergrad annähernd konstant. Die Massetemperatur wurde bei der Extrusion durch eine Kombination aus Heizung und Scherung konstant gehalten. Die Art der Energieeinbringung beeinflusst den Geliergrad nicht, jedoch sind die mechanischen Eigenschaften deutlich von der Erzeugungsart der Massetemperatur abhängig. Beispielsweise zeigen verschiedene, um ca. 60 % gelierte, Proben deutlich unterschiedliche mechanische Eigenschaften, was den bisherigen Erkenntnissen aus der Literatur (aus einem bestimmten Geliergrad ergeben sich bestimmte mechanische Eigenschaften) deutlich widerspricht.

Proben, die durch verschiedene Extrusionsbedingungen hergestellt wurden und unterschiedliche mechanische Eigenschaften haben, zeigen bei DMA-Messungen deutliche Unterschiede im Verlauf des Verlustfaktors. Durch die Ermittlung des maximalen Verlustfaktors konnte gezeigt werden, dass bei höheren Werten des maximalen Verlustfaktors bessere mechanische Eigenschaften (bessere Zugfestigkeit, höhere Dehnungsfähigkeit und vor allem bessere Schlagzähigkeit) zu beobachten sind. Für eine steigende Massetemperatur wurde allerdings nur eine begrenzte Korrelation zwischen dem Geliergrad und den DMA-Ergebnissen festgestellt (bis zu einer Verarbeitungstemperatur entsprechend dem Maximum der mechanischen Eigenschaften). Dies begründet sich dadurch, dass oberhalb dieser Temperatur der maximale Verlustfaktor sowie die mechanischen Eigenschaften wieder abfallen, während der Geliergrad davon unbeeinflusst weiter steigt (siehe Abbildung 75). Gemäß der Ergebnisse aller Versuchsreihen ist es möglich, die Zug- sowie die Schlageigenschaften verschieden verarbeiteter Proben aus gleicher PVC-Rezeptur durch DMA-Messungen zu vergleichen. Die DMA ist somit ein Messverfahren, das eine schnelle Aussage über das Niveau der mechanischen Eigenschaften von PVC-U direkt, also ohne übliche Geliergradbestimmung, ermöglicht.

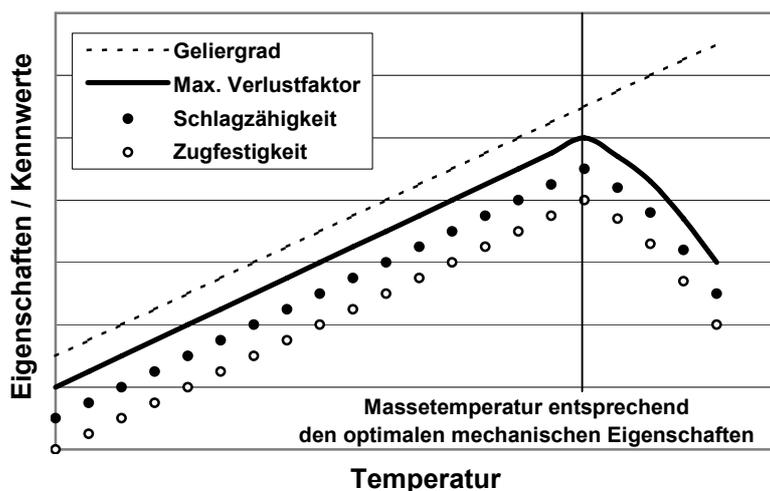


Abbildung 75: Schematische Darstellung des Geliertgrads, des max. Verlustfaktors, der Schlagzähigkeit und der Zugfestigkeit als Funktion der PVC-Verarbeitungstemperatur

Vor- und Nachteile der O-DSC-Analyse zur Geliertgradbestimmung und der DMA zur direkten Abschätzung der mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 16 gegenübergestellt.

Tabelle 16: Vergleich der DMA- und O-DSC-Messmethode

	Messmethode	
	O-DSC	DMA
Anzahl der benötigten Messungen für eine Bestimmung des Geliertgrads bzw. des $\tan \delta_{\max}$	Min. 5	Max. 3
Messdauer einer Bestimmung (inklusive Probenvorbereitung und Auswertung)	Min. 10 h	Max. 2,5 h
Menge / Geometrie einer Probe	5 mg	40×10×Dicke [mm]
Fehlermöglichkeit bei der Auswertung	Hoch	Gering
Vergleich von unterschiedlichen PVC-Rezepturen	Begrenzt	Begrenzt
Vergleich einer bei verschiedenen Extrusionsbedingungen verarbeiteten PVC-Rezeptur	Begrenzt	Möglich
Geliertgradbestimmung	Ja	Nein
Genauigkeit	± 5 %	± 2 %
Direkte Korrelation zu mechanischen Eigenschaften	Nein	Ja
Bestimmung der Schweißnahteigenschaften	Ja	Nein
Kosten pro Bestimmung	Ca. 600 Euro	Ca. 200 Euro

Die DMA-Messungen bzw. die Ermittlung des maximalen Verlustfaktors haben eine hohe Genauigkeit und eine sehr gute Reproduzierbarkeit gezeigt. Durch DMA lassen sich folglich die optimalen Extrusionsparameter einfach ermitteln. Das Verfahren ist auch zur Optimierung von Extrusionswerkzeugen geeignet, da der maximale Verlustfaktor an Proben, die an unterschiedlichen Stellen eines Profils entnommen wurden, gemessen werden kann. Dadurch kann ein Werkzeug so optimiert werden, dass an verschiedenen Stellen eines Profils ein möglichst gleichmäßiger maximaler Verlustfaktor und damit gleichmäßig gute mechanische Eigenschaften vorhanden sind. Der Nachweis der DMA als Hilfsmittel zur Festlegung der optimalen Extrusionsparameter und zur Produktqualitätskontrolle in der PVC-Industrie wurde mit den erzielten Ergebnissen erbracht.

Die PVC-Struktur wurde als Funktion der Verarbeitungsbedingungen analysiert, um eine Korrelation mit dem Geliergrad, den DMA-Versuchen und den mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. Dabei wurde die Kristallinität mittels SAXS und die Topographie mittels REM und AFM ermittelt.

Für alle gemessenen Proben liegt die Kristallinität im Bereich von 3 bis 6 %, was mit anderen veröffentlichten Studien korreliert. Im Gegensatz zur Literatur, bei der mit der Erhöhung der Verarbeitungstemperatur zwischen 170 und 190 °C von einem Abfall der Kristallinität ausgegangen wird, wird in den eigenen Untersuchungen in diesem Massetemperaturbereich eine leichte Erhöhung der Kristallinität gemessen. Oberhalb von 190 °C wird (wie erwartet) eine deutlichere Steigerung der Kristallinität beobachtet. Während der Profilherstellung war daher wahrscheinlich der Effekt „Bildung der zweiten Kristallinität“ bei der Abkühlung stärker als der Abbau der primären Kristallinität im Extruder. Bei der Extrusion war die Scherung nie hoch genug, um die primäre Kristallinität deutlich zu reduzieren, so dass die Kristallinität (primäre und sekundäre zusammengezählt) über der gesamten Versuchsreihe niemals abfiel, auch nicht im niedrigen Massetemperaturbereich. Die Kristallinität scheint somit nur geringfügig von den Extrusionsbedingungen abhängig zu sein. Sie liegt in einem sehr engen Bereich, so dass sie allenfalls einen geringen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des verarbeiteten Materials hat.

Anhand von REM- und AFM-Messungen konnte die erwartete Strukturänderung als Funktion der Massetemperatur sehr anschaulich visualisiert werden. Je höher die Massetemperatur ist, desto weniger liegt eine PVC-Struktur aus Agglomeraten, sondern zunehmend aus Domänen vor. Die REM- und AFM-Aufnahmen stimmen mit den Geliergradmessungen überein. Die Koexistenz von Mikrodomänen und Primärteilchen in bei bestimmter Massetemperatur verarbeiteten Proben wurde erwartungsgemäß beobachtet. Die bisherigen Literaturangaben wurden durch diese Aufnahmen bestätigt.

Vor den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen war die O-DSC-Messmethode zur Geliergradbestimmung die einzige sinnvolle Variante zur schnellen Bewertung der mechanischen Eigenschaften von PVC. Ihre Grenzen (u. a. eine bedingte Korrelation mit den Schlag- und Zugeigenschaften) wurden in der vorliegenden Arbeit sehr deutlich aufgezeigt. Statt der bislang eingesetzten O-DSC-Analyse steht nun das DMA-Verfahren zur Analyse von PVC-Produkten zur Verfügung, das gegenüber der O-DSC-Analyse schneller,

genauer, reproduzierbarer und kostengünstiger ist. Mit der DMA wird auf effiziente Weise eine schnelle Aussage über das Niveau der mechanischen Eigenschaften verschieden hergestellter Proben aus einer gleichen PVC-Rezeptur möglich. Allerdings können gemäß den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit unterschiedliche Rezepturen hinsichtlich einer Bewertung der mechanischen Eigenschaften nicht erfolgreich miteinander verglichen werden (genau wie bei der O-DSC-Analyse).

Über die Ergebnisse dieser Arbeit hinaus sind weitere Untersuchungen sinnvoll, um den Einfluss einer Rezepturänderung (wie z. B. einer Erhöhung des Füllstoffanteils) auf DMA-Werte zu analysieren. Es sollte erforscht werden, ob dabei eine Korrelation zwischen mechanischen Eigenschaften und maximalem Verlustfaktor auch für diesen Fall besteht. Mit dieser Messmethode könnten dann auch PVC-U-Dryblends optimiert werden. Kostengünstige Bestandteile eines Compounds (wie z. B. Kalziumcarbonat) könnten somit in bestimmten Fällen in größerer Menge eingearbeitet werden, insbesondere wenn es gelingt, den maximalen Verlustfaktor über die Maschinenparameter optimal einzustellen. Es wird hierbei eine direkte Korrelation zwischen dem  $\text{CaCO}_3$ -Anteil und dem maximalen Verlustfaktor erwartet.

Ein eindeutiger Abfall des Geliergrads gleicher Proben konnte zwischen Messungen aus den Jahren 1997 und 2004 beobachtet werden. Gemäß dem Stand der Forschung ist die Gelierung ein Prozess, der irreversibel ist. Eine eventuelle zeitliche Änderung des Geliergrads sollte somit ebenfalls in weiteren Forschungsarbeiten untersucht werden, um die im Laufe der Zeit auftretende Veränderung der mechanischen Eigenschaften von PVC-Produkten noch besser verstehen zu können.

## 8 Literaturverzeichnis

- [All03] M. Allsopp, G. Vianello: „Polyvinylchloride“, Abstrakt (2003)
- [Bak77] C. Baker, W. Maddams, J. Preddy, Journal of Polymer Sciences, Polymer Physics Ed., 15, 1041 (1977)
- [Bas05] D. Baselt: „Atomic Force Microscopy“, Abstrakt der Doktorarbeit (2005)
- [Bec84] D. Becker, W. Zibell, H. Zimmermann: „Methodische Untersuchung zum thermischen Verhalten von stabilisatorhaltigen PVC“, Plaste und Kautschuk, Heft 6 (1984), Seite 205-208
- [Bec85] G. Becker, D. Braun: „Kunststoff Handbuch Polyvinylchlorid“, Hanser Verlag (1985)
- [Ber78] N. Berndtsen: „Einfluss der Verarbeitung auf Struktur und Eigenschaften von Polyvinylchloride“, Dissertation RWTH Aachen (1978)
- [Bin02] W. Binder: „Polymercharakterisierung“, [www.ias.tuwien.ac.at](http://www.ias.tuwien.ac.at) (2002)
- [Blo91] C. Bloyaert: „Schweißnahefestigkeit bei Profilen aus PVC“, Kunststoffe 81 (1991) 6, Seite 534-538
- [Bos94] A. Bos: „PVC-Rohre: Aktuelle Situation und neue Entwicklungen im Abwasser- und Sanierungsbereich“, SKZ Fachtagung (1994)
- [Bru72] A. Brunner: „X-Ray Diffraction Pattern of Polyvinyl Chloride“, Polymer Letters, Vol. 10 (1972), Seite 379-383
- [Bys88] J. Bystedt, M. Flensjö, G. Svensson: „The Effect of Shear on Fusion and Mechanical Properties of Rigid PVC Pipes“, Journal of Vinyl Technology, Juni 1988, Vol. 10 Nr. 2, Seite 100-102
- [Cal91] D. Calvert, B. Haworth: „The Use of Fracture Mechanics to Describe the Impact Strength of PVC Window Profiles“, Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, Vol. 15 Nr. 4 (1991), Seite 229-242
- [Cha97] R. Chartoff, E. Turi: „Thermoplastic Polymers, Thermal Characterisation of Polymeric Materials“, Second Edition, Academic Press, Inc., San Diego (1997)
- [Cla96] D. Clark, R. Truss: „Verification of the Microdomain Model of Crystallinity in Polyvinyl Chloride by Electron Microscopy“, Abstrakt (1995)
- [Cor99] B. Cora, B. Daumas: „Impact Strength and Morphology in PVC Window Profiles Relationship with Gelation Level“, Plastics, Rubbers and Composites, April 1999, Vol. 28 Nr. 4, Seite 165-169
- [Cov88] J. Covas, M. Gilbert, D. Marshall: „Twin Screw Extrusion of a Rigid PVC Compound Effect on Fusion and Properties“, Plastics and Rubber Processing and Applications, 9 (1988), Seite 107-116

- [Cov89] J. Covas: „Hardness Measurement as a Technique for Assessing Gelation of Rigid PVC Compounds“, *Plastics and Rubber Processing and Applications*, 9 (1989), Seite 91-97
- [Dal06] C. Dallner, G. Ehrenstein: „Thermo-mechanische Einsatzgrenzen von Kunststoffen“, *Kunststoffe* 5, Carl Hanser Verlag München (2006)
- [Daw91] P. Dawson, M. Gilbert, W. Maddams: „Comparison of X-Ray Diffraction and Thermal Analysis Methods for Assessing Order in Polyvinyl Chloride“, *Journal of Polymer Science, Part B Vol. 29* (1991), Seite 1407-1418
- [Dec94] M. Decker: „Crystallinity in Polyvinyl Chloride“, *Abstrakt* (1994)
- [Die04] B. Diego, L. David, G. Reydet, J. Lucas: „Multiscale Morphology and Thermo-mechanical History of Polyvinyl Chloride“, *Polymer International*, Mai 2004 Vol. 53 Nr. 5, Seite 515-522
- [Ebe04] W. Eberlein, M. Deuerlein: „Schweißzeit um Faktor zehn verkürzt“, *Kunststoffe*, 01 (2004), Seite 68-70
- [Ehr98] G. Ehrenstein, G. Ridel, P. Trawiel: „Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen“, ISBN 3-446-21001-6 (1998)
- [Fum06] J. Fumire: „Messung des Geliergrads bei der PVC-Rohrextrusion“, *KVR Nachrichten*, 01 (2006), Seite 26-28
- [Fis06] D. Fischer: „Real-Time Monitoring of the Components in PVC Compounds Using NIR Spectroscopy During Extrusion“, *IPF Analysis Extrusion* (2006)
- [Fra05] A. Frank, M. Knoblauch, B. Sandoz: „Technologiestudie zur Verarbeitung von PVC“, *Fraunhofer-Institut für chemische Technologie*, angefertigt für *Plastics Europe Deutschland e.V.* in Kooperation mit *AGPU* (2005)
- [Fuj03] M. Fujiyama, M. Kondou: „Effect of Gelation on the Flow Processability of PVC“, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90 (2003), Seite 1808-1824
- [Fuj04] M. Fujiyama, M. Kondou: „Effect of Degree of Polymerization on Gelation and Flow Processability of Polyvinyl Chloride“, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92 (2004), Seite 1915-1938
- [Gaf97] E. Gaffet, G. Caer: „Réseau Français de Mécanosynthèse“, *Brief RFM Nr. 28* (1997)
- [Gal97] P. Gallagher, E. Turi: „Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Thermal Characterisation of Polymeric Materials“, *Second Edition*, Academic Press Inc., San Diego (1997)
- [Gar93] D. Gardiner, G. Pepperl, J. Wisse: „Natural and Artificial Weathering of White PVC Window Profiles“, *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, Vol. 26, Nr. 2 (1997)
- [Gil83] M. Gilbert, D. Hemsley, A. Miadonye: „Assessment of Fusion in PVC Compounds“, *Plastics and Rubber Processing and Applications*, 03 (1983), Seite 343-351
- [Gil94] M. Gilbert: „Crystallinity in PVC“, *J.M.S-REV. Macromol. Chem. Phys.* C34-1 (1994), Seite 77-135

- [Gkv04] www.gkv.de: „Kunststofffenster Erwarten bis zu Sieben Prozent Plus“, K-Zeitung, Nr. 11, 7. Juni 2004
- [Gue80] S. Guerrero, A. Keller, P. Soni, P. Geil, Journal of Polymers B, Polymer Physics, 18 Seite 1533-1559 (1980)
- [Gue81] S. Guerrero, A. Keller, P. Geil, Journal of Macromolecular B, Science Physics, B20, Seite: 161-166 (1981)
- [Guy75] A. Guyot, M. Bert: „Thermal Stability of PVC, Influence of Particle Size“, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 19 (1975)
- [Haj02] P. Hajji, F. Marchand, P. Gérard, C. Gauthier: „Structure - Impact Strength Relationships of PVC Window Profiles“, PVC Konferenz in Brighton (2002), Seite 166-177
- [Hül86] T. Hülsmann: „PVC: Der zukunftsfähige Profilwerkstoff“, SKZ Fachtagung (1986)
- [Jür98] S. Jürgens: „Vergleich zwischen Geliergradmessmethoden“, PVC-Technical Service Wilhelmshaven EVC (1998)
- [Kae95] B. Kaesmacher: „The Correlation between the Gelation and Extrusion Performances and the Morphology of a PVC Virgin Powder“, Abstrakt (1995)
- [Kai05] W. Kaiser: „Kunststoffchemie für Ingenieure“, Hanser Verlag (2005)
- [Kli00] H. Klingenuß: „Optimierung der Eigenschaften von Schweißnähten an PVC-Fensterprofilen durch Variierung des Geliergrads“, SKZ Forschungsbericht FV 218 (2000)
- [Kli01] H. Klingenuß, A. Zahn: „Eigenschaften und Kosten im Gleichgewicht“, Carl Hanser Verlag, München Kunststoffe, Jahrgang 91 (2001) 4, Seite 80-83
- [Kli02] H. Klingenuß, A. Zahn: „Determining the Level of Gelation by O-DSC on PVC Window Profiles“, PVC Konferenz in Brighton (2002), Seite 116-123
- [Kra81] Betriebsanleitung von Krauss-Maffei für die Doppelschneckenextruder KMD 2-40 KK (1981)
- [Krü85] E. Krüger: „Aufbereitung von PVC“, Dissertation am Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV), RWTH Aachen (1985)
- [Krü94] O. Krüger: „Zeitabhängige Änderungen von physikalischen Eigenschaften bei PVC-P-Bahnen“, Dissertation an der Universität Braunschweig (1994)
- [Krz81] R. Krzewki, E. Collins: „Rheology of PVC Compounds. Effect of Modifying Resins on Fusion“, Journal of Vinyl Technology 3 (1981), Seite 116-119
- [Kuh02] J. Kuhn: „PVC-Stabilisatoren“, Dissertation (2002)
- [Kür92] A. Kürzinger: „Alterungsverhalten von Polyvinylchlorid“, SKZ Fachtagung (1992)
- [Lau93] U. Lautner: „Pfpfocopolymere für die PVC-Extrusion“, Dissertation (1993)
- [Lec03] M. Lechner, K. Gehrke, E. Nordmeier: „Makromolekulare Chemie“, Dritte überarbeitete und erweiterte Auflage, Birkhäuser Verlag (2003)

- [Lie05] A. Liekenbröcker: „Studienarbeit der Universität Paderborn“, KTP (2005)
- [Lyn89] L. Lyngaae-Jorgensen: „Structure and Rheological Properties of PVC Melts“, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 29, Seite 109-122 (1989)
- [Mag91] R. Magnus: „Mehrschicht-Verwitterung von PVC“, Kunststoffe 81 (1991) 12, Seite 1113-1117
- [Mar83] D. Marshall, R. Higgs, O. Obande: „The Effect of Extrusion Conditions on the Fusion, Structure and Properties of Rigid PVC“, Plastics and Rubber Processing and Applications, Vol. 3 (1983), Seite 353-358
- [Mar03] R. Marques, J. Covas: „Processing Characteristics of U-PVC Compounds“, Abstrakt (2003)
- [Men75] G. Menzel A. Polte: „Probleme der dynamisch-thermischen Stabilität von Polyvinylchlorid hart“, Kunststoffe 65, Heft 3, Seite 149-155 und 295-297 (1975)
- [Men85] G. Menges, E. Krüger: „Aufbereitung von PVC“, Kunststoffe, 75 (1985) 5, Seite 258-263
- [Men86] G. Menges, E. Krüger, K. Hawelka: „Praxisnahe Prüfung für die Produktion“, Plastverarbeiter, 36 Jahrgang 1986, Nr. 5
- [Men99] K. Menard: „Dynamical Mechanical Analysis: a Practical Introduction“, ISBN 0-8493-8688-8 (1999)
- [Mic90] W. Michaeli, G. Crolla, O. Appel, H. Rengshausen: „Neues Messprinzip zum Bestimmen des Geliergrads von PVC“, Kunststoffe 80, Heft 4, Seite 539-542 (1990)
- [Mir01] P. Mirau: „Solid-State NMR of Polymers“, Abstrakt (2001)
- [Nat56] G. Natta, P. Corradini, Journal of Polymer Sciences, 20, 251 (1956)
- [NN92] NN: „Ermittlung des Geliergrads von Hart- und HI-PVC mittels Extrusionsplastometer“, Interner Bericht von Solvay Kunststoffe GmbH (1992)
- [NN01] NN: „Vom Vinyl zur Scheckkarte“, Arbeitsgemeinschaft der schweizerischen PVC-Industrie (2001)
- [NN04] „Schnelle Messmethode für Kunststoff Prüfungen“, TMG Ausgabe 03/2004
- [NN06] „Fensterabsatz steigt um 8 Prozent“, Gesamtverband Kunststoffverarbeitende Industrie e.V. (2006)
- [Now79] Z. Nowak, E. Krzyzanski: „Hilfseinrichtung zur Prüfung von Eigenschaftsänderungen von Plasten unter dem Einfluss erhöhter Temperatur“, Plaste und Kautschuk, Heft 12 (1979), Seite 690-691
- [Oba88] O. Obande, M. Gilbert: „Effect of Formulation and Processing conditions on PVC fusion“, Plastics and Rubber Processing and Applications 10 (1988), Seite 231-238
- [Oba89] O. Obande, M. Gilbert: „Cristallinity Changes during PVC Processing“, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 37 (1989), Seite 1713-1726

- [Oeh93] F. Oehmke: „Neues Verfahren zum Bestimmen des PVC-Gelierungsgrads“, Kunststoffberater 5 (1993), Seite 38-39
- [Par82] J. Parey: „Untersuchung zum Gelierungsgradverhalten von Polyvinylchloride“, Dissertation RWTH Aachen (1982)
- [Par84] J. Parey, E. Krüger: „Geliervverhalten von Polyvinylchlorid“, Kunststoffe 74 (1984), Seite 39-42
- [Pen02] J. Peng, G. Wie, Y. Zhang: „Studies on Mechanical and Rheological Properties of PVC Modified with Elastomers and Rigid Organic Particles“, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 88 (2003), Seite 2478-2483
- [Pez72] G. Pezzin, G. Ajroldi, T. Casiraghi, C. Garbuglio: „Dynamic-Mechanical and Tensile Properties of Polyvinyl Chloride. Influence of Thermal History and Crystallinity“, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 16 (1972), Seite 1839-1849
- [Pot87] H. Potente, S. Schultheis: „Bestimmung des Gelierungsgrads von PVC mit der DSC“, Kunststoffe 77, Heft 4 (1987), Seiten 401-404
- [RAL] RAL - GZ 716/1. Kunststoff - Fenster. Abschnitt I: Kunststoff - Fensterprofile
- [Ret92] W. Retting: „Mechanik der Kunststoffe“, Carl Hanser Verlag, München (1992)
- [Sch90] R. Schmidt: „Gelierung von PVC“, SKZ Fachtagung (1990)
- [Sch01] E. Schmachtenberg, M. Wanders: „Modeling the Mechanical Behaviour of Non-Linear Viscoelastic Materials under Multidimensional State of Stress“, Deformation and Fracture Behaviour of Polymers, Springer Verlag, Heidelberg (2001)
- [Sen00] M. Senake, U. Ishiaku: „Characterisation of PVC/NBR and PVC/ENR50 binary Blends and PVC/ENR50/NBR ternary Blends by DMA and solid NMR“, European Polymer Journal (2000)
- [Sie95] L. Sieglaff: „The Morphology, Rheology, and Processing Properties of Polyvinyl Chloride“, Pure Applied Chemistry 53 (1995), Seite 509-520
- [Smi93] D. Smith, R. Jaffe: „Conformations and Order in Atactic PVC Melts from Molecular Dynamics Simulations“, Abstrakt (1993)
- [Soo93] K. Soom: „Optimisation of Gelification and Physical Properties of PVC Compounds by Balancing External Lubricants“, Abstrakt (1993)
- [Soo94] K. Soom: „Optimierung der Gelierung durch äußere Gleitmittel“, Kunststoffberater, 06/1997, Seite 16-21
- [Soo95] K. Soom: „Optimierung der Gelierung und der physikalischen Eigenschaften von PVC-Compounds durch spezielle äußere Gleitmittel“, Interner Bericht der Allied Signal Europe N.V. (1995)
- [Stu04] Stützing, C: „Konstruktiver Aufbau konischer und paralleler Doppelschneckenextruder“, VDI-Tagung, Bad Dürkheim (2004)

- [Sum81] J. Summers: „The Nature of Polyvinyl Chloride Crystallinity – The Microdomain Structure“, Journal of Vinyl Technology, Juni 1981, Vol. 3, Nr. 2, Seite 107-110
- [Ter85] B. Terselius, J. Jansson: „PVC Geliergrad und physikalische Eigenschaften“, Plastics and Rubber Processing and Applications, 5 (1985), Seite 193-201
- [Tre05] B. Treffler: „Impact of Lubricants on Processing Behaviour of U-PVC“, Plastics, Rubbers and Composites, Vol. 34, Nr. 3 (2005), Seite 143-147
- [War78] J. Warmuth: „Analyse des Verarbeitungsprozesses von schlagzähem PVC“, Dissertation an der RWTH Aachen (1978)
- [Weo96] J. Weier: „The Influence of Acrylic Impact Modifiers on the Weld Strength of Rigid PVC“, Abstrakt (1996)
- [Wie92] T. Wiegmann: „Neues Messverfahren zum Bestimmen des Geliergrads von PVC“, Rheology 12 (1992), Seite 258-263
- [Xi96] X. Xu, S. Guo, Z. Wang: „Effect of Mechanochemical Degradation on Gelation and Mechanical Properties of PVC“, PVC Gelation and Mechanical Properties (1996), Seite 2273-2281
- [Yar96] N. Yarahmadi, T. Gevert: „Effects of Repeated Extrusion on Properties and Durability of Rigid PVC“, Abstrakt (1996)
- [Yon00] Z. Yong, Z. Weng: „Effects of Physical Crosslinking on Properties of Plasticized High Molecular Weight PVC“, Journal of Zhejiang University Science, Vol. 1 Nr. 2 (2000), Seite 171-177

## 9 Lebenslauf

### Persönliche Daten

*Name:* Benjamin Baudrit  
*Anschrift:* Frankfurter Strasse 15  
97082 Würzburg  
*Kontakt:* ☎ 0931 / 3568225  
☎ 0176 / 24087113  
✉ Benjamin.Baudrit@yahoo.fr  
*Geburtsdatum:* 04. Februar 1980  
*Geburtsort:* Nantes (Frankreich)  
*Familienstand:* Ledig

### Schulbildung

*1986-1991* Grundschule „Joli Mai“ in Nantes (Frankreich)  
*1991-1995* Gymnasium „Louis Jouvét“ in Lyon (Frankreich)  
*1995-1998* Gymnasium „Gimond“ in Aubenas (Frankreich)  
*Juni 1998* Abschluss: „Wissenschaftliches Abitur“ mit Spezialisierung  
in Physik und Chemie

### Berufliche Ausbildung

*1998-2000* Chemiestudium mit Spezialisierung in Materialwissenschaften an  
der Universität Joseph Fourier in Grenoble (Frankreich)  
*Juli 2000* Abschluss: „Diplôme Universitaire et Technologique“  
*2000-2001* Bachelorstudium „Engineering in Polymer Science and Technology“  
an der Coventry University (England)  
*Juni 2001* Abschluss: „Bachelor Degree Upper Second Class with Honours“  
*2001-2003* Masterstudium „Applied Chemistry“ mit Schwerpunkt in Polymer-  
wissenschaft an der Fachhochschule Münster (Deutschland)  
*April - Nov. 2003* Masterarbeit: „In-situ Determination of the Rheological Properties of  
Polyurethane Rigid Foams“ bei der Elastogran GmbH (BASF AG  
Gruppe), Lemförde (Deutschland)  
*Dezember 2003* Abschluss: „Master of Applied Sciences“

- Feb. 2004 - März 2007* Doktorand in der Forschung und Entwicklung im Süddeutschen Kunststoff-Zentrum (SKZ), Würzburg (Deutschland)  
Thema der Doktorarbeit: „Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von PVC-U-Profilen mittels DMA“
- Seit September 2006* Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Kunststoffforschung und -entwicklung im Bereich „Schweißen von Thermoplasten“ bei der SKZ-KFE gGmbH, Würzburg (Deutschland)

### **Patente / Veröffentlichungen**

- Verfahren zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von PVC-Material (Patentnummer 10 2007 009 680.3)
- Inspection of plastic weld joints with terahertz imaging (Abstract SPIE Munich 2007, Optical Measurements Systems for Industrial Inspection)

### **Projektarbeiten während des Studiums**

- 2000-2001* *Effekte von Mischungen aus PP und HDPE*  
Einmonatiges Projekt am Burton College (England)
- 2001-2002* *Reduktion des Schwunds einer SMC*  
Zweimonatiges Projekt an der FH Münster (Deutschland)

### **Sprachkenntnisse**

- Französisch (Muttersprache)  
Deutsch (fließend in Wort und Schrift)  
Englisch (fließend in Wort und Schrift)

### **Polymerspezifische Kenntnisse**

- Schweißen von Thermoplasten (Verfahren: HS, WE etc.)  
Schweißen von Kunststoffrohren und Fensterprofilen aus PVC-U  
Thermoplastverarbeitung (Compoundieren, Extrusion, Spritzgießen)  
WPC-Verarbeitung (Compoundieren, Extrusion, Schweißen)  
Gutachten und Schadensanalyse von Kunststoffen  
Polymeranalytik (z. B.: DMA, DSC, MFR, IR)  
PVC-Geliegradbestimmung mittels O-DSC  
Rheologisches und dynamisches Verhalten von Kunststoffen  
Polyurethanschaum-Herstellung

### **Freizeitbeschäftigungen**

- Sport (Fußball, Handball und Squash)  
Lesen, Wandern

## Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Diejenigen Stellen, die dem Wort oder dem Sinn nach anderen Arbeiten entnommen wurden, sind in jedem Fall unter genauer Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht.

Ein früherer Promotionsversuch hat nicht stattgefunden.

Würzburg, den 02.08.2007



(Benjamin Baudrit)