

# **Lösemittelfreie Herstellung von porösen polymeren Membranen durch Schaumextrusion**

## **Dissertation**

Zur Erlangung des Doktorgrades  
am Fachbereich Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Quan Huang**

aus Wuhu, VR. China

Hamburg 2000

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juli 1997 bis Mai 2000 während meiner Tätigkeit als Doktorand am Institut für Chemie des GKSS Forschungszentrums in Geesthacht in Zusammenarbeit mit dem Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg.

1. Gutachter: Prof. Dr. D. Paul  
Institut für Chemie  
GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH

2. Gutachter: Prof. Dr. H.-U. Moritz  
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie  
Universität Hamburg

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 10. Nov. 2000

## **Publikationen:**

Teile dieser Arbeit wurden folgendermaßen veröffentlicht:

### **Patente**

1. **Q. Huang**, D. Paul, B. Seibig, "Verfahren zur Herstellung von Schäumen aus Polymeren oder Polymergemischen sowie daraus herstellbarer Formkörper", DE-OS 198 50 340 A1 (2000).
2. **Q. Huang**, D. Paul, B. Seibig, " Method for producing foams made of polymers or polymer mixtures and molded articles made from said foams ", WO 00/26006 (2000).

### **Artikel**

1. **Q. Huang**, B. Seibig, D. Paul, "Polycarbonate Hollow Fiber from Melt Extrusion", Journal of Membrane Science, Vol. 161 (1999), 287-291.
2. **Q. Huang**, B. Seibig, D. Paul, "Melt Extruded Open-Cell Microcellular Foams for Membrane Separation: Processing and Cell Morphology Relationship", Journal of Cellular Plastics, Vol. 36 (2) (2000), 112-125.
3. B. Seibig, **Q. Huang**, D. Paul, "Design of A Novel Extrusion System for Manufacturing Microcellular Polymer", Cellular Polymers, Vol. 19 (2) (2000), 93-102.

### **Vorträge**

1. **Q. Huang**, B. Seibig, D. Paul, "Melt Extruded Open-Cell Microcellular Foams for Membrane Separation: Processing and Cell Morphology Relationship", 57th Annual Technical Conference, 1999, New York, ANTEC'99 Conference Proceedings, Vol. 2, 2095-2099.
2. B. Seibig, **Q. Huang**, D. Paul, "Design of A Novel Extrusion System for Manufacturing Microcellular Polymer", 57th Annual Technical Conference, 1999, New York, ANTEC'99 Conference Proceedings, Vol. 2, 2090-2094.

### **Poster**

1. **Q. Huang**, B. Seibig, D. Paul, "Solvent-free Formation of Porous Hollow Fiber Membranes with Carbon Dioxide as Blowing Agent", The 1999 International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM'99), Toronto, ICOM'99 Conference Abstracts, 119.



# **Lösemittelfreie Herstellung von porösen polymeren Membranen durch Schaumextrusion**

## **Kurzfassung**

In der vorliegenden Arbeit wird die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur kontinuierlichen Herstellung poröser polymerer Hohlfadenmembranen durch Schaumextrusion aus der thermoplastischen Schmelze beschrieben. Im Gegensatz zum traditionellen Naßspinnverfahren sind bei diesem neuen Verfahren keine organischen Lösemittel erforderlich. Zur Bildung der Porenstruktur wurde das Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) in überkritischem Zustand als inertes Treibmittel eingesetzt. Teure und aufwendige Nachbehandlungsschritte zur Produktreinigung werden somit vermieden. Der Extrusionsprozess wurde am Beispiel des amorphen Polycarbonats (PC) als Modellfall optimiert. Der Einfluss unterschiedlicher Prozessparameter auf die Schaummorphologie und auf die Porengröße sowie auf die Porendichte der Wand der Hohlfadenmembran wurde systematisch untersucht. Polycarbonat-Hohlfäden mit Porengrößen kleiner als 10 µm und einer homogenen Porengrößenverteilung wurden hergestellt. Die Erzeugung einer offen- oder geschlossenporigen Schaummorphologie war kontrollierbar. Die offenporigen Hohlfäden zeigten charakteristische raue Oberflächen und sind als Membranen in der Mikrofiltration anwendbar. Als Vergleich zum Polycarbonat wurden Hohlfäden aus dem amorphen Polyethersulfon (PES) und dem teilkristallinen Polyethylen (LDPE) durch Schaumextrusion erzeugt. Die Prozessabläufe der untersuchten Polymere und die Porenmorphologien wurden verglichen.

## **Solvent-free Formation of Porous Polymeric Membranes by Foam Extrusion**

### **Abstract**

This work presents the development of a new technique for the continuous manufacture of porous polymeric hollow fiber membranes by foam extrusion from the thermoplastic melt. In opposition to the traditional wet spinning technique, this new method does not require any organic solvents. For the formation of the pore structure, carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) was used in its supercritical state as an inert blowing agent. Thus, expensive after-treatments for cleaning the products can be avoided. The extrusion process was optimized with the amorphous polycarbonate (PC) as a model. The influence of various process parameters on the foam morphology and on the pore size as well as the pore density in the wall of the hollow fiber membranes was systematically investigated. Polycarbonate hollow fibers with pore diameters smaller than 10 µm and a homogeneous pore size distribution were produced. The generation of an open- or closed-cell structure could be adjusted by the process parameters. The open-cell hollow fibers showed characteristic rough surfaces and can be applied as microfiltration membranes. In comparison with the polycarbonate, hollow fibers were manufactured by foam extrusion from the amorphous polyethersulfone (PES) and the semi-crystalline polyethylene (LDPE). The process operations of the investigated polymers and the pore morphologies were discussed.





3.3	Charakterisierung der Porenstruktur der Membranen	42
3.3.1	Untersuchung der Schaummorphologie und der Porengröße	42
3.3.2	Bestimmung der Dichte und der Porosität	43
3.3.3	Bestimmung der Porendichte (Keimbildungsdichte)	43
3.3.4	Bestimmung der Gas- und Wasserpermeabilitäten	44
3.3.5	Bestimmung der größten durchgehenden Poren	46
3.4	Untersuchung der Materialeigenschaften der Membranen	47
3.4.1	Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften	47
3.4.1.1	Bestimmung der Zugfestigkeit	47
3.4.1.2	Berst- und Implosionsdruck	49
3.4.2	Untersuchung der Oberflächenrauigkeit	50
3.4.3	Kontaktwinkelmessungen	52
<b>4.</b>	<b>Konzeption der Extrusionsanlage</b>	<b>55</b>
4.1	Aufbau des Extruders und Prozessbeschreibung	55
4.2	Schneckenkonstruktion	58
4.3	Erfassung der Messparameter	59
4.4	Gasinjektionstechnik	60
4.5	Aufbau der Zahnradpumpe	62
4.6	Aufbau des Extruderkopfes und der Düse	63
<b>5.</b>	<b>Entwicklung eines Extrusionsprozesses am Beispiel der Herstellung von Polycarbonat-Hohlfäden</b>	<b>65</b>
5.1	Aufbau und Anpassung des Extrusionsprozesses	65
5.1.1	Kontrolle des Gleichgewichtes	65
5.1.2	Erweichungseffekt des CO <sub>2</sub> auf das Polymer	66
5.1.3	Entwicklung entsprechender Temperatur- und Druckprofile	69
5.2	Berechnung der Löslichkeit von CO <sub>2</sub> in Polycarbonat mit Hilfe des SAFT-Modells	72
5.3	Einflüsse der Prozessparameter auf die Schaummorphologie	78
5.2.1	Einfluss der Temperatur der Polymerschmelze	78

5.2.2 Einfluss der Treibmittelmenge	82
5.2.3 Einfluss der Temperatur der Düse und der Polymerschmelze	85
5.2.4 Einfluss der Abzugsgeschwindigkeit	88
<b>6 Extrusionsprozess mit Polyethersulfon (PES)</b>	<b>93</b>
6.1 Prozessführung mit Polyethersulfon als Membranenmaterial	93
6.2 Offenporige Polyethersulfon-Hohlfäden und deren Eigenschaften	99
6.2.1 Erscheinungsbild	99
6.2.2 Prüfung der offenen Porenstruktur	100
6.2.3 Oberflächenmodifizierung	102
6.2.4 Vergleich mit entsprechenden Membranen des Naßspinnverfahrens	103
<b>7. Extrusionsprozess mit Polyethylen niedriger Dichte (LDPE)</b>	<b>107</b>
7.1 Prozessführung mit LDPE	107
7.2 Gegenüberstellung der Polyethersulfon-, Polycarbonat- und LDPE-Extrusionsprozesse	111
<b>8. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>113</b>
<b>9. Literaturverzeichnis</b>	<b>117</b>
<b>Liste der Abkürzungen und Formelzeichen</b>	<b>125</b>



# 1. Einleitung

## 1.1 Allgemeine Einleitung

Zahlreiche Trennverfahren, wie Rektifikation, Kristallisation oder Extraktion, gehören zu den Grundoperationen der chemischen Verfahrenstechnik. Sich ständig erhöhende Anforderungen an diese Trennprozesse, z. B. Minimierung des Energieaufwandes, Produktschonung und Umweltfreundlichkeit, führten zu ständigen Verbesserungen, aber auch zur Suche nach alternativen Verfahren. Damit begann auch der stetige Aufstieg der Membrantrenntechnik zur Behandlung von Flüssigkeiten und Gasen [1].

Membranen können nach der Art des Materials, aus dem sie hergestellt werden, nach ihrer Morphologie, ihrer Geometrie, ihrer Anwendung und der Art des Transportmechanismus der zu trennenden Komponenten unterschieden werden [2]. So werden Membranen nach ihrer Herkunft in biologische und synthetische Membranen unterteilt, wobei die synthetischen Membranen aus organischen (Polymeren) oder anorganischen Materialien (z. B. Keramik, Glas, Metall) hergestellt werden können. Nach der Geometrie können Polymermembranen als Flach- oder Hohlmembranen hergestellt werden.

Die Unterscheidung der Membranen hinsichtlich der Morphologie und der Struktur ist eng mit dem Trennmechanismus (Transport der Stoffe durch die Membran) und der daraus folgenden Anwendung verbunden [3]. Bei den porenfreien (dichten) Membranen erfolgt die Trennung der einzelnen Stoffe aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeiten und Diffusionsgeschwindigkeiten beim Transport durch die Membran. Dagegen erfolgt der Stofftransport in Porenmembranen ausschließlich durch die Poren, wobei eine Trennwirkung im wesentlichen auf die Größenunterschiede zwischen Teilchen und Poren (Siebmechanismus) zurückzuführen ist. Die Effektivität der Trennung wird durch die Strukturparameter der Membran, wie z. B. die Porengröße, die Porosität, die Porengrößenverteilung und die Porengeometrie entscheidend beeinflusst.

Membrantrennprozesse mit porösen Membranen können nach der Größe der Poren der einzusetzenden Membranen in Mikro- (Porengröße 0,1 – 10  $\mu\text{m}$ ), Ultrafiltration (Porengröße 0,002 – 0,1  $\mu\text{m}$ ) und Nanofiltration (Porengröße  $< 0,002 \mu\text{m}$ ) eingeteilt werden [2]. Als wichtige industrielle Anwendungen in diesen Bereichen sollen an dieser Stelle z. B. die Kalt-Sterilisierung in der Lebensmittel- und Pharmazeutischen Industrie, der Eintrag von Gasen in Flüssigkeiten bei der Fermentation, die Abwasserreinigung sowie die Trennung von Enzymen und Antibiotika in der pharmazeutischen Industrie genannt werden [3].

Die meisten kommerziell erhältlichen porösen Membranen werden nach dem Phaseninversionsverfahren unter Verwendung von organischen Lösemitteln hergestellt [4-5]. Bei diesem Vorgang wird ein Polymer aus einer Lösung in die feste Phase überführt. Die Porenstruktur wird durch den Übergang aus einem Einphasen-Flüssig-Zustand in einen Zweiphasen-Flüssig-Zustand (Flüssig-Flüssig-Entmischung) initiiert. Dabei zerfällt die Lösung in eine polymerreiche flüssige Phase, aus der dann die Polymermatrix gebildet wird, und in eine polymerarme flüssige Phase, aus der die Hohlräume entstehen. Statt binärer Systeme können auch ternäre Systeme für den Phaseninversionsprozess eingesetzt werden. Dabei wird eine binodale Entmischung durch die Zugabe eines Nichtlösemittels bzw. Fällmittels erreicht. Durch Variation der Zusammensetzung der Gießlösung sowie der Fällungsbedingungen kann die Morphologie der entstehenden Membranen von porös bis dicht eingestellt werden. Phaseninversionsmembranen können aus einer Reihe von Polymeren hergestellt werden. Das Polymer muss als einzige Bedingung in einem Lösemittel oder einer Lösemittelmischung löslich sein. Das unbedingte Vorhandensein eines Lösemittels, welches in entscheidender Weise auch die Struktur und damit die Transporteigenschaften einer Membran beeinflusst, stellt zugleich auch einen Nachteil des Phaseninversionsverfahrens dar. Zum einen muss das Lösemittel in der Regel direkt nach der Membranbildung entfernt werden, was aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen dem Polymer und dem Lösemittel mit einem sehr hohen technischen Aufwand, wie z. B. mit mehreren Wasch- und Trocknungsschritten, verbunden ist. Zum anderen müssen bei diesem Verfahren Lösungen mit sehr hohen Gewichtsanteilen an Lösemitteln (von über 70 %) verwendet werden, um eine ausreichende Viskosität der Lösungen für die Verformung zu erreichen. Diese großen Mengen an organischen Lösemitteln können zum Teil in die Atmosphäre gelangen und die Umwelt belasten.

Bisher sind nur wenige lösemittelfreie Methoden zur Herstellung von porösen Polymermembranen bekannt. Ein Verfahren ist z. B. das Extrusion-Auswaschungsverfahren [6-9]. Bei einem dieser Prozesse wird ein homogenes Gemisch aus Polypropylen und *N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-hexadecylamin* aus der Schmelze in ein Bad extrudiert. Das Bad, welches dieses Amin enthält, besitzt eine Temperatur unter der Entmischungstemperatur, was die gebildete Membrangeometrie verfestigt. Das Amin wird anschließend mit Aceton herausgewaschen, wobei gleichzeitig die eigentliche Porenbildung erfolgt [7]. Darüber hinaus ist ein Verfahren zur Herstellung von porösen Membranen bekannt, bei dem poröse Strukturen durch Extrusion und anschließendes biaxiales Verstrecken von teilkristallinen Polymerfilmen oder Hohlfäden erzeugt werden [10-14]. Nach diesem Verfahren konnte z. B. thermoplastisches teilkristallines Polyethylen extrudiert werden, wobei durch anschließendes Tempern unterhalb der Schmelztemperatur des Polymers ein Kristallisationsgrad von 25 – 50 % erreicht wurde. Die Porenbildung erfolgte dabei zunächst durch eine Kaltverstreckung unterhalb der Schmelztemperatur und anschließender Verstreckung oberhalb dieser Temperatur [10].

Die Nachteile des Phaseninversions- (lösemittelhaltig) und Extrusion-Auswaschungs- bzw. Extrusion-Verstreckungsverfahrens (lösemittelfrei) liegen in den erforderlichen aufwendigen thermischen und mechanischen Nachbehandlungsschritten, die mit langen Herstellungszeiten, mit hohen Kosten und hohem Energieaufwand verbunden sind.

Eine Verbesserung dieser Situation könnte durch die Übertragung eines bekannten Extrusionsprozesses zur Herstellung von Schaumstoffen aus der thermoplastischen Schmelze aus der Kunststoffindustrie auf die Herstellung von porösen Polymermembranen erreicht werden [15,16]. Die durch Extrusion direkt gebildeten Schäume werden dabei mit Hilfe physikalischer oder chemischer Treibmittel hergestellt [17]. Solche Schaumstoffe werden bereits seit vielen Jahren produziert und haben auch breite Anwendung im alltäglichen Leben gefunden, wie z. B. als Verpackungsmaterialien, Wärmeisolierungsmaterialien, Stoßdämpfungsmaterialien oder als Formteile mit geringem Rohstoffeinsatz [18]. Nach diesem Verfahren können bisher allerdings nur polymere Schaumstoffe erzeugt werden, die über Poren mit uneinheitlichen Größen im Bereich von mehreren 100 µm ver-

fügen. Aufgrund der großen Porengröße und ihrer Uneinheitlichkeit sind solche Polymerschäume für die Anwendung als Membranen nicht geeignet.

## **1.2 Ziel der Arbeit**

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines neuen Verfahrens zur kontinuierlichen Herstellung poröser polymerer Hohlfadenmembranen durch Schaumextrusion aus der thermoplastischen Schmelze, bei welchem keine organischen Lösemittel erforderlich sind. Die herzustellenden geschäumten Hohlfadenmembranen sollen in der Wand Poren mit einem Durchmesser von weniger als 10  $\mu\text{m}$  aufweisen und neben einer homogenen Porengrößenverteilung und hoher Porosität, offenporig sein.

Dazu war eine Technologie für einen Prozess auszuarbeiten, in dem zunächst ein Polymer in einem Extruder geschmolzen und Kohlendioxid als inertes Treibgas unter hohem Druck (ca. 150 bar) in die Polymerschmelze geleitet und in ihr gelöst wird. Anschließend wird die Polymerschmelze beim Austritt aus dem Extruder auf Normaldruck entspannt, um eine Übersättigung des gelösten Gases in der Schmelze zu erreichen. Das Gas desorbiert und bildet dabei eine Schaumstruktur, die sich während des Abkühlens der Mischung auf Raumtemperatur verfestigt. Dadurch entfallen teure und aufwendige Nachbehandlungsschritte zur Produktreinigung und Kosten für die Abwasserbehandlung und Entsorgung nicht wiederverwertbarer Stoffe.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte erstmalig eine Extrusionsmethode zur Erzeugung von Schäumen mit Porengrößen von weniger als 10  $\mu\text{m}$  entwickelt werden. Damit würde die Dimension der Poren dieser Schäume wesentlich unter der Größenordnung von Schäumen liegen, die nach den bisher bekannten Verfahren hergestellt wurden. Des Weiteren waren Wege zur Bildung offenporiger Schaumstrukturen während des Extrusionsprozesses aufzuzeigen. Außerdem sollte auf einer Extrusionsanlage die Zusammensetzung der Bauelemente an diese Aufgaben angepasst und die Prozessführung am Beispiel des amorphen Polycarbonats systematisch erforscht werden. Um die optimalen Bedingungen für die Prozessführung zu finden, waren Untersuchungen zur Beeinflussung der Morphologie der

Schaumstruktur durch Variation der Prozessparameter, wie z. B. der Temperatur der Polymer-schmelze, des Druckes und der Treibmittelkonzentration, vorzunehmen. Des weiteren war für die Optimierung der Prozessführung die Ermittlung der Phasendiagramme des Polycarbonat-CO<sub>2</sub>-Systems mit Hilfe thermodynamischer Modelle Gegenstand der Arbeit. Aus diesen Diagrammen ließen sich Rückschlüsse auf Daten zu Polycarbonat-CO<sub>2</sub>-Gleichgewichten bei hohen Temperaturen und Drücken, die auf experimentellem Wege nur begrenzt zugänglich sind, ziehen.

Aufbauend auf den gewonnenen Kenntnissen zur Extrusion von Polycarbonat als Modellfall sollten ebenfalls Hohlfäden aus dem amorphen Polyethersulfon (PES) sowie aus dem teilkristallinen Polyethylen niedriger Dichte (LDPE - Low Density Polyethylene) mit Hilfe des Extrusionsprozesses hergestellt werden. In Hinblick auf das Verhalten während des Schäumungsprozesses und auf die Porenmorphologie der erhaltenen Schäume sollte das teilkristalline LDPE mit den amorphen Polymeren Polycarbonat und Polyethersulfon verglichen und optimale Verfahrensparameter für die Schmelzeextrusion von Hohlfadenmembranen ermittelt werden.

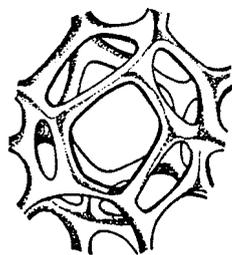
Die erzeugten Membranen unterschiedlicher Morphologien und Dimensionen waren hinsichtlich ihrer Morphologie sowie Trenneigenschaften zu charakterisieren. Die abschließende Diskussion soll den angestrebten Beitrag zu einem neuartigen Verfahren der Membranherstellung kritisch beleuchten und gegebenenfalls Ableitungen zur Prozessentwicklung treffen.



## 2. Polymerschäume und Schäumungsprozesse

Polymerschäume werden aus einer großen Zahl von Polymeren hergestellt. Der erste Vertreter dieser Stoffklasse war das Schaumgummi, das zwischen 1910 und 1920 in die Praxis eingeführt wurde [19]. Schaumstoffe sind Zweiphasensysteme aus thermoplastischen, duroplastischen oder elastomeren Polymeren und Gasen, die in Form von zahlreichen Blasen zellenförmig in der Polymermatrix verteilt sind [19]. Das bedeutet, dass Polymerschäume eine Vielzahl von Hohlräumen besitzen und in unterschiedlichen Modifikationen auftreten. Sie werden in dreidimensionaler Form als poröse Werkstoffe, in zweidimensionaler als Folien oder eindimensional als Fasern verwendet. Sie können entsprechend ihrer Härte, Dichte oder Porenstruktur unterteilt werden [20]:

- Das Porengerüst ist verantwortlich für die mechanische Festigkeit der Schäume. Bei harten Schäumen aus amorphen Polymeren liegt die Glasstemperatur weit oberhalb, bei weichen Schäumen tief unterhalb der Raumtemperatur.
- Dichte Schäume weisen spezifische Gewichte von  $0,4 - 0,6 \text{ g/cm}^3$  auf, leichte Schäume von  $0,01 - 0,10 \text{ g/cm}^3$ . Bei einem spezifischen Gewichte von  $0,01 \text{ g/cm}^3$  beträgt der Hohlraumanteil schon ca. 99 %.
- Die Porenstruktur kann offenporig, geschlossenporig oder gemischt sein. Bei offenporigen Schäumen sind alle Poren miteinander verbunden. Bei geschlossenporigen Schäumen ist dagegen jede Pore von einer Polymerwand umhüllt und somit von den anderen Poren abgekapselt (Abbildung 1).



*offenporig*



*geschlossenporig*

**Abb. 1:** Schematische Darstellung von Porenstrukturen [21].

Die unterschiedliche Porenstruktur ist entscheidend für die Eigenschaften der Polymerschäume. Offenporige Polymerschäume haben eine höhere Permeabilität für Gase und Dämpfe, eine höhere Absorptionskapazität für Wasser und Feuchtigkeit als geschlossenenporige Polymerschäume und verfügen über eine hervorragende Fähigkeit zur Schalldämpfung. In geschlossenenporigen Schäumen enthalten die Poren ein Gemisch aus Treibgas und später eindiffundierender atmosphärischer Luft. Das Verhältnis des Resttreibgases zu atmosphärischer Luft ist abhängig vom Diffusionsverhalten des Treibmittels, der Porenwanddicke und dem Alter der Schäume. Werkstoffe aus geschlossenenporigen Schäumen werden z. B. zur Wärmeisolation eingesetzt.

## 2.1 Überblick über heutige Schäumungsprozesse

Es gibt verschiedene Schaumstoffe in unterschiedlichsten Zusammensetzungen. Entsprechend vielseitig sind auch die Schäumungsprozesse. Schaumstoffe können bei der Synthese von Polymeren entstehen, wenn dabei gasförmige Bestandteile abgespalten werden, wie z. B. Polyurethan-Schäume. Man kann auch von fertigen Polymeren ausgehen, die auf verschiedene Weise mit Treibmitteln versetzt und nachträglich verschäumt werden, wie z. B. thermoplastischen Schäume [19]. Man kann dazu entweder das Treibmittel dem geschmolzenen Polymer unter Druck zumischen und es dann unter Abkühlung entspannen, oder man kann das feste Polymer bei tiefen Temperaturen mit dem Treibmittel imprägnieren und die Masse danach durch Temperaturerhöhung aufschäumen. Es ist auch möglich, Gase direkt in ein fluides Polymer – meist Latizes – einzuschlagen und den gewonnenen sahnigen Schaum zu stabilisieren. Polymere, die sich nicht schmelzen lassen, kann man durch Sinterprozesse oder durch Extraktion einer löslichen, fein verteilten zweiten Phase in Schaumstoffe überführen.

Die bekannteste Gruppe der Schaumstoffe sind die Polyurethan-Schäume (PUR) [22,23]. Bei Polyurethan-Schäumen entsteht die Schaumstruktur während der Vernetzungsreaktion von Polyol- und Polyisocyanat-Komponenten. Das Verschäumen der Polyurethane unterliegt dabei einem der im folgenden genannten Mechanismen [24]. Der erste Mechanismus ist die Reaktion von Isocyanat mit Wasser, wobei  $\text{CO}_2$  gebildet wird, welches als Treibgas fungiert. Diese Methode wird bevorzugt bei

der Herstellung von Weichschaumstoffen angewendet. Die PUR-Weichschäume verfügen überwiegend über offene Porenstrukturen und werden hauptsächlich als Polster, Matratzen, Kissen, Turn- und Sprungmatten usw. eingesetzt. Der zweite Mechanismus wird durch das Verdampfen des Treibmittels ausgelöst. Durch den Zusatz niedrigsiedender Flüssigkeiten (z. B. Pentan) wird das exotherm reagierende Zwei-Komponenten-Gemisch durch das Verdampfen des Treibmittels aufgeschäumt. Diese Methode wird bevorzugt bei der Herstellung von PUR-Hartschaumstoffen genutzt. PUR-Hartschäume sind geschlossenzellige, harte Schaumkunststoffe, die sich vor allem durch ihr besonders gutes Wärmedämmungsvermögen auszeichnen. PUR-Hartschäume werden hauptsächlich im Baugewebe und für die Isolation von Kühlschränken, Boilern, Wasserspeichern usw. eingesetzt.

Eine weitere Gruppe der Schaumstoffe sind sogenannte Partikelschäume [25], wie PS-E (expandierbares Polystyrol), PP-E (expandierbares Polypropylen). Die Herstellung erfolgt in zwei Schritten. Die expandierbaren Schaumpartikel werden unter Zugabe von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen (z. B. Pentan) durch Suspensionspolymerisation hergestellt und mit Hilfe von Wasserdampf bei einer Temperatur von 80 bis 110 °C vorgeschäumt. In einem zweiten Verarbeitungsprozess werden die Partikel in eine Gießform mit gasdurchlässiger Wandung gefüllt und mit heißem Wasserdampf bei 110 bis 120 °C erhitzt. Dabei erhöht sich der Dampfdruck des Resttreibmittels, so dass die Schaumpartikel weiter expandieren und zu Packteilen, Platten und Blöcken verformt werden können [26]. Diese Schäume sind geschlossenporig.

Gegenstand dieser Arbeit sind die sogenannten thermoplastischen Schäume. Bei diesen Schäumen werden physikalische oder chemische Treibmittel einer thermisch erweichten Kunststoffmasse zugeführt und mit dieser homogen vermischt. Bei der anschließenden Entspannung des Gemisches auf Normaldruck tritt eine durch das Treibmittel hervorgerufene Aufschäumung des Kunststoffes ein. Die thermoplastischen Schäume werden bereits seit vielen Jahren hergestellt und haben breite Anwendungen im alltäglichen Leben gefunden [15,16], wie z. B. als Verpackungsmaterialien mit guter Wärmedämmung und Stoßdämpfung bzw. als Formteile mit geringem Rohstoffeinsatz. Nahezu alle Thermoplaste können nach den genannten Verfahren zu Schaumstoffen verarbeitet werden. Die so hergestellten Schäume haben Porengrößen im Bereich von mehreren 100 µm bis mehreren Millimetern [27].

In den vergangenen Jahren haben die neuen sogenannten mikrozellulären Schäume den thermoplastischen Schäumen Impulse zur weiteren Entwicklung gegeben. Ein Grund dafür sind die exzellenten mechanischen Eigenschaften der mikrozellulären Schäume [28,30]. Der Begriff "microcellular foam" wurde erstmals von Prof. N. P. Suh (MIT, USA) 1979 eingeführt und kennzeichnet Schäume mit Porengrößen unterhalb von 30  $\mu\text{m}$  [31]. Seit dieser Zeit wurden viele Arbeiten über das Thema mikrozelluläre Schäume veröffentlicht. Es handelt sich dabei in den meisten Fällen um diskontinuierliche Verfahren zur Herstellung von mikrozellulären Schäumen [32-37].

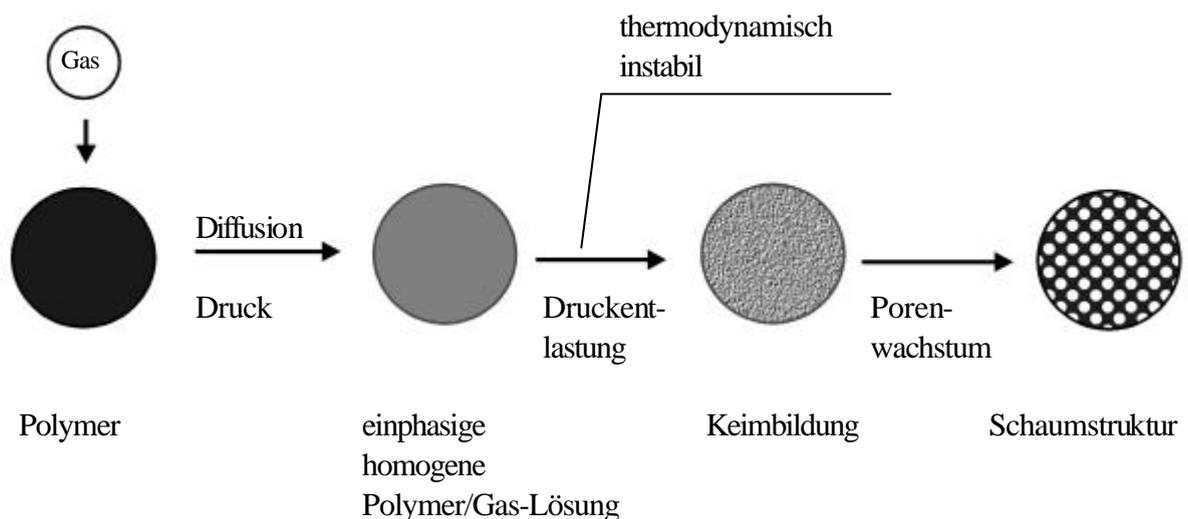
Im Gegensatz dazu gibt es nur wenige Arbeiten, die sich mit kontinuierlichen Extrusionsverfahren zur Erzeugung von mikrozellulären Schäumen beschäftigen [38-40]. Diese Arbeiten konzentrieren sich dabei ausschließlich auf die Herstellung von mikrozellulären Schäumen mit einer geschlossenporigen Struktur und im Vordergrund steht immer das Interesse der Material- und Kostenreduzierung. Dies ist besonders für die Anwendung in der Luftfahrt- und in der Automobilindustrie interessant. Schäume mit derartigen geschlossenen Poren sind nicht als Mikrofiltrations- oder Ultrafiltrationsmembranen zur Trennung von Stoffen geeignet, da sie dafür Porengrößen von 10  $\mu\text{m}$  nicht überschreiten dürfen und eine homogene Porenverteilung und eine große Anzahl von Poren erforderlich sind. Zudem muss eine offenporige, miteinander verbundene Porenstruktur vorliegen, um den schnellen Transport von Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten durch die miteinander verbundenen Poren zu ermöglichen.

Die folgende Arbeit beschäftigt sich mit der kontinuierlichen Herstellung von thermoplastischen Schaumstoffen mit mikrozellulären Poren. Insbesondere wird angestrebt, mikrozelluläre Schäume mit offenporigen Strukturen für die Anwendung als poröse Polymermembranen herzustellen. Im folgenden Kapitel wird der Mechanismus der Herstellung von Schäumen aus der thermoplastischen Schmelze beschrieben. Die besonderen Methoden zur Erzeugung von mikrozellulären Schäumen werden ebenfalls im folgenden diskutiert.

## 2.2 Der thermoplastische Schaumextrusionsprozess

Der thermoplastische Schäumungsprozess erfordert neben der gezielten Anlagenkonzeption auch einen geordneten Ablauf des Prozesses. Die wichtigsten Schritte bei diesem kontinuierlichen Prozess zur Erzeugung von thermoplastischen Schäumen sind

- (1) Plastifizierung des Polymers,
- (2) Einmischen des Treibgases,
- (3) Bildung einer Polymer-Gas-Lösung,
- (4) blaseninduzierende Keimbildung,
- (5) Blasenwachstum und die Schaumstabilisierung.



**Abb. 2:** Schematische Darstellung der Morphologieänderung des Polymer-Gas-Systems beim Durchlaufen des thermoplastischen Schäumungsprozesses [38].

Die Abbildung 2 zeigt die Morphologieänderung des Polymer/Gas-Systems beim Durchlaufen dieses Prozesses. Vor der Zugabe des Polymers ist ein Extruder ein offenes System, welches eine offene Einzugsöffnung und einen offenen Düsenausgang hat. Das Polymergranulat sollte möglichst schnell plastifiziert werden, um Gasverluste durch die Trichteröffnung zu vermeiden. In der plastifizierten Polymermasse muss das Treibgas in die Schmelze eingemischt und gelöst werden. Wenn die Poly-

merschmelze mit dem gelösten Treibgas in die Nähe des Düsenausganges gelangt, bilden sich aufgrund der Druckentlastung aus der nunmehr übersättigten Lösung des Treibmittels im Polymer viele kleine Blasen und eine Keimbildung (Nuklierung), die den Ausgangspunkt für wachsende Blasen bildet, wird initiiert. Nachfolgend wachsen die Blasen so lange, bis sich der mechanische Gleichgewichtszustand zwischen dem Gasdruck und der Oberflächenspannung eingestellt hat. Nun muss eine Fixierung des Schaumes erfolgen, damit die Blasen bzw. später Poren nicht kollabieren. Die Schaumstruktur sollte während einer kurzen Erstarrungszeit und in einem engen Temperaturbereich fixiert werden, wobei die einzelnen Poren nicht mehr deformiert werden dürfen.

### **2.2.1 Maschinelle Ausstattung**

Zur kontinuierlichen Herstellung von thermoplastischen Schäumen können Einschnecken-, Doppelschnecken-Extruder oder sogenannte Kaskaden-Extruder verwendet werden. Die Kaskaden-Extruder sind aus zwei Einschnecken-Extrudern in Reihe oder aus einem Doppelschnecken-Extruder und einem Einschnecken-Extruder gekoppelt aufgebaut.

Die einfachste Ausführung einer Extrusionsanlage ist der Einschnecken-Extruder, der sowohl für das Herstellen chemisch als auch physikalisch getriebener Schäume eingesetzt werden kann [41]. Die Baugröße eines Einschnecken-Extruders ist auffallend klein, da die Prozessabläufe Fördern und Aufschmelzen des Polymers, Einmischen des Treibmittels, Homogenisierung der Mischung sowie das Aufschäumen in einem einzigen Extruder stattfinden können.

Bei der Herstellung von thermoplastischen Schäumen bieten Doppelschnecken-Extruder gegenüber Einschnecken-Extrudern folgende Vorteile. Die Förderung im Einzugsbereich ist reibungsunabhängiger und zeitlich konstanter. In thermischer und Mischungstechnischer Hinsicht ist die Homogenisierung der Polymer-Treibgas-Mischung ebenfalls günstiger. Der Druck kann ohne störende Rückwirkung auf den Polymertransport aufgebaut werden, und eine hohe Durchsatzleistung kann bereits bei einer niedrigen Drehzahl erreicht werden [42].

Bei dem Kaskaden-Extruder entfallen auf den ersten schnelldrehenden Extruder mit kleinem Durchmesser die Aufgaben, das Polymer einzuziehen und aufzuschmelzen, Druck aufzubauen und das Treibmittel einzumischen. Der zweite, langsamer drehende Extruder mit großem Durchmesser, ist vorwiegend für das Kühlen und Mischen zuständig [41]. Durch diese Aufbauweise ist eine unabhängige Prozesskontrolle der beiden Extruder und eine hohe Durchsatzleistung möglich.

## **2.2.2 Einmischen von Treibmittel in den Extruder**

Nach dem Ursprung des verwendeten Treibgases unterscheidet man zwischen einem chemischen und einem physikalischen Schäumungsverfahren [17]. Während bei dem chemischen Verfahren die Treibmittel vorab in einem Trockenmischungsprozess dem Polymer beigegeben werden, werden bei dem physikalischen Verfahren niedrigsiedende Flüssigkeiten unter hohem Druck direkt in den Extruderzylinder eingeführt. Grundsätzlich liegt der Unterschied zwischen dem chemischen und physikalischen Verfahren darin, ob mit Zersetzungs- oder Verdampfungstreibmitteln geschäumt wird.

### **Chemische Treibmittel**

Chemische Treibmittel sind anorganische oder organische Verbindungen, die sich unter Wärmeeinwirkung zersetzen und gasförmige Spaltprodukte (z. B.  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$  u.a.) freisetzen [43]. Diese Treibmittel werden vor dem Verarbeiten homogen in das Polymer eingemischt bzw. in Form von flüssigen Konzentraten zugegeben. Bei der Extrusion bleiben immer feste Zersetzungsrückstände in diesen Schäumen zurück. Diese festen Zersetzungsrückstände bewirken eine mehr oder weniger gute Keimbildung, d.h. sie sind Ausgangspunkt für wachsende Blasen.

Die Zersetzungstemperaturen der chemischen Treibmittel müssen mit der Verarbeitungstemperatur des Polymers in Einklang stehen. Seit den Anfängen der Schaumherstellung sind über 1000 chemische Verbindungen als chemische Treibmittel vorgeschlagen und zum Großteil in der Patentliteratur beschrieben worden. Die meisten dieser Verbindungen sind jedoch über den Status eines Laborproduktes nicht hinausgekommen [44]. Heute gibt es nur noch wenige chemische Treibmittel, die welt-

weit industrielle Bedeutung erlangt haben. Diese sind z. B. Azoverbindungen, Tetrazole, N-Nitroverbindungen, Sulfonylhydrazide und Hydrogencarbonate.

### **Physikalische Treibmittel**

Physikalische Treibmittel sind Gase oder niedrig siedende Flüssigkeiten, die in Polymeren homogen verteilt bzw. gelöst werden und durch ihren Dampfdruck bei der Druckentspannung das Aufschäumen bewirken [45].

Der wesentliche Unterschied zwischen einem physikalisch wirkenden Treibmittel und einem chemisch wirkenden Treibmittel besteht darin, dass das erstere selbst keine chemische Umwandlung erfährt. Es wirkt als Weichmacher und setzt die Viskosität des Polymers herab, was bei der Temperaturführung im Extruder zu berücksichtigen ist. Als physikalische Treibmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie z. B. Pentan, Hexan, Heptan), Fluorchlorkohlenwasserstoffe (wie z. B. Trichlorfluormethan, Dichlordifluormethan), Kohlendioxid, Stickstoff, Edelgase und Luft gebräuchlich [45]. Physikalische Treibmittel werden bevorzugt unter hohem Druck verflüssigt der Polymerschmelze zugeführt. Flüssigkeiten sind leichter zu dosieren als Gase. Deshalb lassen sich die Gewichtsanteile von Treibmitteln in der Polymer-Treibmittel-Lösung sehr genau einstellen. Da die Treibmittel während des Herstellungsprozesses und in der Folgezeit tritt gasförmig vorliegen, können sie aufgrund der Diffusion aus dem geschäumten Polymer in die Umwelt treten.

Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW's) haben als Treibmittel in der Kunststoffherstellung mehrere Vorteile. Sie sind ungiftig, nicht brennbar, besitzen ein hohes Lösungsvermögen für Polymere und eine geringe Wärmeleitfähigkeit. Die FCKW's bilden jedoch unter dem Einfluss von Sonnenlicht Chlorradikale, die mit Ozon reagieren und so den über der Erde lagernden, vor UV-Strahlen schützenden Ozonmantel verringern. Wegen der nachhaltigen Schädigung der Ozonschicht musste der Einsatz von FCKW's als Treibmittel seit Mitte der neunziger Jahre eingestellt werden [46].

Aliphatische Kohlenwasserstoffe, die die FCKW's ersetzen sollten, zeigen die Nachteile, in bestimmter Konzentration giftig, entzündlich oder gar explosiv zu sein. Diese Eigenschaften erfordern bei der Herstellung aufwendige Sicherheitsvorkehrungen am Arbeitsplatz.

Es wird deshalb in der Industrie intensiv an der Entwicklung von Treibmitteln geforscht, die nicht umweltschädlich und außerdem ungiftig, nicht brennbar, und chemisch reaktionsträge sind. Inertgase, wie z. B. CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>, erfüllen diese Anforderungen und gewinnen heute deshalb immer mehr an Bedeutung [47-50].

### **2.2.3 Bildung einer homogenen Polymer-Gas-Lösung**

Die Bildung einer homogenen Polymer-Gas-Lösung ist die Grundvoraussetzung für die Herstellung von Schäumen mit einer hohen Porosität und einer homogenen Porengrößenverteilung. Es ist anzustreben, das Treibmittel so viel wie möglich im Polymer zu lösen. Das Treibmittel muss dabei in einem bestimmten Mengenverhältnis der Polymermasse zugeführt und mit ihr ausreichend vermischt werden. Die Bildung einer Polymer-Gas-Lösung erfolgt durch das Lösen und Diffundieren des Treibgases in die Polymerschmelze. Dabei wird die Löslichkeit einerseits von der Wechselwirkung zwischen dem eingesetzten Treibmittel mit dem Polymer und andererseits von den Prozessparametern, wie dem Druck und der Temperatur, beeinflusst. Nicht ausreichende Vermischungen im Extruder oder das im Überschuß vorhandene und nicht gelöste Treibgas führen zu großen Gashohlräumen im Extrudat.

#### **2.2.3.1 Löslichkeit der Gase im Polymer**

Die Kenntnis der Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in Polymeren ist für die Prozessoptimierung und das Prozessdesign von großer Bedeutung. Die Löslichkeitsdaten zu Drücken und Temperaturen unter Extrusionsbedingungen (im allgemeinen über 200 °C und 200 bar) sind bisher experimentell nicht zugänglich. Die experimentellen Kenntnisse über die Löslichkeit von Gasen in Polymeren sind sehr begrenzt. Es gibt meist nur Untersuchungen bei Temperaturen unterhalb von 100 °C und bei niedrigen Drücken von weniger als 65 bar [51-58].

Allgemein läßt sich das Lösungsverhalten eines Gases in Polymeren über das Henry'sche Gesetz abschätzen [59]. Hiernach gilt

$$c = S \cdot p \quad (1)$$

mit  $c$  als der Konzentration des gelösten Gases im Polymer,  $S$  als dem Löslichkeitskoeffizienten (Kehrwert des Henry-Koeffizienten) und  $p$  als dem Partialdruck des betreffenden Gases. Die Gleichung besagt, dass die Gaskonzentration  $c$  im Polymer direkt dem Gasdruck  $p$  proportional ist.

Bekannt ist, dass der Löslichkeitskoeffizient bei niedrigen Drücken und niedrigen Konzentrationen konstant bleibt [51,52]. Bei hohen Drücken und hohen Konzentrationen ist der Löslichkeitskoeffizient eine Funktion der Temperatur und des Druckes.

$$S = S(p, T) \quad (2)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitskoeffizienten von der Temperatur und der Lösungsenthalpie unterliegt der folgenden Gleichung [60].

$$S = S_o \exp\left(-\frac{\Delta E_s}{RT}\right) \quad (3)$$

Hierin bedeutet der pre-exponentielle Faktor  $S_o$  die auf die unendliche Temperatur extrapolierte Löslichkeit,  $\Delta E_s$  die Lösungsenthalpie,  $R$  die allgemeine Gaskonstante sowie  $T$  die Temperatur. Da die Lösungsenthalpie  $\Delta E_s$  bei den meisten Polymer-Gas-Lösungen negativ ist, nimmt der Löslichkeitskoeffizient mit steigender Temperatur ab.

### 2.2.3.2 Modellierung der Löslichkeit mit Hilfe des SAFT-Modells

Da es keine Löslichkeitsdaten zu Drücken und Temperaturen unter Extrusionsbedingungen (im allgemeinen über 200 °C und 200 bar) gibt, ist die thermodynamische Modellierung ein gangbarer Weg, um aus begrenzt verfügbaren experimentellen Daten Polymer-CO<sub>2</sub>-Gleichgewichtsdaten bei hohen Temperaturen und Drücken zu gewinnen. In dieser Arbeit sollten mit Hilfe des SAFT-Modells (Statistical Associating Fluid Theory) Phasendiagramme des Polymer-Gas-Systems aus den begrenzt

in der Literatur verfügbaren Löslichkeitsdaten ermittelt werden. Aus diesen Diagrammen sollten sich Rückschlüsse auf Löslichkeitsdaten bei hohen Temperaturen und Drücken ziehen lassen.

Stehen zwei Phasen miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht, dann sind die Fugazitäten der Komponente in der Gasphase und in der flüssigen Phase gleich [61]

$$f_i^V = f_i^L \quad (4)$$

wobei  $i$  die Komponente (das Polymer bzw. das Lösungsmittel),  $V$  die Gasphase und  $L$  die flüssige Phase sind. Das Polymer wird dabei als nicht flüchtig betrachtet und in der Gasphase existiert nur das Lösungsmittel.

Die Fugazitäten der beiden Phasen werden mit Hilfe der Fugazitätskoeffizienten  $\mathbf{j}$  beschrieben [61]

$$f_i^V = \mathbf{j}_i^V P_i = \mathbf{j}_i^V x_i^V P \quad (5)$$

$$f_i^L = \mathbf{j}_i^L P_i = \mathbf{j}_i^L x_i^L P \quad (6)$$

$$\mathbf{j}_i^V x_i^V = \mathbf{j}_i^L x_i^L \quad (7)$$

Die Fugazitätskoeffizienten  $\mathbf{j}_i$  ergeben sich dabei nach der Integration der SAFT-Zustandsgleichung aus der fundamentalen thermodynamischen Beziehung [62]

$$RT \ln \mathbf{j}_i = \left( \frac{\mathcal{J}a}{\mathcal{J}n_i} \right)_{T,V,n_{i \neq j}} - RT \ln z \quad (8)$$

Die SAFT-Zustandsgleichung wurde von Chapman [63], Huang und Radosz entwickelt [64,65]. Sie ist weitergehend für die Berechnung von Polymer-Lösungsmittel-Systemen bei hohen Drücken [62,66,67] erprobt worden. Die detaillierten Gleichungen für die Berechnungen werden in der Literatur [63-65] umfangreich beschrieben und aufgrund des Schwerpunktes dieser Arbeit hier nicht ausführlich aufgezeigt. Um einen Einblick in die SAFT-Zustandsgleichung zu ermöglichen, wird im folgenden von einer vereinfachten Zusammenführung dieser Methode ausgegangen. Nach der SAFT wird ein Molekül als eine harte Kette betrachtet, die aus  $m$  Segmenten (harten Kugeln) durch chemische Bindung gebildet wird. Zwischen den Segmenten der Polymerkette besteht eine Segment-Segment-Wechselwirkung. Die Zustandsgleichung für ein Kettenmolekül lässt sich schreiben als:

$$z = z^{\text{HarteKette}} + z_1^{\text{Wechselwirkung}} \quad (9)$$

Durch die Wahl der in der Literatur verwendeten Ausdrücke für  $z^{\text{Harte Kette}}$  und  $z_1^{\text{Wechselwirkung}}$  ergibt sich die SAFT-Zustandsgleichung [63-65]. Zur Berechnung des Phasendiagrammes eines Polymer-Lösungsmittel-Systems werden im SAFT-Modell für jeden Reinstoff insgesamt die folgenden drei Reinstoffparameter benötigt:

- $v^{00}$ : das temperaturunabhängige Segmentvolumen;
- $m$ : die Segmentzahl und
- $u_0/k$ : der Energieparameter, der die Segment-Segment-Wechselwirkung ausdrückt.

Für die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen dem Polymer und dem Lösungsmittel wird nur ein einziger anpassbarer binärer Parameter  $k_{ij}$  benötigt.

Reinstoffparameter für Lösungsmittel werden üblicherweise aus dem Dampfdruck und der Flüssigkeitsdichte bestimmt. Für viele häufig verwendete Lösungsmittel sind diese Daten in der Literatur [64,65] zu finden. Die Reinstoffparameter für Polymere sind empirisch mit Hilfe der auf die Molmassen basierenden Korrelation erhältlich [65,68]. Der Wert  $k_{ij}$  muss durch Anpassung an die experimentellen Daten des jeweiligen Systems ermittelt werden, d.h. der Wert  $k_{ij}$  wird durch die exakte Lösung des Phasengleichgewichtes für jeden experimentellen Punkt berechnet. Dabei erhält man viele Werte von  $k_{ij}$ , aus denen dann durch Bildung des arithmetischen Mittels der endgültige Wert ermittelt werden kann [69].

Wenn alle Reinstoffparameter und die Werte  $k_{ij}$  bekannt sind, erfolgt die eigentliche Phasengleichgewichtsberechnung als iterative Berechnung der Variablen  $x_i^V$  bzw.  $x_i^L$ . Aus den sich stark unterscheidenden Molekülgrößen von Polymer und Lösungsmittel resultieren besondere mathematische und numerische Schwierigkeiten bei der Phasengleichgewichtsberechnung. Die Entwicklung von Berechnungsalgorithmen ist eine entscheidende Voraussetzung für die Modellierung. Hierzu wurde im Arbeitskreis Prof. Dr.-Ing. W. Arlt, Fachgebiet Thermodynamik, Institut für Verfahrenstechnik der TU Berlin, ein Programmpaket unter dem Namen POLYMIX entwickelt, welches in dieser Arbeit ebenfalls verwendet wurde.

### 2.2.3.3 Diffusion von Gasen in der Polymerschmelze

Nach dem Lösen des Treibgases in der Oberfläche der Polymerschmelze muss das gelöste Treibgas innerhalb kurzer Zeit durch die Polymerschmelze hindurch diffundieren. Erst dann hat sich die Bildung einer homogenen Polymer-Gas-Lösung vollendet.

Bei der Betrachtung einer Polymerfolie mit einer definierten Dicke  $L$ , stellt man fest, dass bei unterschiedlichen Gasdrücken auf beiden Seiten dieser Folie ein Konzentrationsgefälle der gelösten Gasse vorliegt. Die Geschwindigkeit der Diffusion durch die Folie folgt dann dem ersten Fick'schen Gesetz [70], nach dem der Molenstrom  $dn/dt$  bei einem in der Transportrichtung ( $x$ -Koordinate) vorliegenden Konzentrationsgefälle proportional dem Konzentrationsgefälle  $dc/dx$  und dem Querschnitt  $A$  ist

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{dc}{dx} \quad (10)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor  $D$  als Diffusionskoeffizient bezeichnet wird. Zahlreiche Untersuchungen haben die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Konzentration des gelösten Gases experimentell bestätigt [71,72].

Nimmt man einen linearen Verlauf des Gaspartialdrucks  $p$  über die Foliendicke  $L$  an und berücksichtigt weiterhin Gleichung (1), so kann  $dc/dx$  in Gleichung (10) durch  $Dp/L$  ersetzt werden

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{S \cdot \Delta p}{L} = -P \cdot A \cdot \frac{\Delta p}{L} \quad (11)$$

Hierin wird die Größe  $P=D \cdot S$  als Permeationskoeffizient bezeichnet. Sie ist eine Stoffkonstante der betreffenden Gas-Polymer-Kombination. Der je Zeiteinheit durch ein Polymer diffundierende Gasstrom verhält sich nach Gleichung (11) direkt proportional zur Partialdruckdifferenz  $Dp$  und umgekehrt proportional zur Foliendicke  $L$ .

Das Mischen von Stoffen führen zu einer konvektiven Diffusion, wodurch die Bildung einer homogenen Polymer-Gas-Lösung gefördert wird. Das kann z. B. in der Weise erfolgen, dass die Polymerphase der zweiphasigen Polymer-Gas-Mischung durch die Scherdeformation aufgebrochen und der

Diffusionsweg somit verkürzt wird. Die Geschwindigkeit der konvektiven Diffusion kann durch Rühr- und Mischungselemente oder durch Variation der Vermischungsgeschwindigkeit beeinflusst werden. Diese Scherdeformation findet unter turbulenten Strömungsbedingungen statt, da im Gebiet turbulenter Strömung die Mischungsvorgänge intensiver sind.

Die unter Gaszugabe entstehenden Blasen werden in einem angenommenen Scherfeld verstreckt und im weiteren Verlauf homogen in der Polymermasse verteilt. Diese Verteilung (Vermischung) führt zu einer Minimierung der Oberflächenenergie des Gases. Unter Scherung verringert sich der Diffusionsweg, weil aufgrund der in dieser Weise erzeugten größeren Kontaktfläche das Gas schneller in die umgebende Polymermasse diffundiert. Der Diffusionsweg wird dabei schätzungsweise bis auf 100  $\mu\text{m}$  reduziert [73]. Geht man z. B. von einem Diffusionsweg von 100  $\mu\text{m}$  aus, beträgt die Zeit, die  $\text{CO}_2$  oder  $\text{N}_2$  für die Diffusion durch Polyethylenterephthalat (PET) benötigt, ca. 60 Sekunden. In Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC) und Polyethylen hoher Dichte (HDPE) verkürzt sich bei sonst gleichen Versuchsbedingungen diese Zeit aufgrund der anderen Materialeigenschaften auf ca. 10 bis 20 Sekunden [73].

Die Diffusionskoeffizient  $D$  ist temperaturabhängig und läßt sich in Form von Exponentialbeziehungen gemäß

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{RT}\right) \quad (12)$$

ausdrücken. Hierin bedeuten  $D_0$  der pre-exponentielle Faktor,  $\Delta E_D$  die Aktivierungsenergie der Diffusion ( $> 0$ ),  $R$  die allgemeine Gas-Konstante sowie  $T$  die Temperatur. Generell nimmt der Diffusionskoeffizient entsprechend der Gleichung (12) mit steigender Temperatur zu.

Durch eine Temperaturerhöhung vergrößert sich der Diffusionskoeffizient des Gases, d. h. die Diffusion wird insgesamt beschleunigt und die Bildungszeit einer Polymer-Gas-Lösung verkürzt. Die Diffusionskoeffizienten von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  für die meisten Polymere liegen bei Raumtemperatur in der Größenordnung um ca.  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  [74,75]. Aus den Berechnungen ergab sich, dass  $\text{CO}_2$  oder  $\text{N}_2$  bei Raumtemperatur und unter Normaldruck eine Diffusionszeit von mehreren Stunden benötigten, um beispielsweise 100  $\mu\text{m}$  tief ins Polymer zu diffundieren. Bei höheren Temperaturen von z. B.

200 °C liegen die Diffusionskoeffizienten von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> für Polystyrol, Polypropylen, Polyethylen hoher Dichte (HDPE) und Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) im Bereich zwischen 10<sup>-5</sup> bis 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/s. Die Zeit, die das Gas für die Diffusion durch das Polymer benötigt, beträgt dann weniger als 10 Sekunden, was für einen kontinuierlichen Prozess durchaus akzeptabel ist [74,75].

## 2.2.4 Blaseninduzierende Keimbildung

Die Schaumstruktur der Polymerschäume wird durch Keimbildung der Blasen in der Polymerschmelze erzeugt. Die Keimbildung der Blasen kann nach zwei verschiedenen Mechanismen erfolgen [76-78].

Wenn eine homogene Polymer-Gas-Phase infolge eines Druckabfalls oder einer Temperaturerhöhung aus ihrem thermodynamischen Gleichgewicht gebracht wird, tritt eine Übersättigung des in der Schmelze gelösten Gases ein und bewirkt eine Desorption des Gases aus der Flüssigkeit. Dadurch entstehen metastabile Keime der neuen Phase. Dieser Mechanismus wird als homogene Keimbildung bezeichnet.

Wenn dagegen eine zweite Phase von Anfang an in der Polymerschmelze vorhanden ist, insbesondere wenn sie in Form von fein verteilten Festkörpern vorliegt, bilden sich die Blasen nicht in der einphasigen Lösung sondern bevorzugt zwischen der Flüssig-Fest-Grenzfläche. In diesem Fall sind die Blasen durch eine heterogene Keimbildung entstanden. Dieser Mechanismus betrifft insbesondere den Herstellungsprozess unter Zuhilfenahme von chemischen Treibmitteln, wobei die Treibgase aus der thermischen Zersetzung der chemischen Treibmittel entstehen. An den festen Zersetzungsrückständen der chemischen Treibmittel lagert sich das Gas aus der Polymer-Gas-Lösung an. Die festen Partikeln können auch die sogenannten Keimbildungs- oder Nuklierungsmittel sein. Die häufig verwendeten Keimbildungsmittel sind z. B. Talkum, Siliziumdioxid und Titandioxid, an denen sich im Moment der Phasentrennung das Gas anlagert [27,45,79]. Eine andere Art der heterogenen Keimbildung erreicht man durch Einbringung eines zweiten flüchtigen Gases, wie z. B. Stickstoff. Diese wird insbesondere bei Treibmitteln mit geringen Verdampfungsgeschwindigkeiten angewendet. Das

flüchtige Gas bildet dabei den Ausgangspunkt oder die Keime für die Bildung der Blasenstruktur. In diese Keime diffundiert dann schließlich das eigentliche, d. h. weniger flüchtige Treibmittel [80].

Nach der Theorie der homogenen Keimbildung [81-84] ist die Grundlage für die Bildung von Blasen in einer Flüssigkeit (sie sind der Ursprungszustand der Poren) eine Zunahme der freien Energie  $\Delta G_{hom}$

$$\Delta G_{hom} = -V \cdot \Delta p + A \cdot g \quad (13)$$

wobei  $V$  das Blasenvolumen,  $\Delta p$  die Druckdifferenz zwischen dem inneren und äußeren Druck der Blase,  $g$  die Oberflächenspannung der Blase in der Polymer-Gas-Lösung und  $A$  die Grenzfläche zwischen der Blasenoberfläche und der Lösung sind.

In einem homogenen System ist eine Blase sphärisch, d. h. für diese Blase mit einem Radius  $r$  gilt

$$\Delta G_{hom} = -\frac{4}{3} p r^3 \cdot \Delta p + 4 p r^2 \cdot g \quad (14)$$

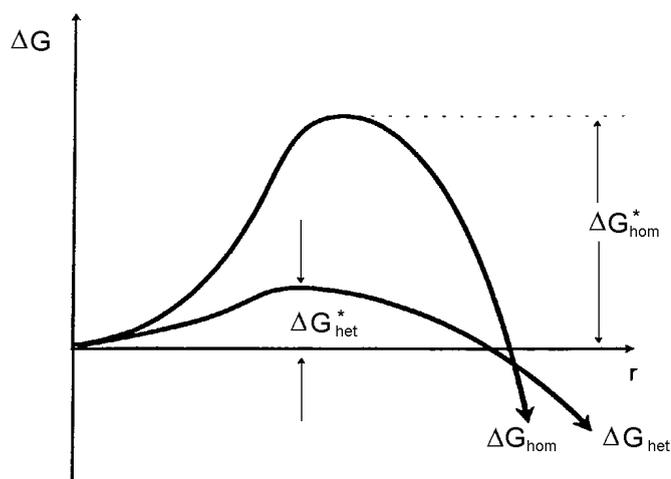
Der kritische Radius  $r^*$  ergibt sich dabei aus der Ableitung der Gleichung (14).

$$\frac{d \Delta G}{d r} = 0 \quad (15)$$

$$r^* = \frac{2 g}{\Delta p} \quad (16)$$

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16 p}{3 \Delta p^2} \cdot g^3 \quad (17)$$

Wenn  $\Delta G$  gegen den Blasenradius aufgetragen wird, läuft die Funktion durch ein Maximum (Abbildung 3). Unterhalb des kritischen Radius  $r^*$  neigen die Blasen zum Schrumpfen, da die freie Energie mit steigendem Blasenradius zunimmt. Die Oberflächenspannung dominiert unter diesen Bedingungen und die Blasen werden in der Polymer-Gas-Lösung zurückgehalten. Wenn die Blase den kritischen Radius überschreitet, wird die weitere Steigerung des Blasenradius begünstigt, da die freie Energie mit steigendem Blasenradius abnimmt.



**Abb. 3:** Die freie Energie bei der homogenen bzw. heterogenen Keimbildung [82].

Die kritische freie Energie für eine heterogene Keimbildung kann mit folgender Gleichung beschrieben werden [82]

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^* \cdot f(\mathbf{q}) \quad (18)$$

wobei  $f(\mathbf{q})$  eine Funktion des Kontaktwinkels des Gases von der Oberfläche der festen Phase  $\mathbf{q}$  ist und einen Wert im Bereich von 0 bis 1 annimmt. Da  $\Delta G_{\text{het}}^*$  immer kleiner als  $\Delta G_{\text{hom}}^*$  ist, ist die Energiebarriere für die heterogene Keimbildung geringer als für die homogene Keimbildung.

Die heterogene Keimbildung ist also energetisch günstiger als die homogene Keimbildung. Die Blasenbildung erfolgt bereits bei einer niedrigen Gaskonzentration der Polymer-Gas-Lösung. Die entstandenen Schäume haben relativ große Porengrößen von größer als 100  $\mu\text{m}$ . Bei einem gemischten Keimbildungsprozess, wobei sowohl die heterogene als auch die homogene Keimbildung vonstatten gehen, wachsen die Poren der heterogenen Keimbildung schneller, da diese zuerst entstehen. Zudem hat die Diffusion von gelöstem Gas in diese Poren bereits begonnen, bevor die Poren der homogenen Keimbildung ausgebildet sind. Reicht die Menge des extra zugefügten Keimbildungsmittels nicht aus, werden Schäume mit einer geringen Anzahl von Poren gebildet, die uneinheitliche Porengrößen aufweisen. Andererseits besteht bei einer sehr hohen Konzentration von zugegebenen Keimbildungsmitteln die Gefahr, dass sich feine Körnchen zusammenlagern.

Um bei Schäumungsverfahren Schaumstrukturen mit Porengrößen von kleiner als 10  $\mu\text{m}$  erzeugen zu können, was eine Reduzierung der Porengrößen von bisherigen Schäumen um den Faktor 10 und eine hohe Keimbildungsdichte von mindestens  $10^9$  Poren/ $\text{cm}^3$  bedeutet, kann nur der homogene Keimbildungsmechanismus in Betracht kommen. Dafür müssen besondere Methoden zur Kontrolle der poreninduzierenden Keimbildung, zum Porenwachstum und zur Porenstabilisierung entwickelt werden.

Die Summe der Blasen pro Volumeneinheit, die den kritischen Radius erreicht haben, wird als Keimbildungsdichte bezeichnet und kann mit der Boltzmann Verteilung beschrieben werden

$$N^* = N_G \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{hom}^*}{kT}\right) \quad (19)$$

Hierbei gibt  $N_G$  die Gesamtzahl der Gasmoleküle in der Lösung an. Erhöht sich die Anzahl der Gasmoleküle in einer sich in kritischem Zustand befindenden Blase, setzt das Blasenwachstum ein. Um eine maximale Nuklierungsdichte zu erzielen, könnte man nach den Gleichungen 17 und 19 entweder die Gaskonzentration erhöhen (Erhöhung von  $N_G$ ), die Oberflächenspannung reduzieren oder die Druckdifferenz zwischen der Lösung und deren Umgebung erhöhen (Reduzierung von  $\Delta G_{hom}^*$ ) oder die Temperatur der Schmelze erhöhen.

Im Falle eines homogenen Keimbildungsmechanismus hat die Prozesssteuerung für eine Schaumbildung nach der Formierung einer Polymer-Gas-Lösung die Aufgabe, die thermodynamische Instabilität des Polymer-Gas-Systems zu induzieren. Dazu müsste entweder der Druck erniedrigt oder die Temperatur erhöht werden, um eine Übersättigung des gelösten Gases in der Polymerschmelze zu reduzieren. Die thermodynamische Instabilität muss so schnell induziert werden, dass alle Blasen gleichzeitig entstehen, bevor die Diffusion des Gases in die benachbarten Blasen stattfindet. Je höher die Temperatur der Polymerschmelze ist, desto schneller sollte dann die Keimbildung ablaufen, da sich die Gasdiffusion bei höheren Temperaturen erhöht. Eine gleichmäßige Keimbildung ist die Voraussetzung für eine homogene Porengrößenverteilung.

### 2.2.5 Blasenwachstum und Schaumstabilisierung

Nach der Bildung einer großen Anzahl von Blasen wachsen die Blasen so lange weiter, bis sich ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Gasdruck und der Oberflächenspannung eingestellt hat.

Zwischen der Energie, die zum Vergrößern der Blasenoberfläche aufgebracht werden muss, und der Volumenarbeit in der Blase, stellt sich ein Gleichgewicht ein, das mathematisch für den statischen Zustand wie folgt beschrieben werden kann [85]

$$\mathbf{g} \cdot dA = p \cdot dV \quad (20)$$

Hierin sind  $\mathbf{g}$  die Oberflächenspannung und  $A$  die Blasenoberfläche.

Für die als Kugel betrachtete Blase gilt

$$\mathbf{g} \cdot 8 \cdot \mathbf{p} \cdot r \cdot dr = p_i \cdot 4 \cdot \mathbf{p} \cdot r^2 \cdot dr \quad (21)$$

mit  $p_i$  als Partialdruck und  $r$  als dem Blasenradius.

Damit ergibt sich für den Kapillardruck

$$p_i = \frac{2\mathbf{g}}{r} \quad (22)$$

d. h. bei konstanter Oberflächenspannung ist in kleinen Blasen der Innendruck größer als in den großen Blasen. Durch die beim Schäumungsvorgang sich kontinuierlich neu bildenden Blasen treffen leicht Blasen mit unterschiedlichem Volumen zusammen. Diese Tatsache bewirkt das Diffundieren des Gases von kleinen Blasen in größere und begünstigt somit das Wachstum zu großen Blasen. Dieser Transport von Gas in größere Blasen und das Diffundieren von Gas an die Oberfläche der entstandenen Schäume sind unerwünschte Erscheinungen beim Schäumungsprozess.

Nach dem Stockes'schen Gesetz wird die Diffusionsgeschwindigkeit des Gases in die bereits entstandenen Blasen wie folgt definiert

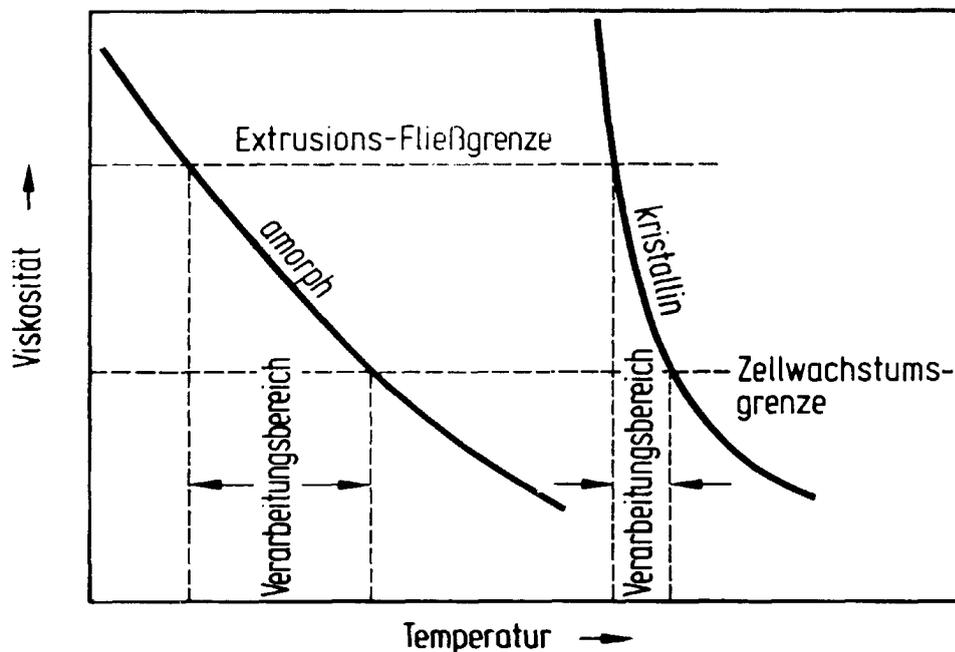
$$w = \frac{g \cdot D^2}{18h} \Delta \rho \quad (23)$$

mit  $w$  als der Diffusionsgeschwindigkeit,  $g$  als der Erdbeschleunigung,  $D$  als dem Blasendurchmesser,  $h$  als der dynamischen Viskosität sowie  $\rho$  als der Dichte.

Aus dieser Gleichung ist zu entnehmen, dass mit sinkender Viskosität und zunehmendem Blasendurchmesser die Diffusionsgeschwindigkeit steigt. Für das Herstellen der Schäume mit einer kleinen spezifischen Dichte darf die Viskosität der Schmelze zugunsten eines hohen Aufschäumungsgrades nur begrenzt erhöht werden. Eine hohe Temperatur der Schmelze wirkt der Gasdiffusion zum Erzeugen vieler kleiner Zellen entgegen.

Um die Blasen möglichst klein zu halten, muss das Blasenwachstum durch Kühlungsmaßnahmen eingeschränkt werden. Das Abkühlen erfolgt dabei hauptsächlich durch eine externe Kühlung. Das externe Abkühlen führt zum exponentiellen Anstieg der Viskosität der Polymerschmelze. Dadurch werden die Blasen in der Schmelze eingefroren und stabilisiert. Vergleicht man die Wärmeleitfähigkeit metallischer Werkstoffe mit jenen von Kunststoffen, sind Polymere ausgesprochen schlechte Wärmeleiter, woraus die langen Kühlzeiten resultieren. Für Polymere mit einer hohen  $T_g$  ( $> 150$  °C) ist erfahrungsgemäß eine Abkühlung durch die kalte Umgebungsluft schon effektiv. Beim Blasenwachstum diffundiert das gelöste Gas aus der Polymerschmelze in die bereits vorhandenen Blasen. Die Verdampfung des gelösten Gases aus der Polymerschmelze ist ein endothermer Vorgang. Durch das verdampfende Gas wird die Polymermasse ebenfalls abgekühlt, wobei die Viskosität der Polymerschmelze zunimmt. Ist die Schmelze zu kalt, bleiben die Poren zwar sehr klein, aber die Porenwände sind noch stark genug, um während des Wachstums der Blasen dem Aufbrechen der Porenwände zu widerstehen. Als Folge werden die Schäume geschlossenporig. Ist die Schmelze zu warm, kommt es zum Zusammenbruch der Poren, da die Schmelze zu dünnflüssig ist, um einer stabilen Schaumbildung standzuhalten. Nur wenn die Temperatur der Polymerschmelze der momentanen Viskosität angepasst ist, können stabile Poren gebildet werden und die Porenwände aufbrechen. Als Folge werden die Schäume offenporig.

Bei teilkristallinen Polymeren bleibt die Viskosität der Schmelze in einem weiten Temperaturbereich oberhalb der Schmelztemperatur der Polymere nahezu konstant, nimmt in der Nähe der Schmelztemperatur jedoch so stark zu, dass die Viskosität zur effektiven Schaumbildung nur in einem schmalen Temperaturbereich geregelt werden kann [41,86] (siehe Abbildung 4). Eine Einschränkung der Beweglichkeit von einzelnen Polymerketten zum Erreichen einer optimalen Viskosität der Polymerschmelze wird deshalb bei teilkristallinen Polymeren häufig während oder nach dem Verschäumen durch eine chemische Vernetzung oder durch Vernetzung mit Hilfe von Strahlen erreicht [87,88].



**Abb. 4:** Schematische Darstellung des Verarbeitungsbereiches von amorphen und teilkristallinen Polymeren beim Verschäumen [41,86].

## 2.3 Regelmechanismen und Steuergrößen der Prozesskontrolle

Wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben, besteht ein thermoplastischer Schaumextrusionsprozess aus fünf Prozessschritten: Plastifizierung des Polymers, Injizierung des Treibgases, Bildung einer Polymer-Gas-Lösung, blaseninduzierende Keimbildung, Blasenwachstum und Schaumstabilisierung. Alle fünf Schritte sind miteinander verknüpft und müssen aufeinander abgestimmt werden. Eine Modifizierung eines dieser Schritte hat immer auch Veränderungen in den nachfolgenden Schritten zur Folge. Insbesondere haben die letzten drei Prozessschritte entscheidende Bedeutung für die Art der erzeugten Schaumstruktur. Um mikrozelluläre Schäume herzustellen, müssen diese wichtigen Prozessschritte genau kontrolliert werden. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Prozessschritte und deren Regelmechanismen im Überblick zusammengefasst.

Eine homogene Polymer-Gas-Lösung ist die Grundvoraussetzung für das Verschäumen eines Polymers durch Extrusion. Aus diesem Grund ist die ausreichende Bereitstellung von Treibgas erforderlich. Das Treibgas muss dabei in einem stöchiometrischen Verhältnis zur vorhandenen Polymermenge im Extruder zudosiert werden. Die zudosierte Gasmenge muss im Polymer innerhalb des Extruders gelöst sein, bevor die Polymerschmelze aus der Düse austritt. Die Bildung einer Polymer-Gas-Lösung hoher Gaskonzentration ist dabei abhängig von der Effizienz des Mischens im Extruder sowie der Löslichkeit und der Diffusion des Treibgases im Polymer. Ein passender Schnecken Aufbau und eine angepasste Vermischungsgeschwindigkeit sind unentbehrlich für eine gute Mischeffizienz des Extruders. Die Diffusion wird von den Materialeigenschaften des Polymers und des eingesetzten Treibgases, dem Druck, dem Diffusionsweg und der Temperatur beeinflusst. Hohe Drücke, tiefe Temperaturen und die Auswahl eines geeigneten Treibgases sind deshalb wichtige Einflussfaktoren für die Bildung einer einphasigen Polymer-Treibgas-Lösung.

**Tab. 1:** Übersicht über wichtige und schwierige Schritte des Schaumextrusionsprozesses und ihre Regelmechanismen.

Die Veränderungen verschiedener Steuergrößen, die zielgerichtete Auswirkungen auf diese Prozessschritte ausübt, sind mit den Zeichen ↗ (Erhöhung einer Steuergröße) bzw. ↘ (Reduzierung einer Steuergröße) gekennzeichnet.

Prozessschritt	Regelmechanismen und Steuergrößen
<b>Bildung einer Polymer-Gas-Lösung</b>	<u>Vermischung</u>
	Schnecken Aufbau mit Mischelementen
	Vermischungsgeschwindigkeit ↗
	<u>Diffusion</u>
	Materialeigenschaften Treibgas/Polymer
	Druck ↗
	Diffusionsweg ↘
	Temperatur ↗
	<u>Löslichkeit</u>
	Wechselwirkung Treibgas/Polymer
	Druck ↗
	Temperatur ↘
<b>Blaseninduzierende Nuklierung</b>	<u>Thermodynamische Instabilität</u>
	gelöste Treibgasmenge
	Druckdifferenz ↗
	Oberflächenspannung ↘
	Temperatur ↗
<b>Blasenwachstum</b>	<u>Diffusion</u>
	Druckentspannungsgeschwindigkeit ↗
	Temperatur ↘
<b>Schaumstabilisierung</b>	<u>Viskosität</u>
	Temperatur ↘

Das Polymer-Gas-System wird durch eine schnelle Druck- oder Temperaturänderung thermodynamisch instabil. Aus diesem Grund ist eine rapide, starke Reduzierung der Löslichkeit des Gases in der Polymerschmelze erforderlich. Eine erhöhte Keimdichte kann durch eine Erhöhung der gelösten Treibgasmenge im Polymer, durch eine hohe Druckdifferenz der Polymer-Treibgas-Lösung zur Außenumgebung am Düsenausgang, durch eine Reduzierung der Oberflächenspannung der Polymer-Gas-Lösung sowie durch eine Reduzierung der Temperatur der Polymer-Treibgas-Lösung erreicht werden.

Nach der Keimbildung der Blasen muss ein ausreichendes Blasenwachstum initiiert werden, um den erforderlichen Expansionsgrad zu erreichen. Das Blasenwachstum muss dabei langsam genug sein, um ein Kollabieren der Blasen zu vermeiden. Die Geschwindigkeit der blaseninduzierenden Keimbildung muss höher sein als die Diffusionsgeschwindigkeit des Gases in die bereits gebildeten Blasen. Dafür ist eine hohe Geschwindigkeit zur Druckentspannung am Düsenausgang erforderlich. Eine wesentlich erhöhte Polymerviskosität durch Reduzierung der Temperatur ist für den Ablauf des kontrollierten Blasenwachstums und der Schaumstabilisierung, insbesondere für die Erzeugung von mikrozellulären Schaumstrukturen erforderlich.

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, kann eine Prozesskontrolle mit gezielten Änderungen der Steuergrößen entsprechend den Prozessschritten durchgeführt werden. Es muss beachtet werden, dass alle Prozessparameter und Regelmechanismen miteinander in Wechselwirkung stehen. In einigen Fällen steht der Einfluss der Parameter sogar im umgekehrten Verhältnis zueinander, so ist z. B. bei dem Prozessschritt *Bildung einer Polymer-Treibgas-Lösung* eine Temperaturerhöhung für die Diffusion des Treibgases durch das Polymer von Vorteil, oder für die Löslichkeit des Treibgases im Polymer wiederum von Nachteil. Deshalb ist eine gezielte Optimierung dieser Parameter für jede Polymer-Treibgas-Kombination notwendig.

### 3. Ausgangsmaterialien und Methoden zur Charakterisierung der Membranen

#### 3.1 Auswahl der Polymere und des Treibmittels

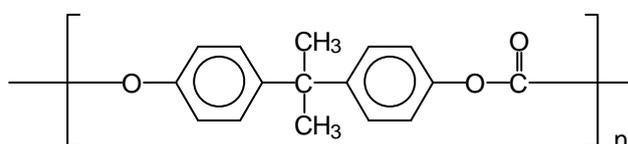
Im Prinzip lassen sich poröse Polymerhohlfäden aus allen thermoplastischen Polymeren nach dem Extrusionsverfahren herstellen. Die Auswahl geeigneter Polymere wird im wesentlichen von der vorgesehenen Verwendung als Membran bestimmt. Unabhängig von der Anwendung sollten jedoch alle Polymere, die für eine Membranherstellung in Frage kommen, eine möglichst gute mechanische, thermische und chemische Stabilität aufweisen und resistent gegen einen mikrobiologischen Abbau sein, um eine lange Lebensdauer der Membran zu gewährleisten.

Die in dieser Arbeit eingesetzten Ausgangspolymere sind zum einen die amorphen Polymere Polycarbonat (PC) und Polyethersulfon (PES) und zum anderen das teilkristalline Polyethylen niedriger Dichte (LDPE).

##### 3.1.1 Polycarbonat (PC)

Es wurde das Makrolon<sup>®</sup> 2805 der Firma Bayer AG verwendet. Es besitzt ein Molgewicht  $M_w$  von 28000 und hat eine Dichte von  $1,20 \text{ g/cm}^3$ . Die Glastemperatur beträgt  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der Schmelzindex beträgt  $9,5 \text{ g/10 min}$  ( $300 \text{ }^\circ\text{C}/1,2 \text{ kg}$ ).

Polycarbonat ist ein überwiegend amorpher transparenter, hart elastischer, ab Temperaturen von  $-90 \text{ }^\circ\text{C}$  schlagzäher Kunststoff, der wegen seiner Maßhaltigkeit und geringen Wasseraufnahme gut für Präzisionsteile geeignet ist. Es wird entweder im Schmelzkondensationsverfahren aus Bisphenol A und Diphenylcarbonat unter Abspaltung von Phenol im Vakuum, oder durch Lösen von Bisphenol A in Pyridin und anschließender Umsetzung mit Phosgen oder durch Lösen von Bisphenol A in wässriger Natronlauge und anschließendes Einleiten von Phosgen in Gegenwart von Lösemitteln hergestellt [89] und besitzt folgende Strukturformel

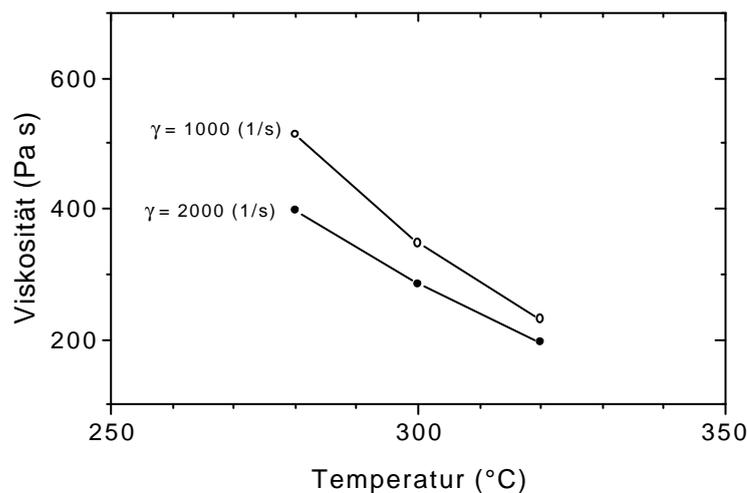


Polycarbonat zeichnet sich durch besonders gute Grundeigenschaften, wie hohe Zähigkeit und hohe Wärmeformbeständigkeit bis 130 °C, aus. Dazu zählen auch eine gute Verarbeitbarkeit, eine hohe Reinheit sowie der Erhalt der Eigenschaften nach der Sterilisation. So zeigt Polycarbonat auch nach mehrfacher Sterilisation im Autoklaven oder bei langer Einwirkung von Ethylenoxid oder von  $\gamma$ -Strahlung keine Veränderung der mechanischen Eigenschaften [90]. Es hat deshalb unter anderem als Membranmaterial in der Membrantrenntechnik eine breite Anwendung gefunden. Das Makrolon<sup>®</sup> 2805 ist frei von Gleitmitteln, Weichmachern, Stabilisatoren und zudem heißdampfsterilisierbar. Es hat deshalb ein großes Anwendungspotential in der Medizin- und in der Labortechnik.

### Verarbeitung:

Makrolon<sup>®</sup> 2805 wird als transparentes Granulat mit einer mittleren Korngröße von 3 mm geliefert. Dieses Polycarbonat muss vor der Verarbeitung mindestens 5 Stunden bei 120 °C getrocknet werden.

In der Abbildung 5 ist die Schmelzviskosität von „Makrolon<sup>®</sup> 2805“ gegen die Temperatur aufgetragen. Daraus kann entnommen werden, dass sich bei einem Temperatursprung von 10 °C die Schmelzviskosität um 25 % ändert. Das Fließverhalten des Makrolon<sup>®</sup> 2805 lässt sich daher über die Temperatur der Polymerschmelze in einem weiten Bereich steuern.



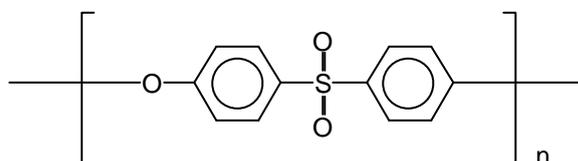
**Abb. 5:** Viskosität von Makrolon<sup>®</sup> 2805 in Abhängigkeit von der Temperatur [91].

Oberhalb einer Temperatur von 220 °C beginnt Makrolon® zu erweichen, erreicht aber erst bei 240 – 260 °C eine Fließfähigkeit, die seine Verarbeitung auf Spritzgießmaschinen und Extrudern erlaubt. Bei längerem Erhitzen auf Temperaturen oberhalb von 320 – 340 °C beginnt die thermische Zersetzung unter Kohlendioxidabspaltung einhergehend mit einer Verfärbung des Materials. Die bei der Verarbeitung gebräuchlichen Massetemperaturen liegen im allgemeinen zwischen 280 °C und 320 °C [92]. Makrolon®-Abfälle können erneut verarbeitet werden, wenn sie keinerlei Schädigung durch Überhitzung und Feuchtigkeit aufweisen und vor der erneuten Verarbeitung sorgfältig getrocknet werden.

### 3.1.2 Polyethersulfon (PES)

Das verwendete Polyethersulfon Ultrason® E 3010 wurde von der Firma BASF AG bezogen. Es enthält keine Additive und verfügt über Molgewichte  $M_w$  von 32000 und  $M_n$  von 10000. Ultrason® E 3010 besitzt eine Dichte von 1,37 g/cm<sup>3</sup>, eine Glas temperatur von 225 °C und einen Volumenfließindex von 35 cm<sup>3</sup>/10 min (360 °C/ 10 kg).

Polyethersulfone sind im wesentlichen aus aromatischen Strukturelementen aufgebaut, wobei diese über Ether- und Sulfon-Einheiten zu Makromolekülen verbunden sind. Dabei verfügt dieses Polymer über ein ausgewogenes Verhältnis von hoher Thermostabilität und Steifigkeit zu hoher Beweglichkeit, was eine günstige Verarbeitbarkeit und Zähigkeit bedeutet. Das Ultrason® E ist ein amorphes thermoplastisches Polykondensationsprodukt und besitzt die folgende Grundstruktur [93]:



Als amorphe Hochtemperaturpolymere sind Polyethersulfone durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet [94]:

- Transparenz
- hohe Thermostabilität und Formbeständigkeit gegenüber Wärme

- hohe Festigkeit innerhalb eines großen Temperaturbereiches von  $-100$  bis  $+200$  °C
- hohe Beständigkeit gegen den Angriff von Chemikalien, z. B. wässriger Salzlösungen, wässriger Mineralsäuren, organischer Säuren, Alkalien und Aminen, aliphatischer Kohlenwasserstoffe, Alkoholen, Treib- und Schmierstoffen sowie Reinigungs- und Sterilisationsmitteln
- hohe Beständigkeit gegenüber energiereicher Strahlung ( $\beta$ -,  $\gamma$ - oder Röntgenstrahlung).

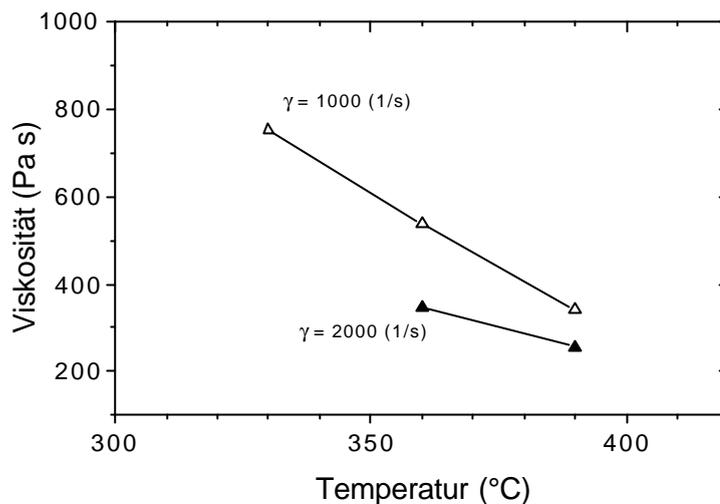
Polyethersulfone sind grundsätzlich gesundheitlich unbedenklich. Formteile aus PES sind nach allen gebräuchlichen Methoden sterilisierbar. Deshalb eignet es sich als Membranmaterial für die Medizintechnik, z. B. als Membranen in Dialysatoren [93].

## **Verarbeitung**

Ultrason<sup>®</sup> E 3010 wird als transparentes Granulat mit einer mittleren Korngröße von 3 mm geliefert. Das in Säcken verpackte Material kann bis zu 1,4 % Feuchtigkeit aufnehmen. Deshalb ist eine Trocknung vor der Verarbeitung unerlässlich. Bereits sehr geringe Mengen an Restfeuchtigkeit können zu fehlerhaften Teilen führen. In der Regel muss das Polyethersulfon deshalb vor der Verarbeitung mindestens 3 h bei 150 °C getrocknet werden.

Im Vergleich zu anderen Thermoplasten sind bei PES aufgrund der höheren Wärmeformbeständigkeit auch höhere Verarbeitungstemperaturen erforderlich. Für Ultrason<sup>®</sup> E 3010 ist eine Temperatur der Polymerschmelze im Bereich von 350 bis 390 °C empfehlenswert [95]. Diese hohen Temperaturen können mit dem eingesetzten Extruder problemlos erreicht werden. Das Fließverhalten des amorphen Polyethersulfons ist dem des Polycarbonats sehr ähnlich und die Viskosität der Polymerschmelze lässt sich ebenfalls über die Temperatur der Polymerschmelze in einem weiten Bereich steuern (Abbildung 6).

Temperaturen von mehr als 390 °C sind wegen einer möglichen thermischen Schädigung der Schmelze zu vermeiden. Eine thermische Schädigung der Schmelze führt hierbei zu Produkten, die eine geringe Zähigkeit aufweisen. Diese erkennt man auch an einer Verfärbung der Extrudate, das Auftauchen von dunklen Streifen oder gar verbrannten Produkten.



**Abb. 6:** Viskosität von Ultrason<sup>®</sup> E 3010 in Abhängigkeit von der Temperatur [96].

### 3.1.3 Polyethylen niedriger Dichte (LDPE)

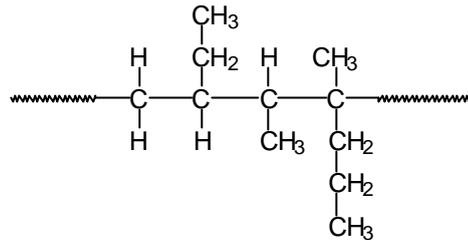
Das verwendete Polyethylen niedriger Dichte (LDPE - Low Density Polyethylene) war Stamylan<sup>®</sup> LD des Typs 2004 TC 37 der Firma DSM mit einer Dichte von  $0,921 \text{ g/cm}^3$ . Die Glasübergangstemperatur beträgt  $-10 \text{ °C}$ . Stamylan<sup>®</sup> LD hat einen Schmelzindex von  $4,7 \text{ g/10 min}$  ( $190 \text{ °C}/2,16 \text{ kg}$ ) mit einem hohen Gehalt an Antiblock- und Gleitmitteln. Das Material hat sehr gute optische Eigenschaften und wird hauptsächlich als Verpackungsmaterial, z. B. für Textilien, eingesetzt [97].

Das Polyethylen ist ein weit verbreitetes thermoplastisches Polymer, das eine Vielzahl von guten Eigenschaften aufweist. Es ist kostengünstig und besitzt eine hohe Zähigkeit sowie Reißdehnung. Es hat eine niedrigere Dichte im Vergleich zu anderen Polymeren, nimmt sehr geringe Mengen an Wasser auf und verfügt über eine hohe Beständigkeit gegen aggressive Chemikalien, wie z. B. verdünnten Säuren, Laugen, Alkohol, Benzin, Wasser, Fetten, Ölen, u.a. Lösemitteln [89].

In Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, wie sich teilkristallines Polyethylen während des Schaumextrusionsprozesses verhält und ob die erwünschte mikrozelluläre Schaumstruktur mit solchem Material hergestellt werden kann.

## Verarbeitung

Polyethylen niedriger Dichte wird bei DSM im Hochdruck-Autoklav-Verfahren hergestellt. Dieses Hochdruckverfahren arbeitet mit Drücken von 1000 bis 3000 bar und Temperaturen von 80 bis 300 °C. Als Katalysatoren dienen Sauerstoff oder Peroxid. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen entstehen verzweigte Polyethylenmoleküle mit Seitenketten unterschiedlicher Länge (siehe untere Strukturformel).



Daraus resultieren Kristallisationsgrade von 40 bis 50 %. Stamylen LD<sup>®</sup> zeichnet sich durch seine typische breite Molekulargewichtsverteilung aus. Als Folge dieser breiten Molekulargewichtsverteilung in Verbindung mit einem hohen Anteil an Langkettenverzweigungen bietet Stamylen LD<sup>®</sup> sehr gute Verarbeitungseigenschaften.

Stamylen LD<sup>®</sup> wird als Granulat (opak) geliefert. Da das Material nahezu kein Wasser aufnimmt, ist vor der Verarbeitung keine Trocknung erforderlich. Der kristalline Schmelzbereich liegt bei 105 – 110 °C. Die optimalen Temperaturen der Polymerschmelze während der Extrusion liegen bei 210 bis 235 °C.

### 3.1.4 CO<sub>2</sub> als physikalisches Treibmittel

Kohlendioxid (Messer Griesheim, Reinheit > 99.9 Vol.-%) wurde als physikalisches Treibmittel verwendet. Es stellt keine zusätzliche Verstärkung des Treibhauseffektes dar, da es als Industriegas in modernen Großanlagen aus der Luft gewonnen wird [98].

Unter den Prozessbedingungen im Extruder (bei Temperaturen oberhalb von 200 °C und bei einem Druck von ca. 150 bar) liegt das CO<sub>2</sub> im überkritischen Zustand vor. Der kritische Punkt für CO<sub>2</sub> liegt bei einem kritischen Druck von 74 bar und einer kritischen Temperatur von 31 °C [99]. Ein

überkritisches Fluid ist weder ein Gas noch eine Flüssigkeit. In dieser Phase hat  $\text{CO}_2$  sowohl gasähnliche als auch flüssigähnliche Eigenschaften. Mit Hilfe von überkritische  $\text{CO}_2$  wird die lösemittelfreie Extraktion von Naturstoffen aus Kaffee, Kakao, Tee und Tabak für die Herstellung und Veredlung von Lebensmitteln eingesetzt. Bei dieser Technologie nutzt man die Möglichkeit der vollständigen Abtrennung des  $\text{CO}_2$  aus dem Extrakt aus, um lösemittelfreie Produkte zu erhalten. Es ist ebenfalls vorteilhaft, das Treibgas im überkritischen Zustand zu verwenden, da sich die Löslichkeit, die eine Funktion des Sättigungsdruckes ist, und die Diffusionsgeschwindigkeit, die den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Bildung einer Polymer-Gas-Lösung darstellt, im überkritischen Zustand erhöhen.

Neben  $\text{CO}_2$  gibt es weitere Gase oder Flüssigkeiten, die als Treibmittel für Schäumungsprozesse geeignet sind. So hat aber z. B.  $\text{N}_2$  nur eine sehr geringe Löslichkeit in Polymeren, wie z. B. auch Wasser, welches zudem noch korrosiv ist. Ein weiteres Beispiel wären die organischen Fluide, deren Verwendung aber Umwelt- und Prozessprobleme mit sich bringen. In Hinblick auf die Umweltverträglichkeit, die Arbeitshygiene und die gute Löslichkeit in Polymeren hat das Kohlendioxid deshalb deutliche Vorteile gegenüber den heute häufig verwendeten physikalischen Treibmitteln, wie z. B. den aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

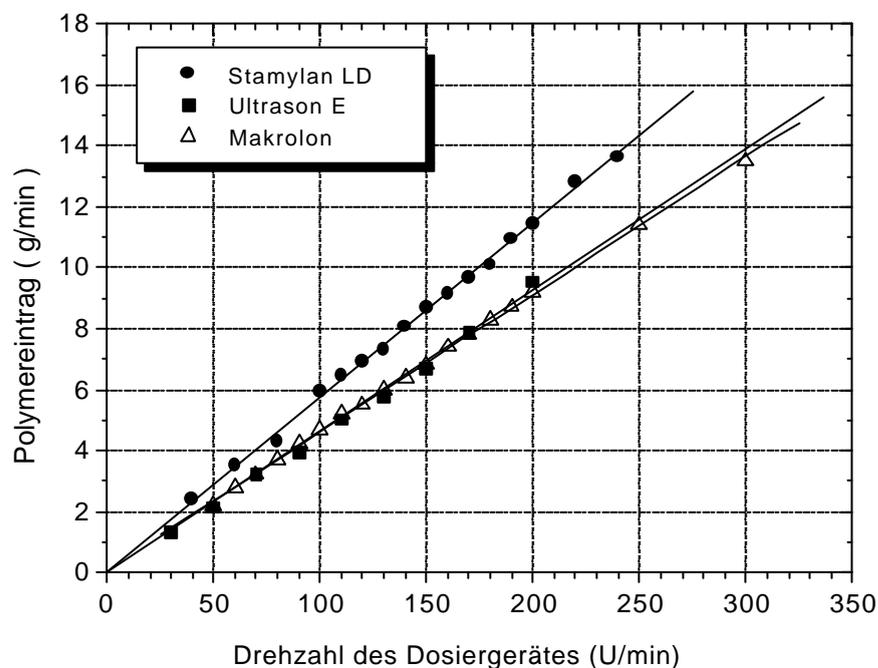
### **3.2 Dosierung der Polymere und von $\text{CO}_2$ im Extruder**

Ein Extrusionsprozess zur Schaumherstellung setzt voraus, dass das Treibgas in genau dosierter Menge kontinuierlich der Polymerschmelze zugeführt wird. Um die Produktionsqualität während der Extrusion unverändert aufrecht zu erhalten, müssen die Konzentration des Treibgases in der Polymerschmelze und damit die Massenströme von Treibmittel und Polymer jeweils konstant bleiben. Anderenfalls wird das aus der Düse extrudierte Polymer unterschiedlich stark aufgeschäumt. Produktionsfehler und Ausschuss sind die Folgen, die den Herstellungsprozess unrentabel machen. Hinzu kommt, dass die Prozessführung aufgrund der schwankenden Treibmittelkonzentrationen schwierig zu kontrollieren ist. Aus diesen Gründen ist das Kalibrieren der Polymer- und  $\text{CO}_2$ -Mengen un-  
abdingbar.

### 3.2.1 Dosierung des Polymers

Bei dem in dieser Arbeit beschriebenen Doppelschneckenextruder kann der Polymerzugabetrichter nicht vollständig mit Polymergranulat gefüllt werden, da aufgrund der Härte der Hochtemperaturpolymere, wie z. B. PES oder PC, die Granulate nicht schnell genug in der Einzugszone des Extruderzylinders erweicht werden können. Eine Überfüllung der Einzugszone mit Polymer hat eine Überschreitung der zulässige Drehmomente im Extruder zur Folge. Aus diesem Grund wird die Durchflussmenge des Polymers mit Hilfe eines dem Trichter vorgeschalteten Schneckendosierapparates geregelt.

Bei der Kalibrierung des Schneckendosierapparates wird das Polymer bei einer vorgegebenen Fördergeschwindigkeit in einen Behälter gefördert. Bei jeder Geschwindigkeit wurde das Polymer 10 Minuten lang gesammelt und gewogen. Die Durchflussmenge der eingesetzten Polymere wurden zu den Drehzahlen des Schneckendosierapparates in Beziehung gesetzt und sind in Abbildung 7 graphisch dargestellt.

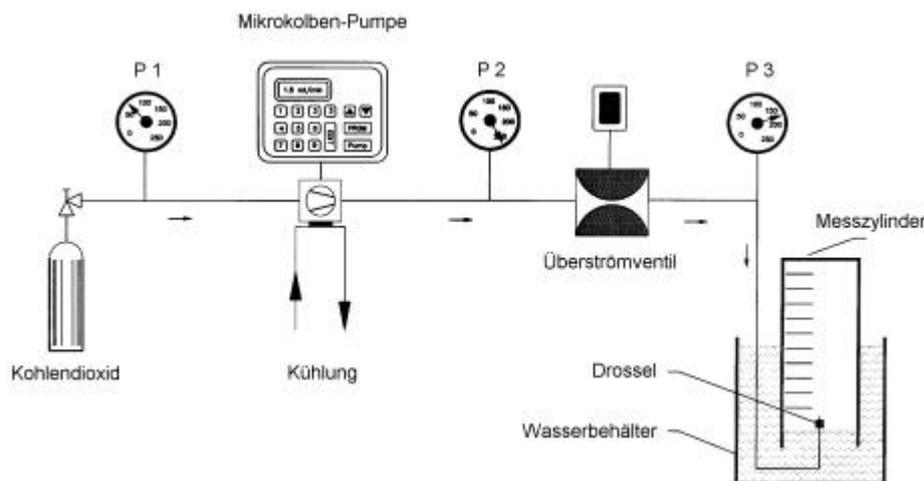


**Abb. 7:** Durchflussmenge der eingesetzten Polymere in Abhängigkeit von der Drehzahl des Dosierapparates.

### 3.2.2 Dosierung von CO<sub>2</sub>

Der Prozessdruck im Extruder liegt zwischen 140 bis 180 bar und kann sich während der Extrusion in diesem Bereich bewegen. Das Treibmittel muss gegen den vorliegenden Druck im Extruder mit einer konstanter Durchflussmenge eingeleitet werden. Der CO<sub>2</sub>-Durchfluss wird dabei über die Hubbewegungsfrequenz der Hochdruck-Mikrokolben-Pumpe geregelt. Die Hubbewegungsfrequenz wurde in ml/min dem Anzeigefenster der Pumpe entnommen.

Da sich das CO<sub>2</sub> bereits an der Injektionsstelle des Extruders im überkritischen Zustand befindet, ist das CO<sub>2</sub> vor der Injektionsstelle weder gasförmig noch flüssig. Die kommerziell erhältlichen Durchflussmesser eignen sich entweder nur für Gase oder nur für Flüssigkeiten. Zur Massenbestimmung des überkritischen CO<sub>2</sub> unter den vorliegenden Einsatzbedingungen waren keine kommerziellen Meßgeräte verfügbar. Um trotzdem eine Massenbestimmung des CO<sub>2</sub>-Durchflusses in Abhängigkeit von der Hubbewegungsfrequenz zu ermöglichen, wurde die in Abbildung 8 dargestellte Vorrichtung zur Kalibrierung verwendet.



**Abb. 8:** Vorrichtung zur Kalibrierung des CO<sub>2</sub>-Durchflusses zur Simulation des Prozessdrucks im Extruder.

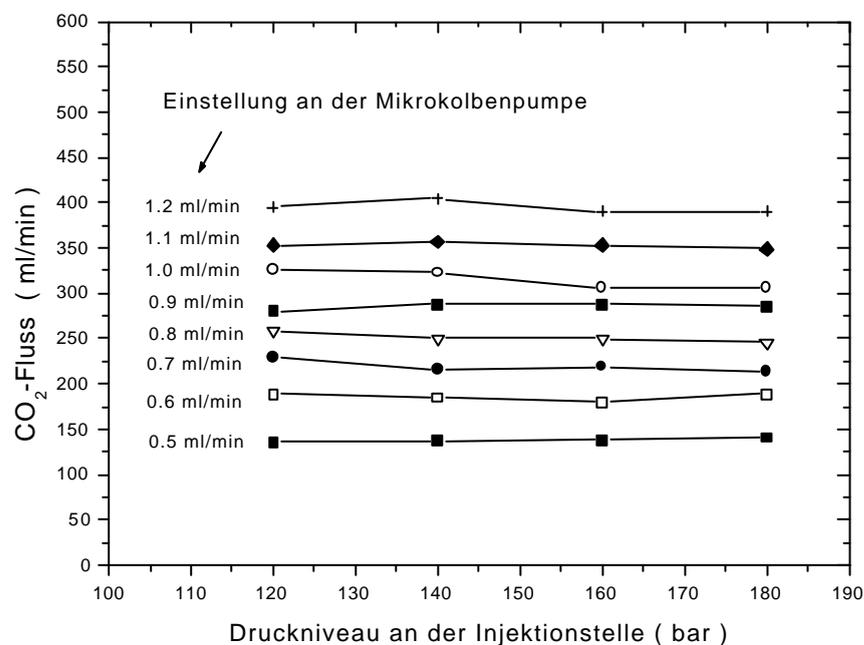
Druckbereich 1 (P1): zwischen der Gasflasche und der Mikrokolben-Pumpe,

Druckbereich 2 (P2): zwischen der Mikrokolben-Pumpe und dem Überströmventil,

Druckbereich 3(P3): hinter dem Überströmventil.

Mit dieser Vorrichtung konnten die Druckbedingungen während des Extrusionsprozesses simuliert werden. Im ersten Druckbereich von ca. 55 bar wurde das CO<sub>2</sub> aus der Vorlageflasche auf 10 °C abgekühlt und dann über die Hochdruck-Mikrokolben-Pumpe im zweiten Druckbereich auf 250 bar verdichtet. Durch das Überströmungsventil floß das CO<sub>2</sub> schließlich in den Druckbereich 3, wobei es einen Druck von 150 bar erreichte. Der dritte Druckbereich entsprach der Gasinjektionsstelle am Extruder. Die Druckhöhe im Druckbereich 3 wurde durch eine Drossel gehalten. Die Drossel bestand aus zwei ineinander verschachtelten Stahlkapillaren mit einer verengten Öffnung. Die Drossel mit der verengten Öffnung wurde in einem Wasserbehälter positioniert und das austretende CO<sub>2</sub> mit einem wassergefüllten Messzylinder gesammelt.

Die Druckschwankungen im Extruder wurden mit Hilfe einer Drossel über unterschiedliche Widerstände simuliert. Der Druck im Druckbereich 3 wurde jeweils bei 120, 140, 160 und 180 bar auf diesem Niveau gehalten. Bei jedem erreichten Druckniveau wurde die Hubbewegungseinstellung an der Mikrokolben-Pumpe von 0,5 bis 1,2 ml/min schrittweise geändert und das Durchflussvolumen des ausgetretenen Gases gemessen. In Abbildung 9 sind die Durchflussvolumen in Abhängigkeit vom Druckniveau des Druckbereiches 3 aufgetragen.

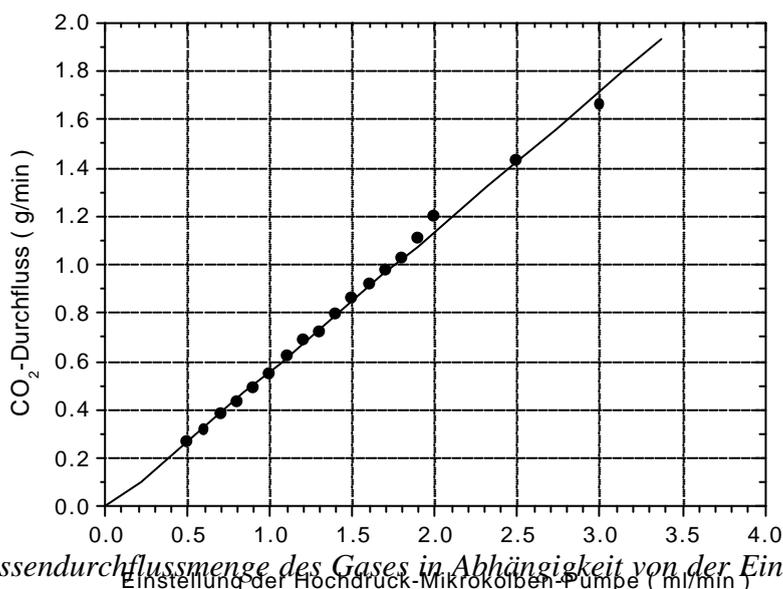


**Abb. 9:** Einfluss des Druckniveaus an der Injektionsstelle am Extruder auf die Gas-Durchflussmenge.

Aus der Abbildung 9 ist zu erkennen, dass die Druckschwankung im Extruder keinen Einfluss auf die CO<sub>2</sub>-Durchflussmenge hatte. Aufgrund dieser Erkenntnis wurde das Druckniveau im Druckbereich 3 auf 150 bar gehalten und die Kalibrierung der Mikrokolben-Pumpe im Bereich von 0,5 bis 3,0 ml/min durchgeführt. Das gesammelte Gasvolumen  $V$  kann unter Berücksichtigung der Dichte unter den vorliegenden Messbedingungen ( $T=21^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1\text{ bar}$ ) auf die Masse  $m$  umgerechnet werden

$$m = V \cdot \rho_{\text{CO}_2} \quad (24)$$

wobei  $\rho_{\text{CO}_2}$   $1,809 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$  bei  $21^{\circ}\text{C}$  und 1 bar beträgt [99]. Die Durchflussmenge des Gases verläuft linear zur Einstellung der Mikrokolben-Pumpe, wie in der Abbildung 10 gezeigt wird. Dieses Verhältnis wurde ebenfalls gravimetrisch bestätigt, indem eine 1 Liter CO<sub>2</sub>-Flasche auf eine Waage gestellt und der Gewichtverlust der Flasche während des Versuchs permanent gemessen wurde.



**Abb. 10:** Massendurchflussmenge des Gases in Abhängigkeit von der Einstellung der Hochdruck-Mikrokolben-Pumpe.

Aus der Kombination der Kalibrierungsdiagramme für die Polymer- und CO<sub>2</sub>-Dosierung lässt sich das Massenverhältnis von CO<sub>2</sub> zu Polymer bestimmen. Für den Schäumungsprozess war es von großer Bedeutung, dass ein gewünschtes Gas/Polymer-Verhältnis vor und während des Extrusionsprozesses durch gezielte Einstellung des Polymerdosierapparates und der Mikrokolben-Pumpe erreicht werden konnte.

### **3.3 Charakterisierung der Porenstruktur der Membranen**

Zu den zu charakterisierenden Kenngrößen einer porösen Membran gehören die Porengröße, die Porendichte, die Dichte und die Porosität der Membran [2,3]. Die Schaummorphologie, die Porengröße sowie die Porendichte können mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht werden. Die Dichte und die Porosität der Extrudate wurden durch Messungen des geometrischen Volumens und des Gewichtes ermittelt. Die Messungen der Gas- und Wasserpermeabilität dienen zur Überprüfung der Offenporigkeit der extrudierten Hohlfadenmembranen. Die „Bubble-Point“-Methode wurde zur Bestimmung der größten durchgehenden Pore in einer offenporigen Membran eingesetzt.

#### **3.3.1 Untersuchung der Schaummorphologie und der Porengröße**

Die Porenmorphologie von Hohlmembranen wurde mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Dazu wurde das Gerät JEOL JSM 6400 F benutzt.

Zuerst wurde der zu untersuchende Hohlfaden wie folgt präpariert. Der Hohlfaden wurde auf einen Dorn gesteckt und anschließend im flüssigen Stickstoff gebrochen, um die Schaumstruktur an der Schnittfläche nicht zu verschmieren. Polymerproben sind in der Regel nicht leitfähig. Um trotzdem Ladungen ableiten zu können und den Kontrast zu verbessern, wurde die Probe mit einer dünnen Metallschicht (Palladium, mit einer Schichtdicke von ca. 2 nm) beschichtet. Nach der Präparation wurde die Probe dann im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Im Querschnitt ist dabei der innere Aufbau des Hohlfadens sichtbar. Die Ansicht der inneren bzw. äußeren Oberflächen konnten gegebenenfalls ebenfalls durch Rasterelektronenmikroskopie untersucht werden.

Die durchschnittliche Porengröße wurde aus den digitalisierten REM-Bildern mit Hilfe einer Bildanalyse-Software „analySIS“ ermittelt. Dabei wurden aus einem REM-Bild die Porendurchmesser (in  $\mu\text{m}$ ) von 50 bis 100 Poren gemessen. Daraus ergaben sich dann die durchschnittliche Porengröße und die Porengrößenverteilung.

### 3.3.2 Bestimmung der Dichte und der Porosität

Um die Dichte eines verschäumten Hohlfadens bestimmen zu können, benötigt man einen gleichmäßigen Hohlfaden mit einer Länge von ca. 10 cm. Die exakte Länge und das Gewicht des Hohlfadens  $L_{HF}$  wurden gemessen. Die Querschnittfläche  $A_Q$  wurde dabei wie folgt ermittelt. Mit einem Mikrometer wurde der Außendurchmesser  $D_{HF}$  gemessen und daraus der Mittelwert errechnet. Unter dem Mikroskop wurde der Faden dann zwischen den zwei Backen des Mikrometers vorsichtig zusammengepresst, bis die Innenflächen von beiden Seiten gerade in Berührung kommen. So wurde die doppelte Wanddicke  $d_{HF}$  ermittelt. Dieser Vorgang wurde fünfmal wiederholt, um einen Mittelwert zu erhalten. Die durchschnittliche Querschnittfläche ergab sich danach aus der Gleichung 25.

$$A_Q = \frac{\rho}{4} \cdot [D_{HF}^2 - (D_{HF} - d_{HF})^2] \quad (25)$$

Die Dichte des verschäumten Hohlfadens ließ sich aus Gleichung 26 errechnen.

$$\mathbf{r}_{HF} = \frac{m}{\frac{\rho}{4} \cdot [D_{HF}^2 - (D_{HF} - d_{HF})^2] \cdot L_{HF}} \quad (26)$$

Aus der Dichte des unverschäumten Polymers  $\mathbf{r}_0$  ergab sich die Porosität  $\mathbf{e}$

$$\mathbf{e} = 1 - \frac{\mathbf{r}_{HF}}{\mathbf{r}_0} \times 100\% \quad (27)$$

Die Porosität gibt den Prozentanteil des Hohlraumes eines Schaumstoffes an.

### 3.3.3 Bestimmung der Porendichte (Keimbildungsdichte)

Die Porendichte wurde nach Kumar [100] bestimmt. Dabei wird aus einem REM-Bild mit einer bestimmten Vergrößerung  $M$  die Anzahl der gesamten Blasen  $n$  gezählt. Wenn  $A$  die Fläche des REM-Bildes mit der Einheit  $[\text{cm}^2]$  ist, dann ist  $\left(\frac{n}{A/M}\right)$  die Flächendichte oder die Porenanzahl pro  $\text{cm}^2$  geschäumten Polymers. Nimmt man nun an, dass eine gleichmäßige Porenverteilung vorliegt, ergibt sich aus der Wurzel der Flächendichte die lineare Porendichte oder die Porenanzahl pro cm

geschäumten Polymers. Wird die lineare Porendichte kubiert, erhält man die Porenanzahl pro  $\text{cm}^3$  geschäumten Polymers

$$N_f = \left( \frac{n \cdot M^2}{A} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (28)$$

wobei  $N_f$  die Porenanzahl pro  $\text{cm}^3$  geschäumten Polymers

$n$  die Anzahl der Poren auf dem REM-Bild

$A$  die Fläche des REM-Bildes in  $\text{cm}^2$

$M$  der Vergrößerungsfaktor des REM-Bildes ist.

Wenn innerhalb eines  $1 \text{ cm}^3$  geschäumten Polymers das von Hohlräumen besetzte Volumen als  $V_f$  bezeichnet wird, so ist das vom Polymer besetzte Volumen  $(1 - V_f)$ . Die in  $1 \text{ cm}^3$  geschäumtem Polymer enthaltenen Poren müssen aus  $(1 - V_f) \text{ cm}^3$  ungeschäumten Polymer entstanden sein. Daher beträgt die Porendichte pro  $\text{cm}^3$  ungeschäumten Polymer  $N_0$ .

$$N_0 = \frac{N_f}{1 - V_f} \quad (29)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung 27 ergibt sich für die Poren- bzw. Nuklierungsdichte  $N_0$

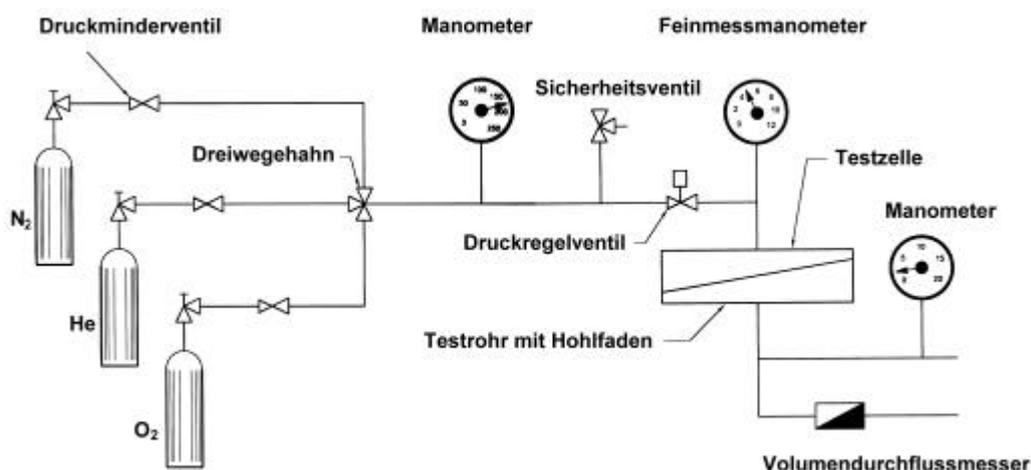
$$N_0 = N_f \cdot \frac{r_0}{r_{HF}} \quad (30)$$

### 3.3.4 Bestimmung der Gas- und Wasserpermeabilitäten

Die Messungen der Gas- und Wasserpermeabilitäten sollten Aussagen darüber machen, ob die Hohlfäden eine offenporige Schaumstruktur aufweisen. Im Bereich der Membran- bzw. Polymerentwicklung wird oftmals die nicht auf die Schichtdicke bezogene Permeabilität verwendet, weil sie Aufschluss über die intrinsische Durchlässigkeit des betreffenden Membranmaterials gibt. Die Permeabilität  $L$  gibt die infolge der aufgetragenen Druckdifferenz  $\Delta p$  während der Zeit  $t$  durch die Membranfläche  $A_M$  hindurchtretende Gasmenge an (Gleichung 31).

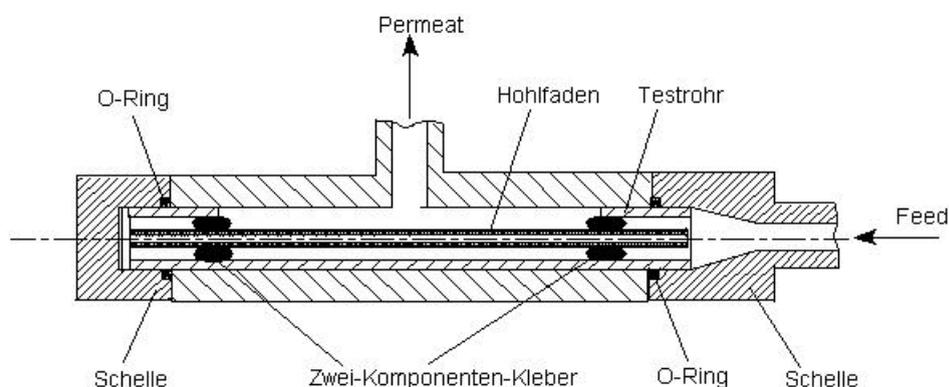
$$L = \frac{\dot{V}}{A_M \cdot \Delta p} \quad \text{mit der Einheit} \quad \left( \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}} \right) \quad (31)$$

Die Messungen der Gaspermeabilitäten wurden an einem Membranteststand durchgeführt (Abbildung 11).



**Abb. 11:** Schematischer Aufbau der Anlage zur Permeabilitätsmessung der Hohlfäden für reine Gase.

Als Prüfgase wurden  $N_2$ ,  $O_2$  und He verwendet. Für die Permeationsmessungen wurde das Prüfgas bei einem Druck von 5,0 bar auf die Innenseite des Hohlfadens durch den Feedraum geleitet. Die Druckdifferenz zwischen der Innenseite und der Außenseite eines Hohlfadens bewirkt einen Stoffstrom durch den Hohlfaden, vorausgesetzt, dass der Hohlfaden durchlässig ist. Die Volumenströme auf der Permeatseite wurden mit Volumenstrommessern gemessen. Zur Verfügung standen fünf Volumenstrommesser mit unterschiedlichen Messbereichen von 5, 50, 500, 5000 und 50000 ml/min.



**Abb. 12:** Membrantestzelle mit Testrohr für die Gaspermeabilitätsmessung.

Der Innenteil der Anlage ist die in Abbildung 12 gezeigte Membrantestzelle. In der Testzelle befindet sich das Testrohrmodul mit den geschäumten Hohlfäden. Um das Modul für Hohlfäden anzufertigen, wurden Hohlfäden in ein Stahlrohr mit einer seitlich offenen Nut eingelegt. Von beiden Seiten des Rohres wurden die Innenräume zwischen der Innenwand des Rohres und den Hohlfäden mit einem Zwei-Komponenten-Kleber gefüllt, um den Innenraum des Hohlfadens vom Außenraum zu trennen. Dann wurde das Rohr im Trockenschrank bei 50 °C für mehrere Stunden getrocknet, um den Zwei-Komponenten-Kleber auszuhärten.

### **3.3.5 Bestimmung der größten durchgehenden Poren**

Die größten durchgehenden Poren wurden mit Hilfe der „Bubble-Point“ Methode bestimmt. Dabei wird der Blasendruck bestimmt, der eine Aussage über die größten Poren ermöglicht. Der Bubble-Point-Test bestimmt die maximale Porengröße einer Membran. Die Probe wird mit einem Fluid bekannter Oberflächenspannung gesättigt und der Luftdruck an der Probe solange in kleinen Schritten erhöht, bis die ersten Blasen zu erkennen sind. Der Druck an diesem Punkt wird aufgenommen, und der „Bubble Point“ ist die diesem Druck entsprechende Porengröße [101].

Für die Bubble-Point-Messungen wurde ein Porometer der Firma PMI verwendet. Der messbare Porenbereich lag zwischen 0,013 bis 500 µm. Für die Messung wurde ein perfluorierter Kohlenwasserstoff („Porewick“ der Firma PMI) als das benetzende Fluid eingesetzt. Es durchfeuchtet das Probenmaterial sehr schnell, hat eine geringe Oberflächenspannung ( $1,6 \times 10^{-2}$  N/m) und einen niedrigen Dampfdruck. Die Hohlfadenmembranen wurden auf einem selbst konstruierten Probenträger mit Zweikomponenten-Kleber befestigt. Vor der Messung wurden die Proben in die benetzende Flüssigkeit „Porewick“ getaucht und anschließend für ca. 1 Stunde unter Vakuum gesetzt, damit gewährleistet wird, dass die Poren vollständig mit Flüssigkeit benetzt sind. Danach wird der Probenträger in der Messkammer installiert. Eine Stickstoffflasche mit einem Ausgangsdruck von 40 bar diente als Gasquelle. Die Messung wurde so gestartet, dass Stickstoff mit schrittweise erhöhtem Druck in den inneren Raum der Hohlfäden geleitet wurde.

Das Messprinzip beruht auf der kapillaren Anziehungskraft einer Flüssigkeit in Poren [102]. Für jede Porengröße gibt es nach der Washburn Gleichung einen entsprechenden Druck

$$d = \frac{4g \cdot \cos \mathbf{q}}{p} \quad (32)$$

mit  $d$  als dem Poren- oder Kapillardurchmesser,

$g$  als der Oberflächenspannung des benetzenden Fluids,

$\mathbf{q}$  als dem Kontaktwinkel ( $\cos \theta = 1$ , wenn die Probenoberfläche von der Flüssigkeit komplett benetzt wird),

$p$  als dem angewandten Druck.

Der Druck  $p$  wird benötigt, um die kapillare Anziehungskraft der Flüssigkeit in der Pore zu überwinden. Dadurch wird die Flüssigkeit aus der Pore verdrängt und die Luft kann durch die Pore strömen. Die Flüssigkeit muss die Probenoberfläche dabei komplett benetzen. Wenn die Flüssigkeit die Probe nicht vollständig benetzt, fällt das Messergebnis größer als die tatsächliche maximale Porengröße aus. Die Flüssigkeit muss einen geringen Dampfdruck haben, damit sie nur solange in den Poren bleibt, bis sie vom entsprechenden Druck herausgetrieben wird.

### 3.4 Untersuchungen der Materialeigenschaften der Membranen

Membranen müssen mechanische Belastungen widerstehen, um ihre Integrität zu gewährleisten. Die Zugfestigkeit, der Berst- und der Implosionsdruck sind Kenngrößen für die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von Hohlfadenmembranen. Die räumlichen und die lyophilen Oberflächeneigenschaften von Hohlmembranen können mit Hilfe von Rauigkeits- und Kontaktwinkelmessungen bestimmt werden.

#### 3.4.1 Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften

##### 3.4.1.1 Bestimmung der Zugfestigkeit

Zugfestigkeitsmessungen erfolgten mit der Auftisch-Universalfestigkeits-Prüfmaschine "TIRA-test 2600" der Firma TIRA Maschinenbau GmbH, Rauenstein. Geprüft wurden mindestens fünf Proben pro Messung. Vor den Messungen waren die Querschnittflächen  $A_Q$  der Hohlfäden zu

bestimmen. Die Messlänge betrug 50 mm. Der eingestellte Kraftaufnehmer war 100 N. Die Vorkraft betrug 1,00 N. Die Zuggeschwindigkeit wurde auf 10 mm/min eingestellt. Die Messwerte und die Spannungs-Dehnungs-Kurven wurden automatisch registriert. Bei der Messung muss beachtet werden, dass die Einspannkräfte nicht zu hoch liegen dürfen, da es sonst zu einem starken Einfluss auf das Prüfergebnis kommen kann. Das Verrutschen der Proben ist zu vermeiden. Die Prüfungen erfolgten unter Normalbedingungen.

Der Zugversuch vermittelt einen Einblick in das Kraft-Verformungsverhalten der verschäumten Hohlfäden bei einachsiger Zugbeanspruchung. Durch die Erfassung von Kraft-Längenänderungs-Diagrammen werden die Zusammenhänge zwischen der Kraft und der Verformung leicht überschaubar. Die Kräfte- und Längenänderungen werden in Spannungen und Dehnungen umgerechnet. Man erhält ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm. Aus dem Diagramm werden die mechanischen Kennwerte, wie z. B. die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung, ermittelt.

Die Zugfestigkeit  $s_B$  ist definiert als die auf den Anfangsquerschnitt des Probekörpers beim Zugversuch aufzuwendende Höchstkraft [103]. Die Bruchdehnung ist die auf die ursprüngliche Messlänge des Probekörpers bezogene Änderung der Messlänge im Augenblick des Reißens des Probekörpers während des Zugversuches.

Die ermittelten Kennwerte dienen in erster Linie der Qualitätskontrolle und dem orientierenden Eigenschaftsvergleich. Die Zugfestigkeit gibt einen Hinweis auf die Spannung, die auch bei kurzzeitiger Beanspruchung nicht überschritten werden darf, ohne dass eine irreversible Veränderung hervorgerufen wird. Aus der Bruchdehnung kann man erkennen, ob die Probe relativ spröde oder elastisch ist.

### 3.4.1.2 Berst- und Implosionsdruck

Der Berst- und der Implosionsdruck sind mechanische Spezifikationen für Hohlfadenmembranen. Der Berstdruck ist der im Inneren eines Hohlfadens anliegende Druck, bei dem eine mechanische Veränderung in dem Maße auftritt, dass der Hohlfaden zerplatzt und das Gas austritt. Der Implosionsdruck ist der dem äußeren Raum anliegende Druck, bei dem der Kollaps des Hohlfadens nach innen auftritt und das Gas austritt. Zur Sicherheit muss der Betriebsdruck weit unterhalb des zulässigen Berst- bzw. Implosionsdruckes liegen.

Als Druckquelle wurde  $N_2$  in einer Stahlflasche mit einem Druck von 200 bar verwendet. Die Druckmessung erfolgte mit einem kalibrierten Manometer. Die Geschwindigkeit der Druckerhöhung konnte mit einem Ventil geregelt werden. Der geschäumte Hohlfaden wurde mit Hilfe eines Zweikomponenten-Klebers in ein Testrohrmodul eingebettet. Dabei wurde die gleiche Methode wie für die Anfertigung des Testrohr-Moduls für die Messung der Gaspermeabilitäten verwendet. Die seitlich offene Nut im Stahlrohr hatte jedoch nur eine Länge von ca. 1 cm und war viel kürzer als beim Stahlrohr für die Gaspermeabilitätsmessung. Der Grund dafür war, dass bei den Messungen des Berst- bzw. Implosionsdruckes ein hoher Gasfluss durch die Membranfläche vermieden werden musste. Ansonsten entsteht ein großer Druckgradient auf der Feedseite, der eine genaue Messung des Druckes auf dieser Seite erschwert.

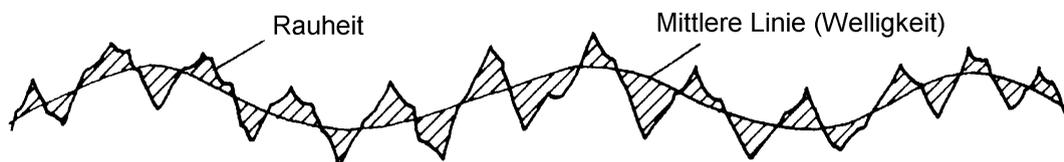
Für die Messungen des Berstdruckes wurde  $N_2$  in die innere Seite des Testrohres, d. h. in den Innenraum des Hohlfadens, eingeleitet. Der Druck wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von ca. 0,5 bar/s erhöht, bis der Hohlfaden platzte. Die Ausgangsseite am Testrohr wurde an einem Kunststoffschlauch angeschlossen, dessen Ende in einem Wasserbad liegt. Das Platzen des Hohlfadens war an der Anzeige des Manometers zu erkennen, die nicht mehr steigt, sondern stagniert oder gar sinkt, und sich gleichzeitig ein sprunghaft anwachsender, heftiger Gasfluss unter dem Wasser entwickelt.

Die Messung des Implosionsdruckes erfolgte nach der gleichen Art und Weise, wie die Bestimmung des Berstdruckes, nur wurde der  $N_2$  in die äußere Seite des Testrohres, d. h. in den Außenraum des Hohlfadens, eingeleitet.

### 3.4.2 Untersuchung der Oberflächenrauigkeiten

Die Qualität einer Membran wird von ihrer Oberflächenstruktur erheblich beeinflusst. Eine glatte Membranoberfläche führt bei einer Überströmung zu einer unzureichenden Turbulenz. Je nach Anwendungsfall kann diese Überströmung aufgrund fehlender Oberflächenturbulenzen an den Grenzflächen zwischen der Membran und dem Medium zu Ablagerungen und somit zu einer Reduzierung der wirksamen Membranfläche führen.

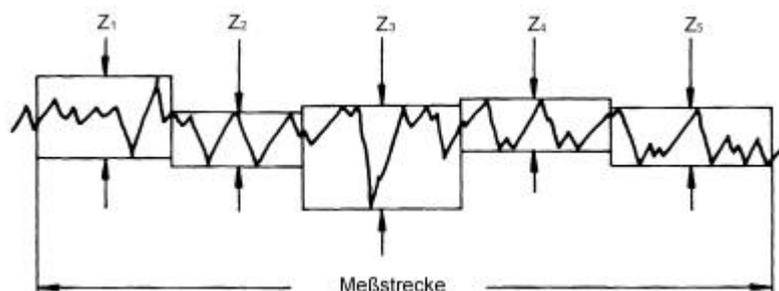
Eine Aussage über die Oberflächenstruktur der extrudierten Membranen kann mit Hilfe von Rauigkeitsmessungen gemacht werden. Alle realen Oberflächen weisen Abweichungen von der geometrisch idealen Gestalt auf. Gemäß DIN 4760 setzen sich die Gestaltabweichungen aus sich überlagernden Formabweichungen, Welligkeiten und Rauheiten zusammen. Um die Gestaltabweichungen getrennt voneinander charakterisieren zu können, wurden die Oberflächen-Kennwerte definiert und genormt. Der Unterschied zwischen den sich überlagernden Gestaltabweichungen liegt in ihrer horizontalen Merkmalsausprägung (siehe Abbildung 13).



**Abb.13:** Unterscheidung der Gestaltabweichungen [104].

Die Formabweichung ist langwellig und erstreckt sich oftmals über die gesamte Fläche. Eine Welligkeit kann angenommen werden, wenn das Verhältnis des Wellenabstandes zur Wellentiefe zwischen 100:1 und 1000:1 beträgt. Wellen sind überwiegend periodisch auftretende Abweichungen. Bei der Rauheit betragen die Abstände von Rille zu Rille das 5- bis 100fache der Rauhtiefe, wobei die Abweichungen regelmäßig oder auch unregelmäßig wiederkehren können [104].

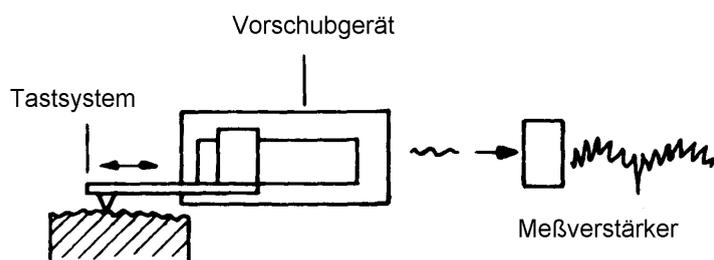
Ein aussagekräftiger Kennwert für die Oberflächen-Rauhigkeit ist die Rauhtiefe mit der Bezeichnung  $R_z$  nach DIN 4768. Die Rauhtiefe  $R_z$  ist der Mittelwert aus den Einzelrauhtiefen fünf aufeinander folgender Einzelmeßstrecken (Abbildung 14).



**Abb. 14:** Auswertung der Rauheitswerte  $R_z$  [104].

$$R_z = \frac{R_{z1} + R_{z2} + R_{z3} + R_{z4} + R_{z5}}{5} \quad (33)$$

Zur Messung der Rauhtiefe wurde der „Hommel Tester T1000“ der Hommelwerke GmbH mit einem Messbereich für Rauhtiefen von 80  $\mu\text{m}$  verwendet. Das Messprinzip dieses Gerätes ist das Oberflächen-Tastschnittverfahren. Das Tastschnittverfahren ermöglicht eine quantitative Oberflächenmessung, welche die qualitativen Aussagen der REM-Aufnahmen ergänzt. Bei diesem Verfahren wird die dreidimensionale Oberfläche in einem zweidimensionalen Profilschnitt abgetastet (Abbildung 15).



**Abb. 15:** Aufbau des Mikrotastsystems für das Tastschnittverfahren [104].

Zur Erfassung der Feingestaltabweichung dient eine feine Diamant-Tastspitze. Diese Tastspitze ist in einem Tastsystem eingebaut. Die Diamant-Tastspitze ist kegelförmig und hat einen Winkel von  $90^\circ$ . Der Spitzenradius betrug  $5\ \mu\text{m}$ . Um auch die Oberflächen weicherer Polymere beim Abtastvorgang nicht zu beschädigen, muss die Messkraft möglichst gering sein. Sie lag bei  $0,8\ \text{mN}$ . Die Messstrecke betrug  $4,0\ \text{mm}$ . Die Taststrecke betrug  $4,8\ \text{mm}$  und ist die Strecke, die das Tastsystem während des Messvorganges zurücklegte, und besteht somit aus der Vor- und Nachlaufstrecke und der Messstrecke. Eine Tastgeschwindigkeit von  $0,5\ \text{mm/s}$  war der Taststrecke zugeordnet.

Wird das Tastsystem mit Hilfe eines Vorschubgerätes über die Oberfläche geführt, werden die Oberflächenabweichungen von der Tastspitze erfasst. Die durch die Profilzerklüftung der Oberfläche bedingten vertikalen Lageveränderungen der Tastspitze werden durch einen im Tastsystem befindlichen elektromechanischen Wandler in elektrische Signale umgewandelt und dem Mess- und Auswerterechner zugeleitet.

### 3.4.3 Kontaktwinkelmessung

Kontaktwinkelmessungen ermöglichen eine Charakterisierung der Oberfläche von Hohlfadenmembranen. Zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens der Hohlfadenmembranen wurden die Kontaktwinkel an Hohlfadenmembranen gemessen.

Die Messung des Kontaktwinkels an einer sich in Ruhe befindenden Grenzfläche fest/flüssig/gasförmig liefert den statischen Kontaktwinkel  $\mathbf{q}$  (Abbildung 16). Aus der Summe, der auf die parallel zur Festkörperoberfläche wirkenden Spannungsvektoren, ergibt sich dabei die Young'sche Gleichung [105]

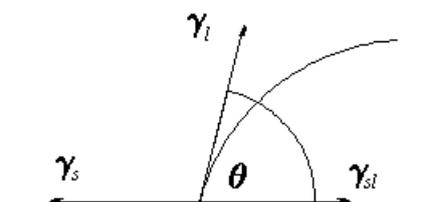
$$\mathbf{g}_s = \mathbf{g}_{sl} + \mathbf{g}_l \cdot \cos \mathbf{q} \quad (34)$$

mit  $\mathbf{g}$  = Oberflächenspannung des Festkörpers

$\mathbf{g}$  = Oberflächenspannung der Flüssigkeit

$\mathbf{g}_l$  = Grenzflächenspannung an der Phasengrenze fest/flüssig

$\mathbf{q}$  = Kontaktwinkel.



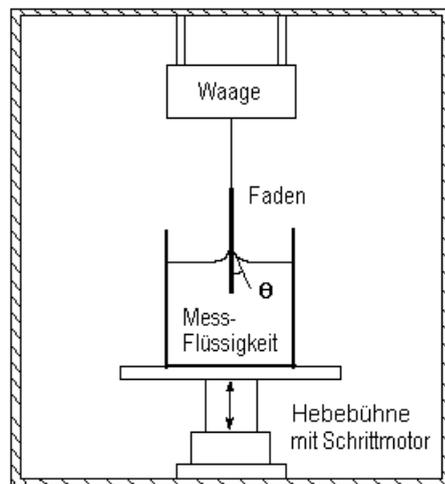
**Abb. 16:** Ausbildung eines Kontaktwinkels beim Kontakt einer Flüssigkeit mit einem Festkörper im Gleichgewicht.

Die Young'sche Gleichung gilt jedoch nur bei ideal glatten und sehr sauberen Oberflächen. Bei Festkörpern mit einer rauen und inhomogenen Oberfläche ist der Fortschrittswinkel  $\alpha_a$  (advancing angle) entscheidend für die Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften [106,107]. Der Fortschrittswinkel ist der Winkel, der sich bei einer Vergrößerung des Tropfenvolumens und dem damit verbundenem Vorrücken der Randlinie auf der Unterlage einstellt. Der Winkel, der unter Verringerung des Tropfenvolumens bei zurückwandernder Randlinie erhalten wird, wird als Rückzugswinkel  $\alpha_r$  (receding angle) bezeichnet. Die Differenz zwischen Fortschritt- und Rückzugswinkel wird Kontaktwinkel-Hysterese genannt. Nur bei ideal glatten und sehr sauberen Oberflächen sind die beiden Winkel gleich. In der Praxis tritt fast immer eine mehr oder weniger deutliche Hysterese auf, wobei der Rückzugswinkel stets den kleineren Wert besitzt.

Die Kontaktwinkelmessung an den Hohlfadenmembranen wurden mit dem Prozessor-Tensiometer K14 der Firma Krüss GmbH durchgeführt. Das Messprinzip basiert auf dem Einzelfaser-Wilhelmy-Verfahren (Abbildung 17) [105]. Reines deionisiertes Wasser mit einer Oberflächenspannung von 72,7 mN/m diente als Messflüssigkeit. Der Hohlfaden wurde senkrecht mit einer Geschwindigkeit von 2 mm/min bis zu 12 mm tief ins Wasser eingetaucht. Bei Berührung des Fadens mit dem Wasser stellte sich ein Kontaktwinkel ein. Der Fortschrittswinkel während des Eintauchvorganges wurde automatisch aufgezeichnet. Beim Herausziehen des Hohlfadens wurde auch der Rückzugswinkel gemessen. Für jeden Hohlfaden wurde die dynamische Kontaktwinkel-Hysterese während dreier Zyklen von der Benetzung zur Entnetzung gemessen. Nach der Messung der Hysterese des statischen Kontaktwinkels können aus dem Vergleich des Fortschrittswinkels mit dem Rückzugswinkel

der Einzelfaser noch zusätzliche Kenntnisse über die Rauigkeit der Hohlfadenoberfläche gewonnen werden.

Für die Berechnung des Kontaktwinkels wurden nur die Daten, die innerhalb der Tauchtiefe zwischen 1 und 12 mm liegen, herangezogen. Deshalb wurden die Datenpunkte aus dem Zyklus von der Benetzung bis zur Entnetzung durch lineare Regression angepasst und auf eine Eintauchtiefe von 0 mm extrapoliert.



**Abb. 17:** Schematischer Aufbau eines Einzelfaser-Wilhelmy-Tensiometers.

## 4. Konzeption der Extrusionsapparatur

Das Ziel, sogenannte mikrozelluläre Schäume in einem kontinuierlichen Extrusionsprozess herzustellen, wurden in den vergangenen Jahren von einigen Forschungsgruppen verfolgt. So berichteten z. B. Park und Suh [39] von einem Schnecken-Extruder, der mit Hilfe eines statischen Mixers Polymer-Gas-Lösungen erzeugt und mit Hilfe eines Heizelementes die Keimbildung der Poren vorab initiiert. Des Weiteren beschrieben sie, dass die Keimbildung auch durch die Verwendung eines Druckabfall-Elementes erreicht werden konnte [40]. Ein weiterer Prozess, bei dem ein Kaskaden-Extruder verwendet wurde, wurde von Baumgartl et al. beschrieben [108].

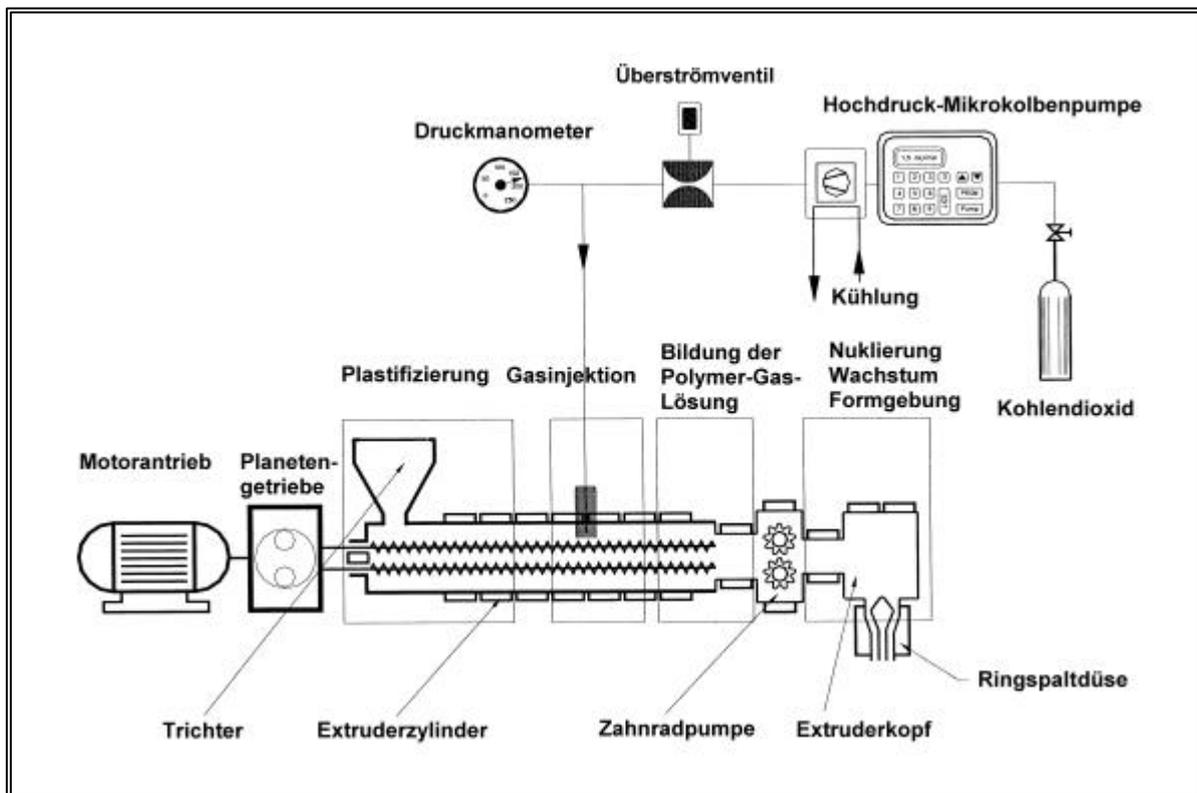
In dieser Arbeit wird ein neues Extrusionssystem vorgestellt. Dieses Extrusionssystem enthält einen modular aufgebauten Doppelschnecken-Extruder und eine Zahnradpumpe, an der ein Extruderkopf angeschlossen ist. Ein zweiter Extruder oder ein statischer Mixer sind in diesem Extrusionssystem nicht erforderlich. Die Konzeption und die Konstruktion der Extrusionsanlage werden im folgenden detailliert beschrieben. Wichtige Schritte waren u. a. der Aufbau des Extruders, die Konzeption der Schneckenkonstruktion, die Optimierung der Gasinjektionstechnik, die Verwendung einer Zahnradpumpe und die Düsenkonstruktion.

### 4.1 Aufbau des Extruders und Prozessbeschreibung

Der Hauptbestandteil der Extrusionsanlage ist ein Extruder mit gleichlaufenden Doppelschnecken. Die modulare Blockbauweise des Extruders in Form von acht Zylindern, welche in beliebiger Reihenfolge angeordnet werden können, ermöglicht eine flexible Anpassung an wechselnde Anforderungsprofile. Die Verbindung der Zylinder erfolgte durch Klammerflansche. Jeder dieser acht Zylinder kann entsprechend wechselnder Anforderungsprofile mit Messfühlern, Entgasungs- oder Gaszuführungsanlagen ausgestattet werden. Die Schnecken sind in Segmenten modular mit einem Durchmesser von 25 mm und einem L/D-Verhältnis von 32 angeordnet. Weitere Bestandteile der Extrusionsanlage sind eine Gasvorlage (CO<sub>2</sub>), eine Hochdruck-Mikrokolbenpumpe zur präzisen

Gasdosierung, eine Zahnradpumpe zwischen dem Extruderzylinder und dem Extruderkopf, eine Ringspaltdüse und eine Aufwickelvorrichtung. Die Hauptgruppen Extruder, Zahnradpumpe, Extruderkopf und Düse werden durch Heiz- und Kühleinrichtungen sowie Temperatur- und Drucksensoren geregelt und überwacht.

In Abbildung 18 ist der Aufbau der Extrusionsanlage schematisch dargestellt. Die Abbildung 19 zeigt ein Foto der Versuchsanlage.



**Abb. 18:** Schematischer Aufbau der Extrusionsanlage.



**Abb. 19:** Foto der Extrusionsanlage mit der Zahnradpumpe und dem Extruderkopf.

Das Polymergranulat wurde mit Hilfe des Dosierapparates „K-QX2“ der Firma K-Tron AG (Schweiz) in den Extruderzylinder eingefüllt und in der Plastifizierungszone geschmolzen. Hinter der Plastifizierungszone wurde eine vordefinierte Menge  $\text{CO}_2$  über die Hochdruck-Mikrokolben-Pumpe injiziert und in den anschließenden Mischzonen mit der Polymerschmelze intensiv vermischt. Die Fließmenge von  $\text{CO}_2$  konnte gravimetrisch bestimmt werden, indem die kleine  $\text{CO}_2$ -Stahlflasche (1 Liter) auf einer präzisen Waage gewogen wurde. Die Menge des zugeführten Polymergranulates und die  $\text{CO}_2$ -Menge bestimmte das Gas/Polymer-Verhältnis. Über die Frequenz der Mikrokolbenpumpe wurde die Gasmenge geregelt, so dass die vordefinierten Gewichtsprozente des Gas/Polymer-Verhältnisses gewährleistet waren.

Der verwendete Doppelschneckenextruder hat als gleichlaufender Extruder die Eigenschaft, das geschmolzene Polymer schnell und schonend zu mischen und zu homogenisieren. Bei dieser Auslegung der Anlage beträgt die Verweilzeit des Polymers im Extruder, vom drucklosen Bereich der Polymerzugabe bis zur Abgabe des fertig geschäumten Hohlfadens aus der Düse, weniger als 30 Minuten. Somit wird eine Zersetzung des verwendeten Polymers während des Prozesses verhindert.

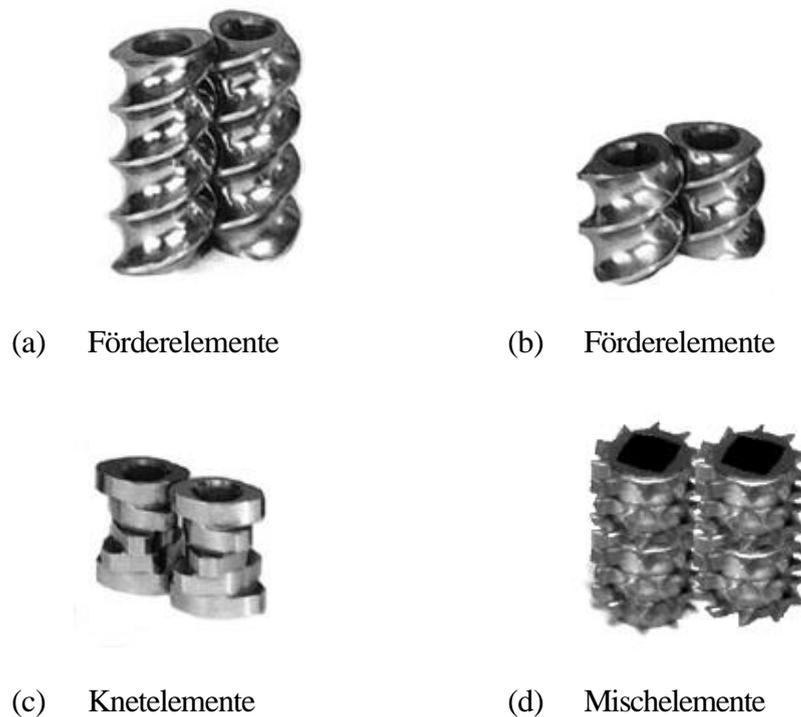
Die Polymerschmelze wird über die Zahnradpumpe in den Extruderkopf gefördert. Durch Variation der Drehzahl der Zahnradpumpe werden die eingehende und ausgehende Durchflußmenge im Gleichgewicht gehalten. Die Zahnradpumpe bildet außerdem eine Barriere zwischen dem Extruderzylinder und dem Extruderkopf, wodurch die unterschiedlichen Druckzonen im Extruderzylinder und im Extruderkopf gleichzeitig mechanisch getrennt werden. Durch eine Druckentspannung wird eine homogene Keimbildung der Poren am Düseausgang induziert. Sowohl die Druckentspannung als auch die Formierung zum Hohlfaden finden in der Düse statt.

Die Abkühlung des Polymers auf seine Glas temperatur am Düsenausgang durch die Umgebungstemperatur in Abhängigkeit von der vorliegenden Spinn geschwindigkeit ist für ein kontrolliertes Porenwachstum notwendig. Weitere nachgeschaltete Abkühlungseinrichtungen sind nicht erforderlich. Die formierten Hohlfäden werden über die Aufwickelvorrichtung gesammelt.

## **4.2 Schneckenkonstruktion**

Die verwendeten Schnecken bestehen aus einer durchgehenden Schneckenwelle mit einer Kupplung zum Getriebe, den einzelnen Schneckenbüchsen, die nach dem Baukastenprinzip auf die Schneckenwelle aufgeschoben werden, und den Schnecken spitzen. Die Schneckenwelle ist im Querschnitt ein Vierkantpolygon, das in der Lage ist, bei gringer Kerbwirkung höchste Drehmomente auf die Schneckenelemente zu übertragen. Die Schnecken bestehen aus Förder-, Gasrückhalte-, Knet-, Mischelementen. Die Schnecken sind gleichsinnig und phasengleich drehend.

Die modulare Anordnung der einzelnen Elemente ist beliebig variabel und lässt sich an die erforderlichen Versuchsbedingungen, die für ein bestimmtes Polymer eingestellt werden müssen, anpassen. Der Schnecken Aufbau ist immer so abzustimmen, dass das Polymergranulat in einer kurzen Einzugszone in eine homogene Schmelze umgewandelt und ausreichend verdichtet werden kann. Somit kann das Treibgas nicht über den Einfülltrichter entweichen. Durch die passende Anordnung der Schnecken, die aus Förder-, Knet- und Mischelementen zusammengesetzt sind (Abbildung 20), wird das Treibgas mit der Polymerschmelze gemischt und in ihr homogenisiert und schließlich gelöst.



**Abb. 20:** Die Schneckenelemente mit ihren unterschiedlichen Funktionen.

### 4.3 Erfassung der Messparameter

Ein störungsfreier und gleichmäßiger Prozess setzt eine konstante Förderung und eine gleichbleibende Temperatur der Polymerschmelze voraus. Damit werden hohe Anforderungen an die Temperaturregelung des Zylinders und der Düsenwerkzeuge gestellt. Die Kontrolle der Betriebsbedingungen (wie Drehmoment, Temperatur und Druck) ist mit entsprechenden Sensoren möglich, um den Verarbeitungsprozess kontinuierlich zu überwachen.

Zur Prozesssteuerung und Datenerfassung wurde ein Computer mit einem handelsüblichen Programm verwendet. Die Prozesssteuerung nimmt hauptsächlich Bezug auf die Drehmoment- und Druckregelungen. Die Temperaturen der Heizzonen wurden über separate Regeleinrichtungen vorgegeben. Die Polymerzugabe erfolgte über ein Dosiergerät, welches über eine eigene Drehzahlregelung den Anlagenbedingungen entsprechend geführt wird. Die CO<sub>2</sub>-Mikrokolben-Pumpe war durch Vorwahl auf die erforderliche Gasmenge im Bereich von 0,001 ml/min bis 10 ml/min einstellbar. Der

CO<sub>2</sub>-Druck wurde über ein Druckbegrenzungsventil erheblich oberhalb des Prozessdruckes im Extruder eingestellt. Die Datenerfassung umfasste drei Werte, das Drehmoment des Extruders und zwei Druckwerte. Erfasst wurden in der Regel der Druck am Ende der Doppelschnecke und der Druck hinter der Zahnradpumpe.

Die Temperatur der Polymerschmelze wurde durch eigenentwickelte Thermosensoren direkt im Massestrom gemessen. Diese Temperaturmessstellen lagen in unmittelbarer Nähe der Drucksensoren. Die Genauigkeit der erfassten Drücke ist abhängig von der Kalibrierung und der absoluten Druckhöhe des eingesetzten Massedruckensors. Die Genauigkeit der Massetemperatur war über den gesamten Temperaturbereich auf 0,1 Grad Celsius anzunehmen.

#### **4.4 Gasinjektionstechnik**

Die Gasinjektionstechnik soll eine kontinuierliche Zuführung einer genau definierten Treibgasmenge zur Polymerschmelze ermöglichen. Es ist dabei von Vorteil, wenn das Treibgas unter einem hohen Druck in flüssigem Zustand der Polymerschmelze zugeführt wird, da sich Flüssigkeiten leichter dosieren lassen. Der Gewichtsanteil des Treibmittels in der Polymer-Treibmittel-Lösung lässt sich dann genau regeln.

Bei Extruderanlagen besteht das Problem, dass zwar ein konstanter Massenstrom an Polymer im Extruder gefördert werden kann, wegen der unterschiedlichen thermischen Aufweichung des Polymers aber Dichte- und Druckschwankungen im Extruder auftreten können. Das Treibmittel muss gegen diese Druckschwankungen mit einer konstanten Flussmenge in den Extruder eingeleitet werden. Außerdem ist der Betriebsdruck im Extruder meistens relativ hoch (mehr als 120 bar). Die Treibmittel müssen gegen diesen hohen Druck in den Extruder injiziert werden.

In dieser Arbeit wurde eine spezielle Hochdruck-Mikrokolben-Pumpe für die Dosierung der physikalischen Treibmittel eingesetzt. Ein physikalisches Treibmittel, z. B. CO<sub>2</sub>, wurde dabei aus der Vorlageflasche auf ca. 8 °C runtergekühlt und dann über die Hochdruck-Mikrokolben-Pumpe bis

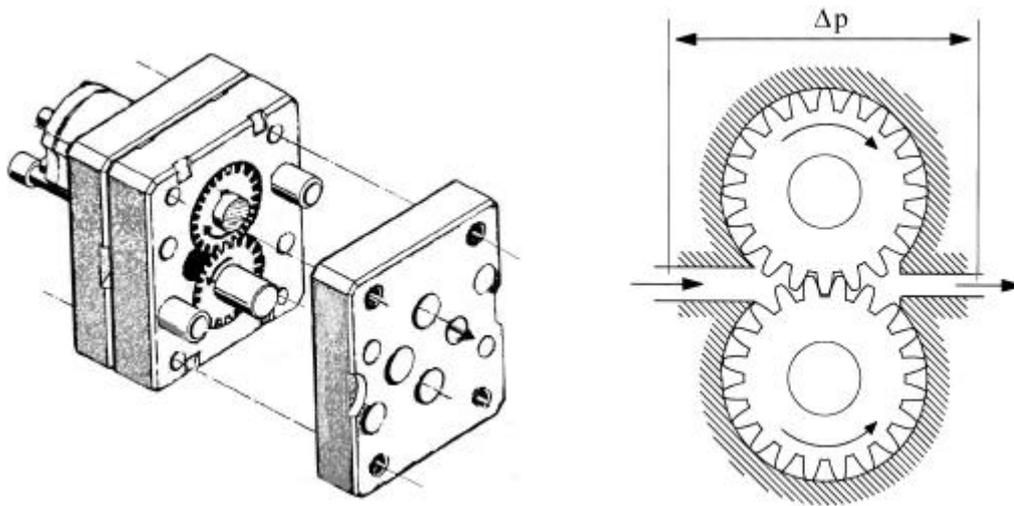
auf 260 bar gepumpt. Der CO<sub>2</sub>-Druck wurde über ein Überströmventil auf einen Druck von ca. 25 MPa geregelt, der 10 MPa über dem Prozessdruck innerhalb des Extruders lag. Dieser Überdruck in der Gaszuleitung glättete die Gasflussschwankungen in Abhängigkeit von den Hubbewegungen der Mikrokolben. Zum anderen konnte durch diese Bauweise erreicht werden, dass Druckschwankungen im Extruder nur noch einen zu vernachlässigenden Einfluss auf den CO<sub>2</sub>-Fluß hatten.

Die Treibgas-Übergabestelle am Extruder war so angeordnet, dass das gerade aufgeschmolzene Polymer mit dem Treibgas versetzt wurde. Eine Rückhalte-Scheibe wurde zwischen den Förder- und Knetelementen eingesetzt. Hierdurch wurde erreicht, dass das zugeführte CO<sub>2</sub> nicht in den Bereich der Polymerzugabe zurückfloß.

Zusätzlich wurde an der Übergabestelle des Gases zum geschmolzenen Polymer ein speziell entwickelter Diffuser, bestehend aus einem in die Schmelze reichendem Sintermetall mit einer Porengröße von 0,5 µm, zur besseren CO<sub>2</sub>-Übergabe eingesetzt. Das Sintermetall erzeugte den notwendigen Widerstand zwischen der Gaszuführung und dem geschmolzenen Polymer und sorgte zusätzlich für eine gleichmäßige Gasverteilung. Ein weiterer positiver Effekt durch die Verwendung dieses Diffusers bestand in der Verhinderung eines Rückflusses des Polymers nach Abschaltung der Anlage durch das Sperrverhalten des Sintermetalls. Es zeigte sich, dass die Gaszuleitung bei einer erneuten Erwärmung des Extruders frei von Polymer blieb. Die nachfolgenden Knet-, Misch-, und Scherelemente der Schnecken homogenisierten das Polymer-Gas-Gemisch bis zu den Anschlussverbindungen der Zahnradpumpe.

## 4.5 Aufbau der Zahnradpumpe

Die Zahnradpumpe wirkt als ein Druckerhöhungssystem und ist die Abgrenzung des Extruders vom Düsenkopf. Sie besteht aus drei Platten, wobei in der Mitte die Zahnräder eingelegt sind (Abbildung 21). Das Gas-Polymer-Gemisch wurde durch die Bohrungen in den Frontplatten zu- und abgeführt.



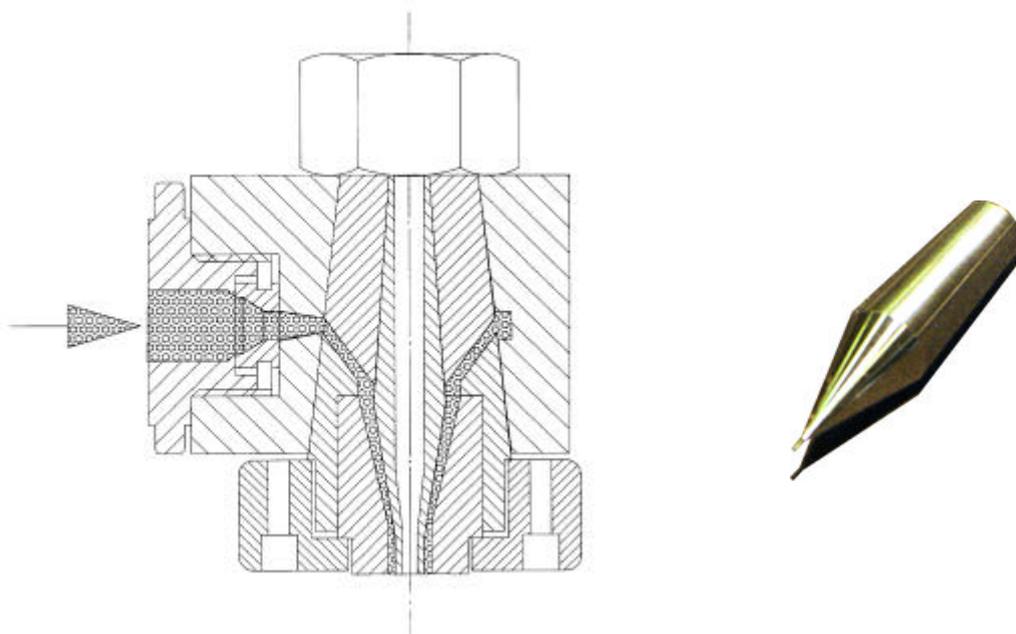
**Abb. 21:** Die Zahnradschmelzepumpe und deren Aufbau.

Die Verwendung der Zahnradpumpe hatte den Vorteil, den Druckbereich im Extruder von dem im Extruderkopf physikalisch sicher zu entkoppeln. Rückströmungen des geschmolzenen Polymers aus dem Düsenbereich - mit der wesentlich höheren Druckführung - in den Extruder sind bei einem Ausfall der Zahnradpumpe auch bei extremen Druckdifferenzen von z. B. 850 bar ausgeschlossen. Dieses Verhalten trägt zur Sicherheit der Anlage bei.

Die Zahnradpumpe kann den Druck der Polymerschmelze entsprechend den hohen Druckanforderungen vor dem Austritt der Polymerschmelze aus der Spinndüse erhöhen. Die gezielte Wahl der Druckdifferenz erlaubt die Einstellung der Keimbildungsdichte zur Herstellung von porösen Membranen mit unterschiedlichen Porenmerkmalen.

#### 4.6 Aufbau des Extruderkopfes und der Düse

Der Extrusionskopf ist ein Querkopf und dient der Formgebung des Hohlfadens (Abbildung 22). Er wird in dieser Bauart auch zur Kabel-Ummantelung in der Elektroindustrie eingesetzt. Der in dieser Ausführungsvariante verwendete Lochscheibendornhalter war wegen der Aufteilung der Polymer-schmelze in Teilströme unbrauchbar. Der in dieser Arbeit verwendete Querkopf ist in enger Zusammenarbeit mit einem Extruderkopfhersteller entwickelt worden und besitzt einen Ringspalt.



**Abb. 22:** Schematischer Aufbau des Querkopfes mit der Ringspaldüse zur Verformung des Polymers zu Hohlkäden (links) und des Dornes (rechts).

Die Wahl dieser Konstruktion war ausschlaggebend für das Gelingen eines ungestörten Austrages des Polymers, dessen Viskosität durch die Temperaturherabsetzung erhöht worden war. Ein Lochscheibendornhalter würde den hochviskosen Polymerstrom kurz vor der Düse in einzelne Stränge, entsprechen der Lochzahl, aufteilen. Die niedrige Polymertemperatur erlaubte aber kein Verschmelzen der Einzelstränge vor dem Austritt aus der Düse. Die tiefe Temperatur der Polymerschmelze am

Extruderkopf war für ein kontrolliertes Schaumwachstum erforderlich. Sie beeinflusste unmittelbar den Verschäumungsvorgang und ermöglichte die Erzeugung einer feinzelligen Schaumstruktur.

Die Düse hatte die Aufgabe, die aufbereitete Schmelze zum gewünschten Profilquerschnitt zu formen und als Profilstrang zu fixieren. Der wichtigste Gesichtspunkt bei der Düsenauslegung war ein ausreichend hoher Druckaufbau, um ein vorzeitiges Aufschäumen der plastischen Masse im Kopfteil oder in der Düse zu verhindern. Schäumt das Extrudat bereits in der Düse auf, bildet sich eine ungleichmäßige Zellstruktur aus. Durch einen gleichmäßig abnehmenden Querschnitt bis zum Düsenaustritt, konnte das erforderliche Druckniveau im gesamten Düsenwerkzeug gehalten werden.

Der innere Hohlraum des Dorns kann mit Pressluft beaufschlagt werden, um ein eventuelles Kollabieren des austretenden Hohlfadens zu vermeiden. In einigen Fällen der Hohlfadenerzeugung konnte auf den Einsatz der Pressluft verzichtet werden. Hier war der Druck des in den inneren Hohlraum des Hohlfadens expandierenden Treibgases ausreichend, um die Hohlform zu unterstützen.

## 5. Entwicklung eines Extrusionsprozesses am Beispiel der Herstellung von Polycarbonat-Hohlfäden

### 5.1 Aufbau und Anpassung eines Extrusionsprozesses

Für die Entwicklung von Schäumen mit einer homogenen Porenstruktur waren einige Verfahrensparameter im Extrusionsprozess, wie z. B. das Temperaturprofil, den Druckverlauf und die Konzentration des Treibmittels, auf die verwendeten Polymere und Treibmittel abzustimmen. Die optimalen Prozesstemperaturen für die Extrusion von Polycarbonat wurden experimentell ohne Zugabe von Treibgas bestimmt. Die so ermittelten Temperaturen am Extruderzylinder, an der Zahnradpumpe und am Düsenkopf sind in der Tabelle 2 aufgelistet. Alle durchgeführten Schäumungsversuche wurden unter diesen Bedingungen gestartet. Die Schneckendrehzahl wurde auf 40 U/min konstant gehalten.

**Tab. 2:** Die Startbedingungen für den Extrusionsprozess mit Polycarbonat.

Zone	Temperatur (°C)
Zone 1	Umgebungstemperatur
Zone 2 bis 5	280
Zone 6	270
Zone 7 und 8	260
Zahnradpumpe	274
Extruderkopf	270
Düse	270

#### 5.1.1 Kontrolle des Gleichgewichtes

Das Polymergranulat wurde mit Hilfe eines Dosierapparates in den Extruderzylinder gegeben und in den Zonen 2 bis 4 geschmolzen. Durch Einstellung der Polymerdosiergeschwindigkeit und der Drehzahl der Zahnradpumpe wurde ein Druck von ca. 150 bar im Extruderzylinder aufgebaut. Die

Durchflussmenge des Polymers ausgehend vom Düsenausgang wurde mit Hilfe der Drehzahl der Zahnradpumpe geregelt. In Abhängigkeit von der eingesetzten Düsengeometrie bildete sich ein konstanter Druck im Bereich zwischen 200 bis 500 bar im Extruderkopf aus. Dadurch blieben die Drücke, sowohl im Extruderzylinder als auch hinter der Zahnradpumpe, konstant. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes im Extrusionssystem wurde  $\text{CO}_2$  über die Hochdruck-Mikrokolbenpumpe in den Extruder injiziert und in den anschließenden Mischzonen mit der Polymerschmelze intensiv vermischt. Die Regulierung der Mikrokolbenpumpe wurde so lange an die Geschwindigkeit des Polymerdosierapparates angepasst, bis eine vorgegebene  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Polymerschmelze erreicht wurde. Nach der Injektion des  $\text{CO}_2$  mußte die Drehzahl der Zahnradpumpe nur geringfügig geändert werden, um einen konstanten Druck im Extruderzylinder zu halten. Das Treibgas-Polymer-Verhältnis wurde durch Variation der Polymergranulat- und der  $\text{CO}_2$ -Menge im Bereich von 1 bis 10 Gew.-% verändert. Über die Frequenz der Mikrokolbenpumpe wurde die Gasmenge im Polymer konstant gehalten.

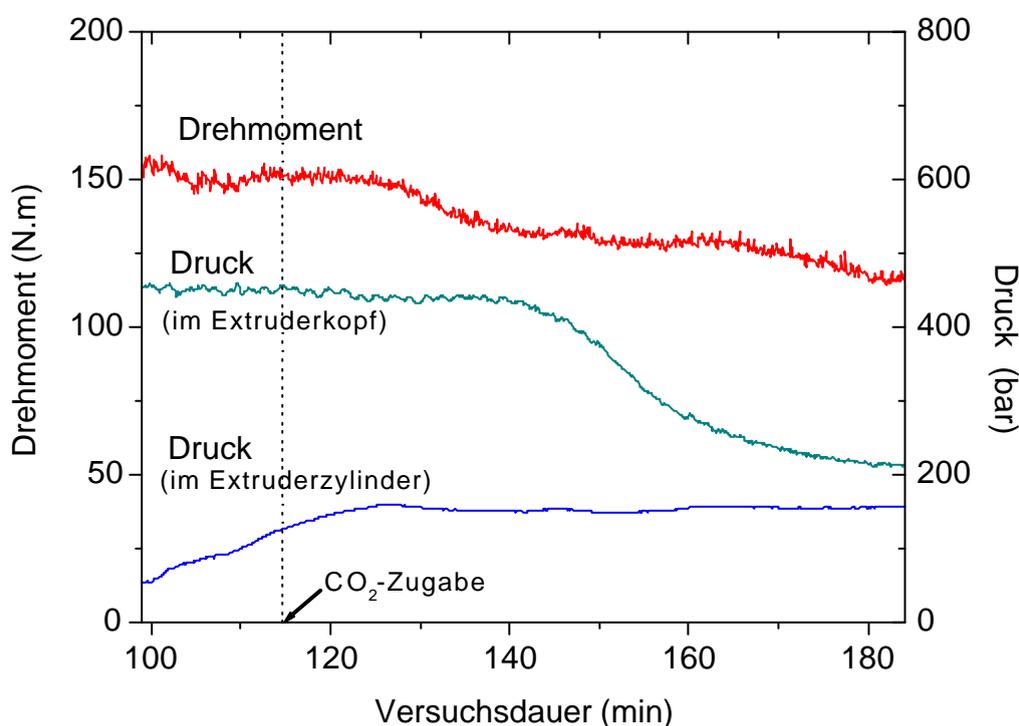
Die Temperaturen in den Mischzonen und im Extruderkopf konnten wegen des Erweichungseffektes des  $\text{CO}_2$  auf das Polymer schrittweise reduziert werden. Dabei erhöhte sich der Druck im Extruderkopf und eine einphasige Polymer- $\text{CO}_2$ -Lösung wurde erzeugt. Eine homogene Keimbildung für die Erzeugung von Blasen wurde durch die Druckentspannung am Düsenausgang aus der einphasigen Polymer- $\text{CO}_2$ -Lösung induziert. Sowohl die Druckentspannung als auch die Formierung zum Hohl-faden fanden in der Ringspaltdüse statt. Für ein kontrolliertes Porenwachstum war die Abkühlung des Polymers auf Glasatemperatur erforderlich. Die Abkühlungsgeschwindigkeit wurde dabei von der Umgebungstemperatur und der Spinn-geschwindigkeit bestimmt. Weitere nachgeschaltete Abkühlungseinrichtungen waren nicht erforderlich.

### **5.1.2 Der Erweichungseffekt des $\text{CO}_2$ auf das Polymer**

Ein Erweichungseffekt tritt immer dann auf, wenn die im Polymer gelösten Gase als effiziente Weichmacher auf das Polymer wirken und dabei die Glasübergangstemperatur des Polymers drastisch gesenkt wird. Dieser Effekt ist bereits aus der Literatur bekannt. Hachisuka et al. [109] haben

z. B. mit Hilfe von DSC-Messungen die Änderung der Glasübergangstemperaturen von amorphen Polymeren (z. B. PPO und PC) bei zunehmender Konzentration von in Polymeren gelösten  $\text{CO}_2$  quantitativ untersucht. Dabei wurden zunächst verschiedene Polymerfilme mit Trockeneis in unterschiedlichen Mengen für 24 h in speziellen druckbeständigen Aluminiumpfannen imprägniert. Die unterschiedlichen Trockeneismengen verursachten unterschiedlich hohe Gasdrücke in den Aluminiumpfannen. Bei einem Druck von kleiner als 60 bar wurde so eine  $T_g$  für Polycarbonat von  $55\text{ }^\circ\text{C}$  gemessen. Diese  $T_g$  liegt um  $95\text{ }^\circ\text{C}$  niedriger als die  $T_g$  von reinem Polycarbonat.

In dieser Arbeit konnte ebenfalls ein Erweichungseffekt des Polymers durch das gelöste  $\text{CO}_2$  im Extrusionsprozess beobachtet werden. In der Abbildung 23 sind repräsentative Daten des Drehmomentes und des Druckes während der Extrusion in Abhängigkeit von der Versuchsdauer dargestellt.



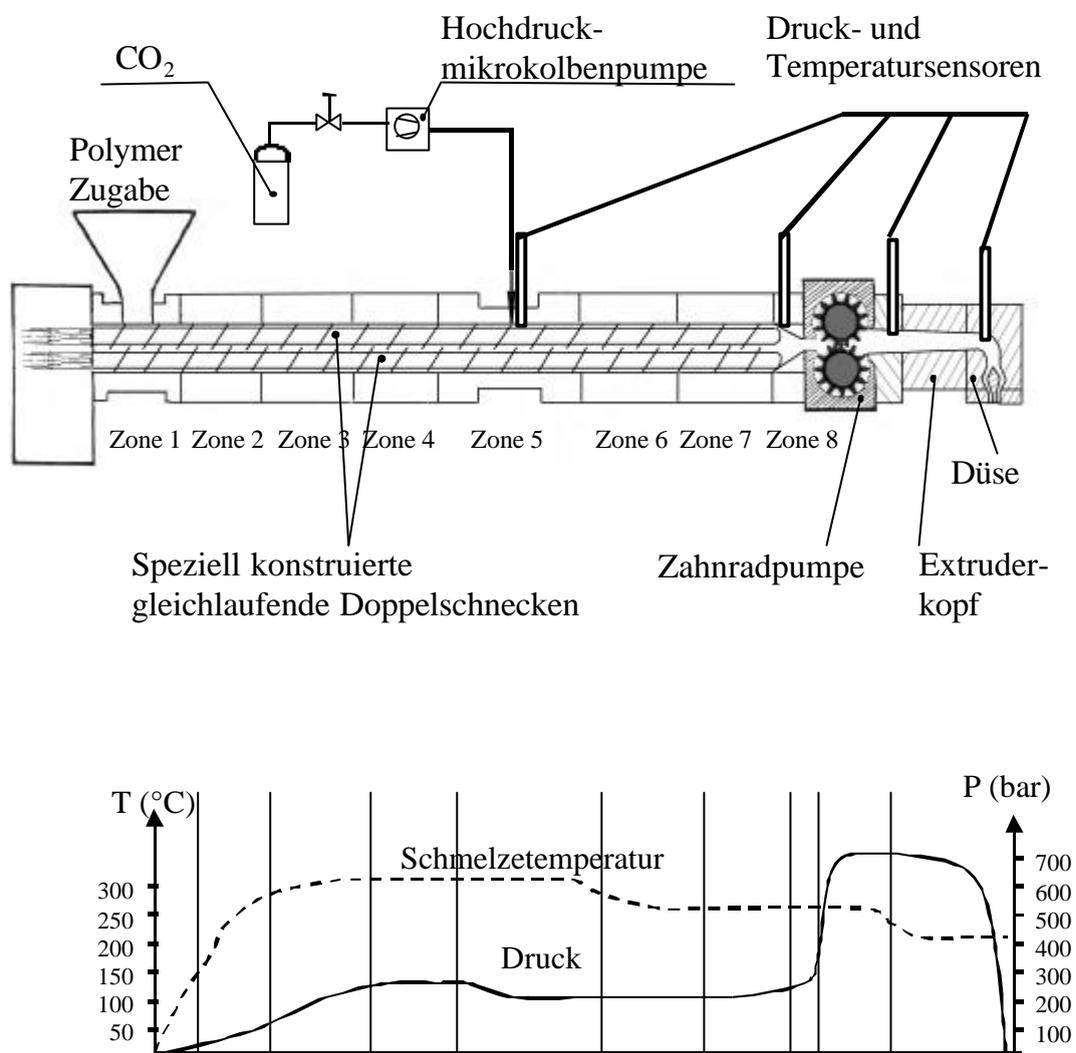
**Abb. 23:** Repräsentativer Verlauf des Drehmomentes der Doppelschnecke und des Druckes im Extruderzylinder bzw. im Extruderkopf nach Zugabe von  $\text{CO}_2$  in Abhängigkeit von der Versuchsdauer. Die punktierte Linie zeichnet den Beginn der  $\text{CO}_2$ -Zugabe.

Aus den Kurven des Drehmomentes und des Druckes in Abhängigkeit von der Versuchsdauer läßt sich der Erweichungseffekt des CO<sub>2</sub> auf das Polymer erkennen. So erreichte der Druck im Extruderzylinder nach der Zugabe des CO<sub>2</sub> einen konstanten Wert von ca. 150 bar und blieb unverändert, solange die Drehzahl der Zahnradpumpe ebenfalls nicht verändert wurde. In der Abbildung 23 ist deutlich zu erkennen, dass 15 Minuten nach der Zugabe von CO<sub>2</sub> das erforderliche Drehmoment für das Beibehalten der konstanten Drehzahl der Doppelschnecke deutlich zu sinken anfang, was auf eine geringere Viskosität der Polymer-CO<sub>2</sub>-Mischung zurückzuführen ist. Dieser Erweichungseffekt wurde auch durch die Druckabnahme im Bereich des Extruderkopfes bestätigt. Vor der Zugabe des CO<sub>2</sub> herrschte dort ein konstanter Druck von etwa 420 bar. 25 Minuten nach der Zugabe des CO<sub>2</sub> begann der Druck im Extruderkopf allmählich zu sinken. Nach weiteren 40 Minuten erreichte der Druck im Extruderkopf ein tiefes Plateau und betrug nur noch die Hälfte des ursprünglichen Wertes. Grund dafür ist die Verringerung des Strömungswiderstandes in der Düse aufgrund der Viskositätsabnahme und die daraus resultierende Druckabnahme.

In diesem Extrusionsprozess wurde der Erweichungseffekt auch dazu genutzt, einen hohen Anteil an CO<sub>2</sub> in die Polymerschmelze einzubringen. Hinter der Zahnradpumpe wurde die Temperatur des Extruderkopfes reduziert. Mit der Absenkung der Temperatur der Polymerschmelze stieg die gelöste Menge CO<sub>2</sub> in der Schmelze an. Aufgrund des Erweichungseffektes wurde die Glasübergangstemperatur des Polycarbonats erniedrigt. Die verringerte Glastemperatur erlaubte wiederum eine weitere Absenkung der Temperatur der Polymerschmelze, was zu einer weiteren Erhöhung der gelösten CO<sub>2</sub>-Menge führte. So konnte die Temperatur des Extruderkopfes aufgrund des Erweichungseffektes des im Polymer gelösten CO<sub>2</sub> schrittweise reduziert werden. Für die Polycarbonat/CO<sub>2</sub>-Mischung konnte die Verarbeitungstemperatur im Extruderkopf auf 180 bis 190 °C gesenkt werden, ohne das Fließverhalten der Polymer-CO<sub>2</sub>-Mischung zu beeinträchtigen, während die normale Verarbeitungstemperatur für das treibmittelfreie Polycarbonat mindestens bei 240 bis 280 °C liegen musste. Mit der Absenkung der Temperatur konnte der Druck im Extruderkopf bis auf 1000 bar steigen. Die tiefe Temperatur und der hohe Druck förderte die Löslichkeit des CO<sub>2</sub> in der Polymerschmelze. Durch diese Vorgehensweise wurde eine einphasige Polymer-CO<sub>2</sub>-Lösung mit einem hohen Anteil an gelöstem CO<sub>2</sub> erzeugt und damit eine hohe poreninduzierende Keimbildungsdichte ermöglicht.

### 5.1.3 Entwicklung entsprechender Temperatur- und Druckprofile

In Abbildung 24 sind das typische Temperaturprofil und der Druckverlauf im Extruder unterhalb der skizzierten Extrusionsapparatur aufgezeichnet. Dieser Prozess unterscheidet sich von den herkömmlichen Schaumextrusionsprozessen in zwei wesentlichen Merkmalen.



**Abb. 24:** Aufbau der Extrusionsapparatur und das schematisch dargestellte Temperaturprofil sowie der typische Druckverlauf mit der Extruderlänge als Koordinate.

Der erste Unterschied zu den herkömmlichen Schaumextrusionsprozessen besteht in einer zusätzlichen Funktion der Zahnradpumpe. Die Zahnradpumpe wird in normalen Extrusionsprozessen üblicherweise für die Förderung der Polymerschmelze aus dem Extruder eingesetzt. In diesem Prozess wird nicht nur die Förderfunktion der Zahnradpumpe genutzt, sondern die Zahnradpumpe wurde auch zu einer Art Barriere für die Druckkontrolle. Die Zahnradpumpe bildete dabei eine Abgrenzung des Extruderzylinders vom Extruderkopf. Der Vorteil dieser Barriere lag in der physikalischen Trennung der unterschiedlichen Druckzonen des Extruderzylinders und des Extruderkopfes. Ohne diese Trennung durch die Zahnradpumpe könnte die Temperatur in den Mischzonen im Extruderzylinder durch das gelöste CO<sub>2</sub> nicht auf die Temperatur, die hinter der Zahnradpumpe herrscht, herabgesetzt werden, auch wenn dabei der Erweichungseffekt ausgenutzt werden würde. Zwei maschinelle Limitierungen sind dafür verantwortlich. Eine Limitierung liegt in dem auf 200 N·m begrenzten Drehmoment der Doppelschnecke. Mit fortschreitender Absenkung der Temperatur stieg die Viskosität der Polymerschmelze trotz des Erweichungseffektes erheblich an, was zu einem erhöhten Drehmoment der Doppelschnecke führte. Die zweite Limitierung lag in der möglichen Druckbelastung (< 200 bar) im Extruderzylinder. Höhere Drücke (> 200 bar) führen einerseits zu einem Ausweichen der Polymerschmelze aus den modular aufgebauten Zylinderbauteilen, andererseits zu einer Überbelastung der Getriebelager, was mit einem hohen Maß an Verschleiß verbunden ist. Ohne die Zahnradpumpe könnten nur Drücke von bis zu 200 bar innerhalb des ganzen Extrudersystems aufgebaut werden, was eine geringe Löslichkeit und geringe blaseninduzierende Keimdichte bedeuten würde.

Der zweite Unterschied dieses Prozesses zu den herkömmlichen Schaumextrusionsprozessen liegt in dem Überschuss an CO<sub>2</sub>, der mehr als die thermodynamisch erlaubte maximale Menge ist, die unter den herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen im Extruderzylinder komplett gelöst werden kann. Dabei lag die Strategie in der gezielten Ausnutzung des Erweichungseffektes in der Zone hinter der Zahnradpumpe. Wenn ein Überschuss an Treibgas bei einer normalen Schaumextrusion mit thermoplastischen Polymeren vorliegt, würde das Treibgas in die Polymerschmelze hineingerührt werden und dabei Gasblasen ausbilden. Bei dem Druckabfall diffundiert das gelöste Treibgas bevorzugt in die vorhandenen Gasblasen hinein und begünstigt somit das Wachstum zu großen Blasen, statt neue Gasblasen auszubilden, denn die Diffusion in die bereits vorhandenen Gasblasen ist ener-

getisch günstiger als die Ausbildung neuer Gasblasen, für die wesentlich mehr freie Energie verwendet werden muss. Als Folge davon besitzen die erzeugten Polymerschäume große Poren von mehr als 100  $\mu\text{m}$  und eine entsprechend kleine Porendichte von weniger als  $10^6$  Poren/ $\text{cm}^3$ . Wie die Ergebnisse in den folgenden Abschnitten zeigen werden, konnte bei dem in dieser Arbeit beschriebenen Prozess durch Ausnutzung des Erweichungseffekts die überschüssige Menge an  $\text{CO}_2$  nachträglich im Extruderkopf vollständig in Lösung gebracht werden. Gerade die anfangs überschüssige  $\text{CO}_2$ -Menge sprach für den Erfolg der Bildung einer hohen poreninduzierenden Keimdichte und die sich daraus entwickelnden kleinen Poren in einer Größenordnung von ca. 10  $\mu\text{m}$ .

## 5.2 Berechnung der Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in Polycarbonat mit Hilfe des SAFT-Modells

Um eine Vorhersage der maximal löslichen CO<sub>2</sub>-Menge im Polymer unter Extrusionsbedingungen zu ermöglichen und somit einen zielgerichteten Prozess zu steuern, wurde die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in Polycarbonat mit Hilfe des SAFT-Modells berechnet. Zur Berechnung der Phasengleichgewichte von CO<sub>2</sub> in Polycarbonat wurden die experimentell ermittelten Temperaturen, Drücke und Massenbrüche von Polycarbonat zu Kohlendioxid ( in Massenbruch vom Polymer  $w_{polymer}$  ) benötigt. Die Reinstoff-Parameter für das SAFT-Modells sind aus Tabelle 3 zu entnehmen.

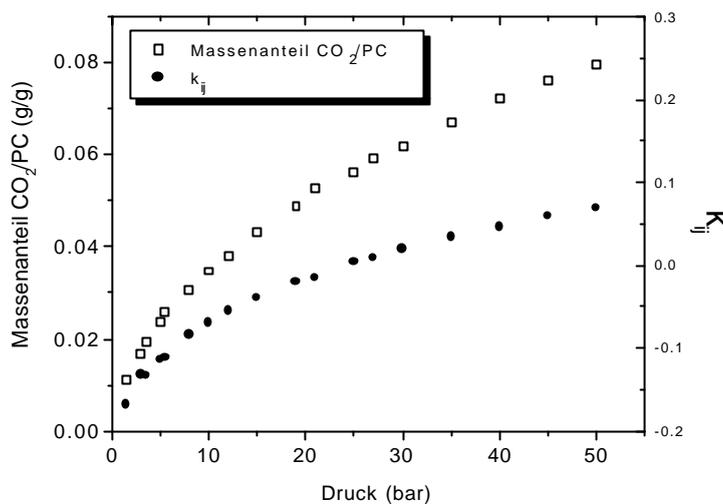
**Tab. 3:** Die Reinstoff-Parameter für das SAFT-Modell

Komponente	Molmasse (g/mol)	$V^{00}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$m$ -	$u_0/k$ (K)	Quelle
CO <sub>2</sub>	44,010	13,578	1,417	216,08	[110]
Polycarbonat (PC)	17000 (M <sub>w</sub> )	17,114	136,04	256,97	[111]

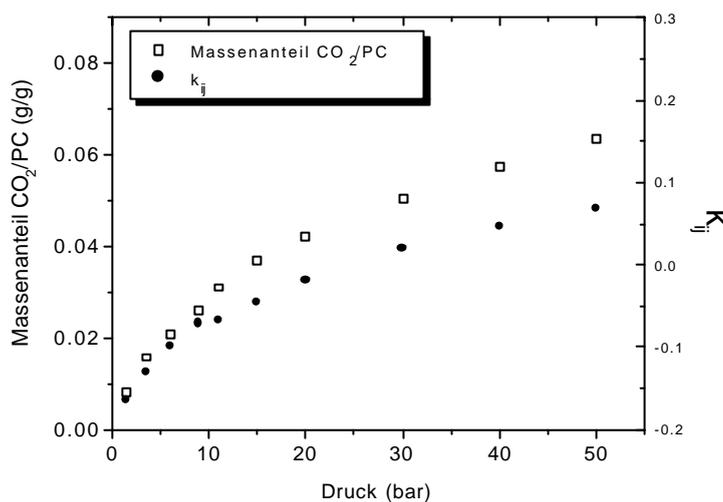
Ausgehend von den Ausgangsdaten wird zunächst die Anpassung der Werte  $k_{ij}$  an die experimentellen Daten im Rechenprogramm POLYMIX durchgeführt, wobei der Wert  $k_{ij}$  durch die exakte Lösung des Phasengleichgewichtes für jeden experimentellen Punkt berechnet wurde.

Nach der Anpassung erhält man den für jeden experimentellen Wert zugeordneten  $k_{ij}$ -Wert. Die Ausgangsdaten und die angepassten Werte von  $k_{ij}$  sind in den Abbildung 25-27 dargestellt. Die Ausgangsdaten sind experimentell ermittelte Löslichkeitswerte von CO<sub>2</sub> in Polycarbonat bei 35 °C, 45 °C und 55 °C im Druckbereich von 1 bis auf 50 bar.

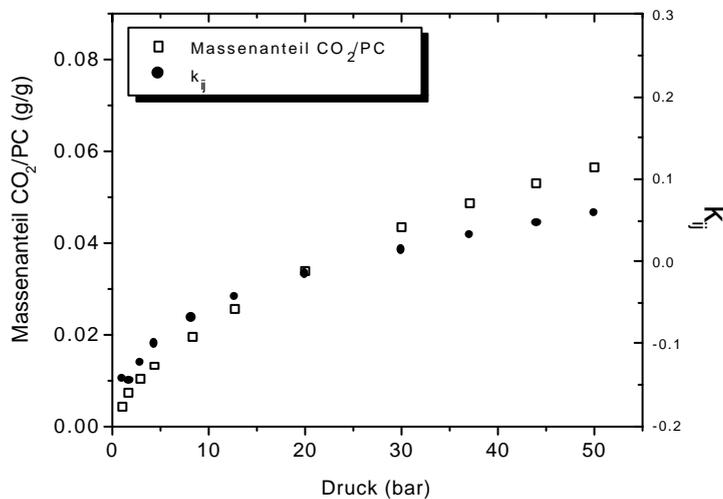
**Abb. 25:** Angepasste  $k_{ij}$  Werte für experimentell ermittelte Löslichkeitsdaten von Polycarbonat und  $\text{CO}_2$  bei  $35\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Abb. 26:** Angepasste  $k_{ij}$  Werte für experimentell ermittelte Löslichkeitsdaten von Polycarbonat und  $\text{CO}_2$  bei  $45\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Abb. 27:** Angepasste  $k_{ij}$  Werte für experimentell ermittelte Löslichkeitsdaten von Polycarbonat und  $\text{CO}_2$  bei  $55\text{ }^\circ\text{C}$ .



Betrachtet man die Werte von  $k_{ij}$  aus der Anpassung an drei Reihen experimenteller Daten statistisch, ergeben sich folgende Werte für  $k_{ij}$ :

$$k_{ij} \text{ (durchschnittlich)} = -0,042349$$

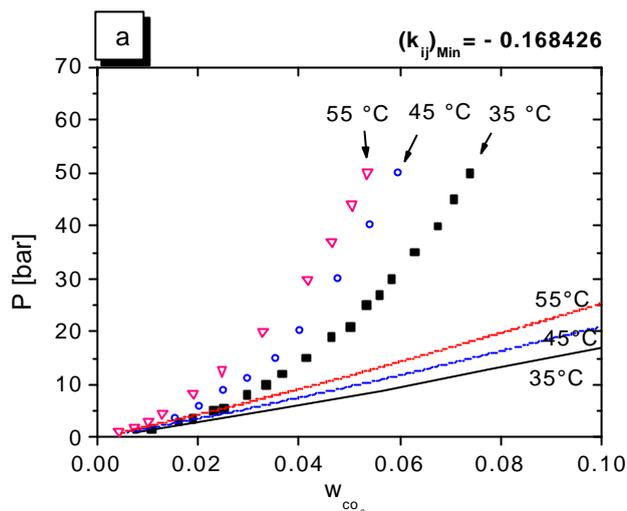
$$k_{ij} \text{ (maximal)} = 0,069849$$

$$k_{ij} \text{ (minimal)} = -0,168426$$

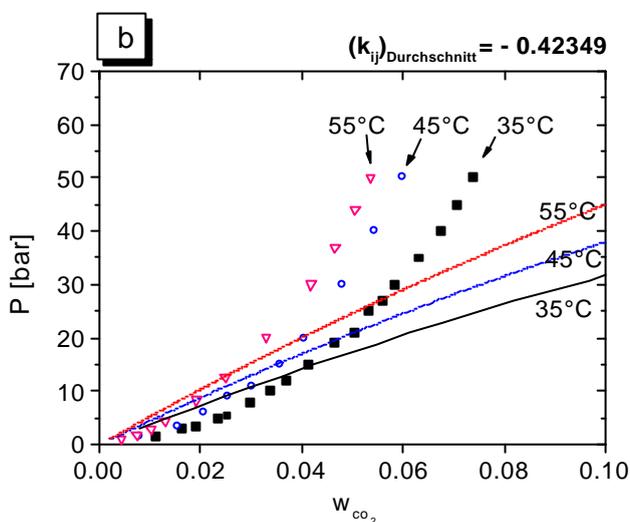
Für die eigentliche Berechnung der Phasengleichgewichte wird ein endgültiger Wert von  $k_{ij}$  benutzt. Der endgültige Wert von  $k_{ij}$  kann dann das arithmetische Mittel sein. Empirisch hat  $k_{ij}$  für das Polymer-CO<sub>2</sub>-System einen Wert in der Größenordnung von 0,1 [112]. Für jedes  $k_{ij}$  der obenstehenden drei Werte von  $k_{ij}$  wurde eine Berechnung durchgeführt, um zunächst die Korrelierbarkeit zu den experimentellen Werten abzuschätzen.

Anschließend wurde die Berechnung für das Phasengleichgewicht eingeleitet. Nachdem man die Temperatur- und Druckbereiche und die Anzahl der Isobaren oder Isothermen im Rechenprogramm POLYMIX festgelegt hat, wurden die Isobaren bzw. Isothermen innerhalb dieses Bereiches ausgerechnet. Die Ergebnisse für Isothermen und für Isobaren wurden getrennt in zwei Ausgabedateien abgelegt. Die in diesen Ausgabedateien vorliegenden Ergebnisse stellen die Massenbrüche des Polymers im jeweiligen Gleichgewichtszustand dar. Diese Werte können durch eine einfache Formel  $w_{CO_2} = 1 - w_{Pol}$  auf die Massenbrüche von CO<sub>2</sub> umgerechnet werden. Die errechneten Isothermen von 35 °C, 45 °C und 55 °C wurden zum Vergleich mit den experimentellen Werten zusammen in der Abbildung 28 dargestellt.

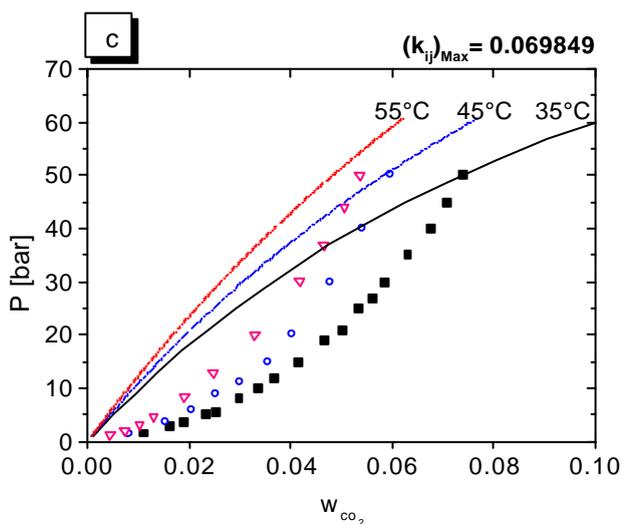
a) mit dem minimalen Wert von  $k_{ij} = -0,168426$  berechnet;



b) mit dem durchschnittlichen Wert von  $k_{ij} = -0,42349$  berechnet;



c) mit dem maximalen Wert von  $k_{ij} = 0,069849$  berechnet.

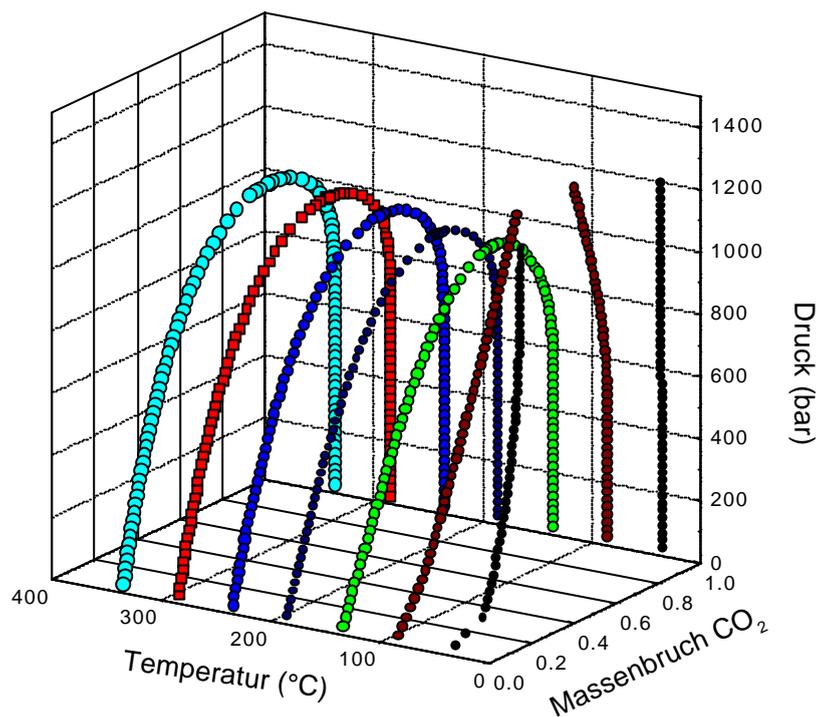


**Abb. 28:** Isothermen des Phasengleichgewichtsdiagramms des Polycarbonat-CO<sub>2</sub>-Systems.  
Symbole: experimentell, Linie: nach der SAFT-Zustandsgleichung.

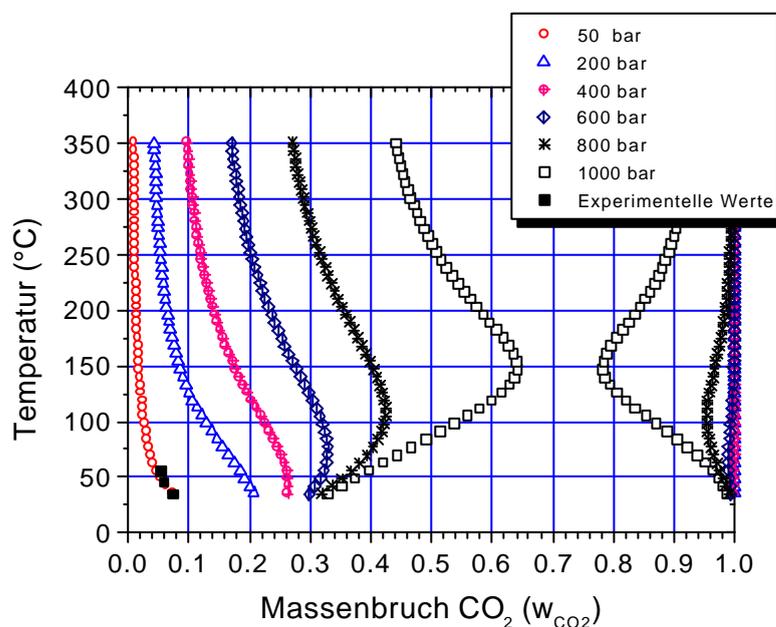
Es ist deutlich zu erkennen, dass die berechneten Werte aus  $k_{ij}(\text{minimal})$  und  $k_{ij}(\text{durchschnittlich})$  eine größere Abweichung von den experimentellen Werten haben als die aus  $k_{ij}(\text{maximal})$  ermittelten. Mit steigenden Drücken stieg die Abweichung zu den experimentellen Werten. Für die nachfolgenden Berechnungen wurde deshalb der  $k_{ij}(\text{maximal})$  gewählt.

Der Vergleich der Löslichkeitsdaten aus den berechneten Werten aus dem SAFT-Modell mit den experimentell ermittelten Löslichkeitsdaten ergibt eine nicht zufriedenstellende Abweichung. Um die Löslichkeiten von CO<sub>2</sub> in Polymeren im Schäumungsprozess erfolgreich zu modellieren, müssten von Seiten der Thermodynamik erweiterte Zustandsgleichungen entwickelt werden. Diese erweiterten Zustandsgleichungen sollten dann für Polymer-CO<sub>2</sub> Systeme bessere korrelierbare Ergebnisse bringen.

Eine Extrapolation der Löslichkeitsdaten zu hohen Temperaturen und Drücken ist mit Hilfe des Programmpaketes rechnerisch durchführbar. Die Abbildung 29 zeigt das dreidimensionale Phasendiagramm des Polycarbonat-CO<sub>2</sub>-Systems für  $k_{ij}(\text{maximal})$  über einen Temperaturbereich von 0 bis 400 °C und einen Druckbereich von 0 bis 1200 bar. In der Abbildung 30 sind die isobaren T-w-Phasendiagramme dargestellt. Für die Beurteilung der Extrapolierbarkeit sollten weitere experimentell ermittelte Löslichkeitsdaten, insbesondere bei hohen Temperaturen und Drücken, in dieses Programm mit einbezogen werden.



**Abb. 29:** Das 3-D Phasengleichgewichtsdiagramm des Polycarbonat-CO<sub>2</sub>-Systems, berechnet mit dem Wert  $k_{ij}(\text{maximal})=0,069849$  aus dem SAFT-Modell.



**Abb. 30:** Isobaren des Phasengleichgewichtsdiagramms des Polycarbonat-CO<sub>2</sub>-Systems, berechnet mit dem Wert  $k_{ij}(\text{maximal})=0,069849$  aus dem SAFT-Modell.

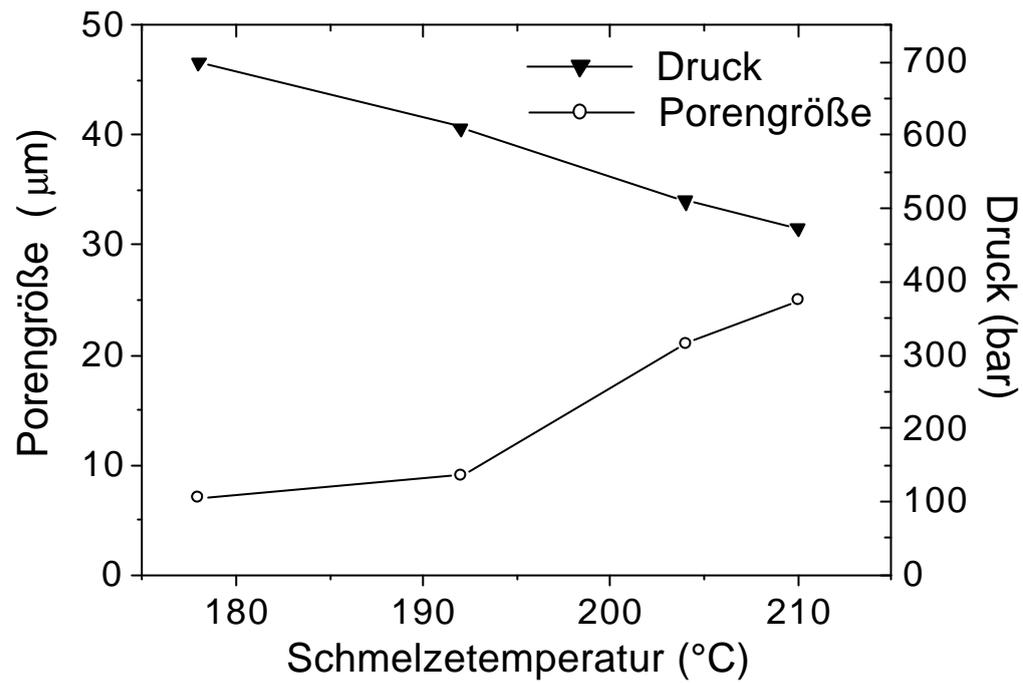
## 5.3 Einfluss der Prozessparameter auf die Schaummorphologie

Um die Zusammenhänge zwischen der Prozessführung und der Porenmorphologie aufzudecken, mussten verschiedene Prozessparameter, u. a. die Temperatur der Polymerschmelze, die CO<sub>2</sub>-Menge und die Temperatur des Extruderkopfes und der Düse, variiert werden. Die Temperatur der Zahnradpumpe wurde dabei während der Experimente nicht reduziert, um eine Beeinträchtigung der Transportfähigkeit durch einen eventuellen Viskositätsanstieg zu vermeiden.

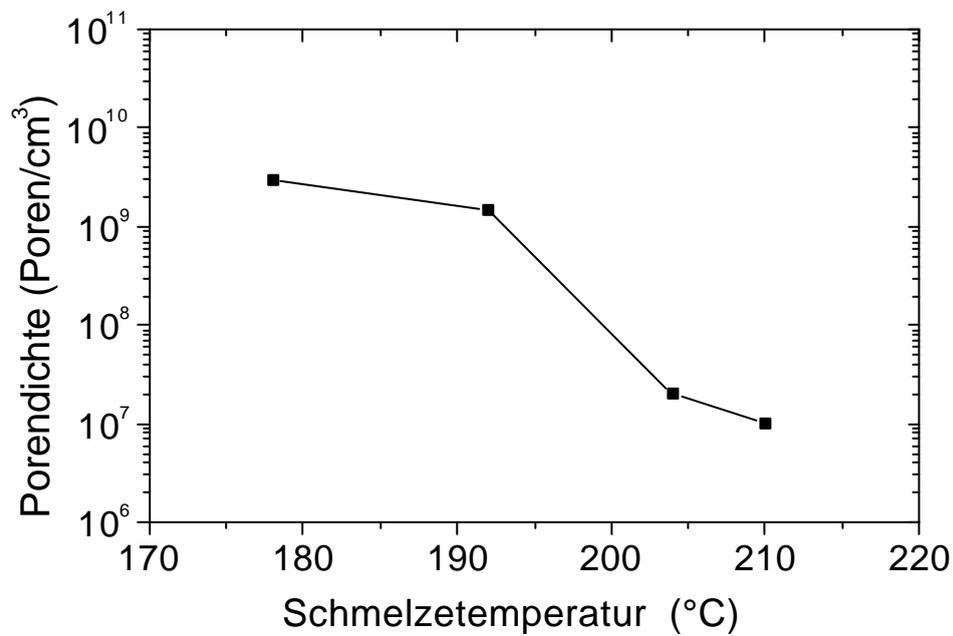
### 5.3.1 Einfluss der Temperatur der Polymerschmelze

Für die Untersuchung des Einflusses der Temperatur der Polymerschmelze auf die Schaummorphologie wurde die Temperatur des Extruderkopfes bei gleichbleibender CO<sub>2</sub>-Konzentration von 5 Gew.-% reduziert. Die Temperatur der Polymerschmelze am Extruderkopf sollte nicht höher als 230 °C sein, um einen stabilen Polymerfluss aus der Düse zu gewährleisten. Dabei wurde beobachtet, dass bei einer Überschreitung der Temperatur der Polymerschmelze von 230 °C durch das Absinken der Viskosität große Menge an CO<sub>2</sub> entwichen und die gebildeten Poren deshalb kollabierten. Der Einfluss der Temperatur der Polymerschmelze im Extruderkopf auf die Porengröße und Porendichte sind in den Abbildungen 31 und 32 dargestellt.

Aus den Abbildungen 31 und 32 ist deutlich zu erkennen, dass mit sinkender Temperatur der Polymerschmelze der Druck im Extruderkopf zunimmt, die Poren kleiner werden und die Porendichte zunimmt. Bei einer Temperatur von 210 °C beträgt die durchschnittliche Porengröße 25 µm und die Porendichte  $1,0 \times 10^7$  Poren/cm<sup>3</sup>. Wird die Temperatur der Polymerschmelze auf 192 °C reduziert, sinkt die durchschnittliche Porengröße auf 9 µm, wobei die Porendichte  $1,5 \times 10^9$  Poren/cm<sup>3</sup> beträgt. Wird die Temperatur der Polymerschmelze weiter auf 178 °C reduziert, verringert sich die durchschnittliche Porengröße nur geringfügig auf 7 µm, die Porendichte erhöht sich jedoch auf  $3 \times 10^9$  Poren/cm<sup>3</sup>.

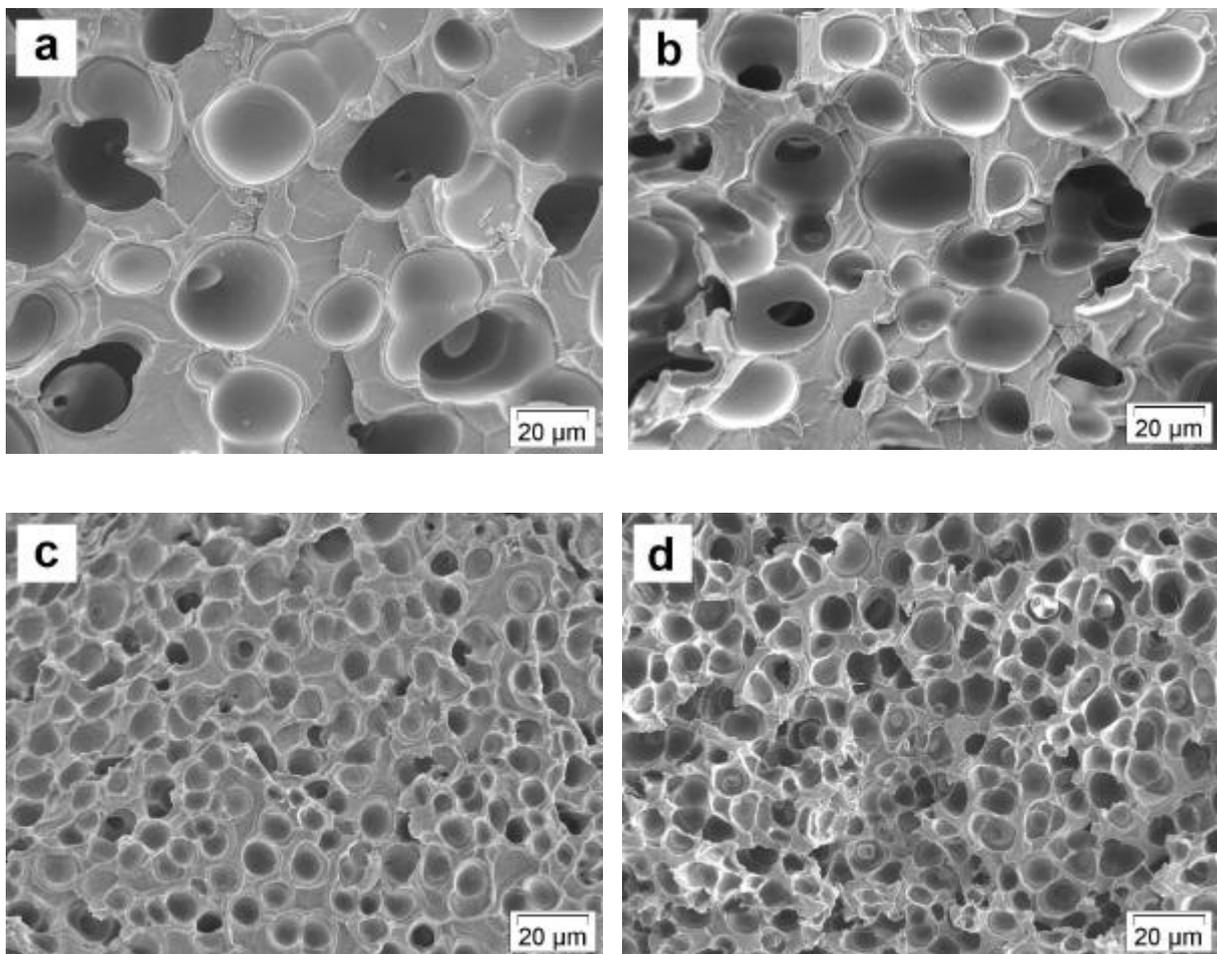


*Abb. 31: Einfluss der Temperatur der Polymerschmelze auf den Druck und die Porengröße.*



*Abb. 32: Einfluss der Temperatur der Polymerschmelze auf die Porendichte*

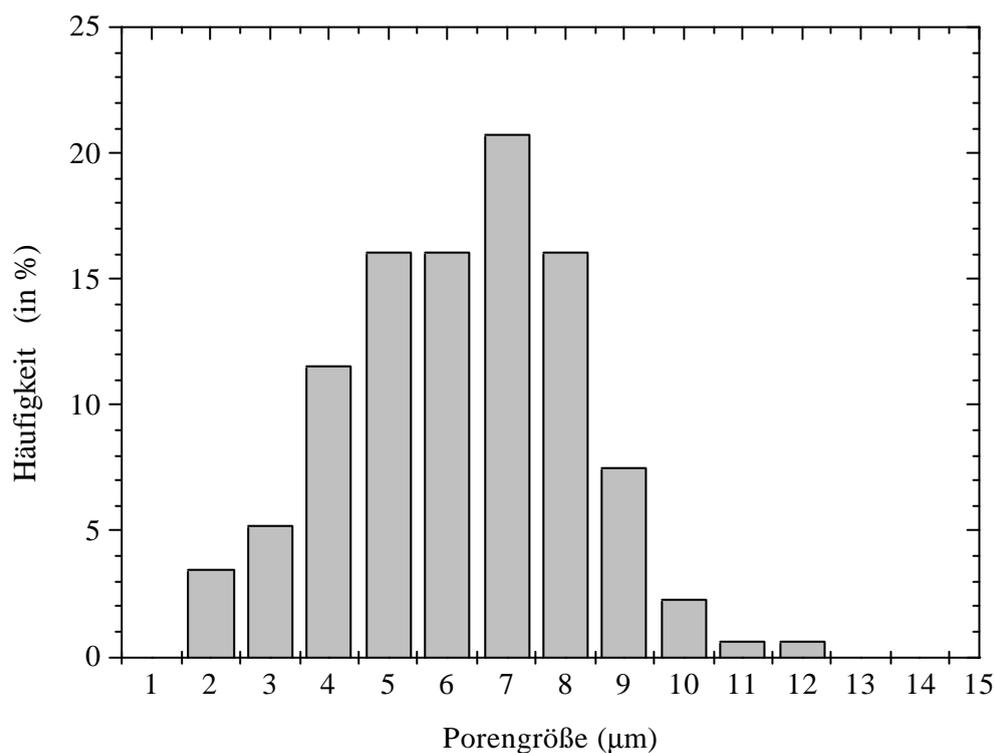
In der Abbildung 33 sind die Querschnitte von Polycarbonat-Hohlfäden, die aus Schmelzen unterschiedlicher Temperaturen hergestellt wurden, dargestellt. Die Abbildung 33c zeigt eine homogene und überwiegend geschlossenporige Morphologie der Schäume. Durch die statistische Auswertung der Porengrößen der Abbildung 33c ergab sich ein durchschnittlicher Porendurchmesser von 7  $\mu\text{m}$  und eine Porengrößenverteilung im Bereich von 2 bis 12  $\mu\text{m}$  des extrudierten Polycarbonat-Hohlfadens (Abbildung 34).



**Abb. 33:** REM-Aufnahmen der Querschnitte von Polycarbonat-Hohlfäden, verschäumt mit 5 Gew.-%  $\text{CO}_2$  bei unterschiedlichen Temperaturen.

(a) 210 °C, (b) 204 °C, (c) 192 °C, (d) 178 °C.

Die Ursache für das Formieren einer hohen Porendichte mit kleinen Poren bei tiefen Temperaturen ist der hohe Druck. Eine Reduzierung der Temperatur der Polymerschmelze am Extruderkopf erhöht die Viskosität der Schmelze und den Druck im Extruderkopf. Der hohe Druck fördert einerseits die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in der Schmelze, andererseits trägt er auch zu einem schnellen Druckabfall am Düsenausgang bei. Dies ermöglicht eine schnelle Löslichkeitsänderung am Düsenausgang und begünstigt die Entstehung einer hohen Nuklierungsdichte. Bei einer Temperatur der Polymerschmelze unterhalb von  $192\text{ °C}$  wurden Schäume mit Porengrößen von weniger als  $10\text{ }\mu\text{m}$  erzeugt. Allerdings konnte die Temperatur der Polymerschmelze am Extruderkopf nicht beliebig gesenkt werden, da unterhalb von  $178\text{ °C}$  ein Schmelzebruch eintrat.



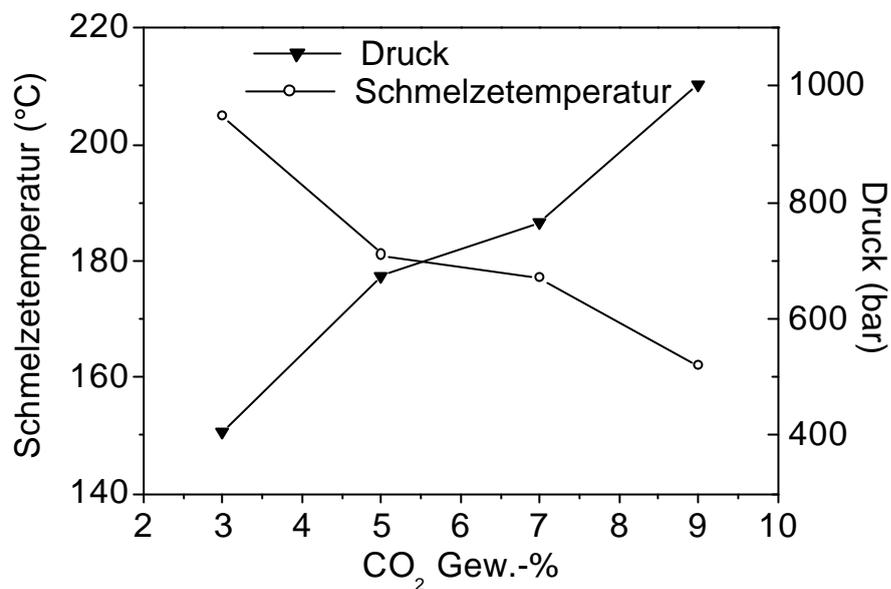
**Abb. 34:** Porengrößenverteilung eines extrudierten Polycarbonat-Hohlfadens, verschäumt mit 5 Gew.-%  $\text{CO}_2$  bei einer Temperatur der Polymerschmelze von  $192\text{ °C}$  (entspricht der Probe in Abbildung 33c).

### 5.3.2 Einfluss der Treibmittelmenge auf die Schaummorphologie

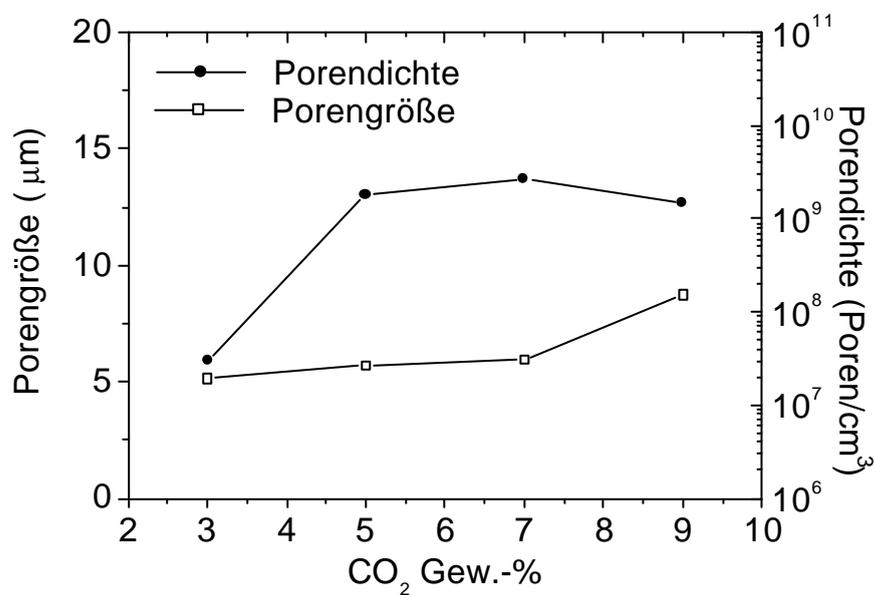
Um zu untersuchen, wie die CO<sub>2</sub>-Konzentration die Schaummorphologie beeinflusst, wurden die Extrusionsversuche bei unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen durchgeführt. Mit der Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Menge war eine Herabsetzung der Temperatur am Extruderkopf erforderlich, um das Gas im Extruder zu halten und eine geeignete Viskosität der Polymerschmelze für das Porenwachstum zu gewährleisten. Die an verschiedenen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen angepassten Temperaturen der Schmelze und die resultierenden Drücke sind in Abbildung 35 dargestellt.

Aus der Abbildung 35 ist zu erkennen, wie der Druck am Extruderkopf mit einer erhöhten CO<sub>2</sub>-Menge bei entsprechend herabgesetzten Temperaturen der Schmelze ständig ansteigt. Bei einem CO<sub>2</sub>-Gehalt von 3 Gew.-% ist eine stabile Hohlfadenentwicklung aus dem Düsenausgang bei einer Temperatur der Schmelze von 205 °C möglich. Der Druck beträgt dabei 406 bar. Wird der CO<sub>2</sub>-Gehalt auf 7 Gew.-% erhöht, ist die Temperatur der Polymerschmelze auf 177 °C zu reduzieren, um eine stabile Schaumentwicklung zu sichern. Infolge der erhöhten Viskosität der Schmelze und des daraus resultierten erhöhten Widerstandes steigt der Druck dann bis auf 765 bar an. Wenn sich der CO<sub>2</sub>-Gehalt bis auf 9 Gew.-% erhöht, kann die Temperatur der Polymerschmelze auf 162 °C herabgesetzt werden, ohne das Fließverhalten der Polymerschmelze zu beeinträchtigen. Diese Temperatur liegt nur 12 °C oberhalb der Glasstemperatur des Polycarbonats. Der Widerstand im Düsenkopf ist deshalb so groß, dass der Druck auf 1003 bar ansteigt. Eine injizierte CO<sub>2</sub>-Menge von mehr als 10 Gew.-% führt zur Sättigung des Gases in der Schmelze und das überschüssige CO<sub>2</sub> kann nicht mehr im Extruder gehalten werden und entweicht über den Düsenausgang.

In der Abbildung 36 zeigt sich, dass die Porendichte mit zunehmendem CO<sub>2</sub>-Gehalt (bis zu 7 Gew.-%) ansteigt, und die Porengröße bei 6 µm beinahe konstant bleibt. Bei Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes über 7 Gew.-% nimmt die Porendichte jedoch ab und die Porengröße zu. Dies ist auf die erhöhte CO<sub>2</sub>-Menge zurückzuführen, an die die Temperaturen am Extruderkopf und der Düse angepasst werden mussten. Die in diesem Falle niedrigere Düsentemperatur führte zu einer Verhärtung der Hohlfadenoberfläche und zu einem Verschluss an der Oberfläche, so dass das CO<sub>2</sub> beim Porenwachstum nicht mehr aus der Oberfläche der Hohlfäden entweichen konnte.



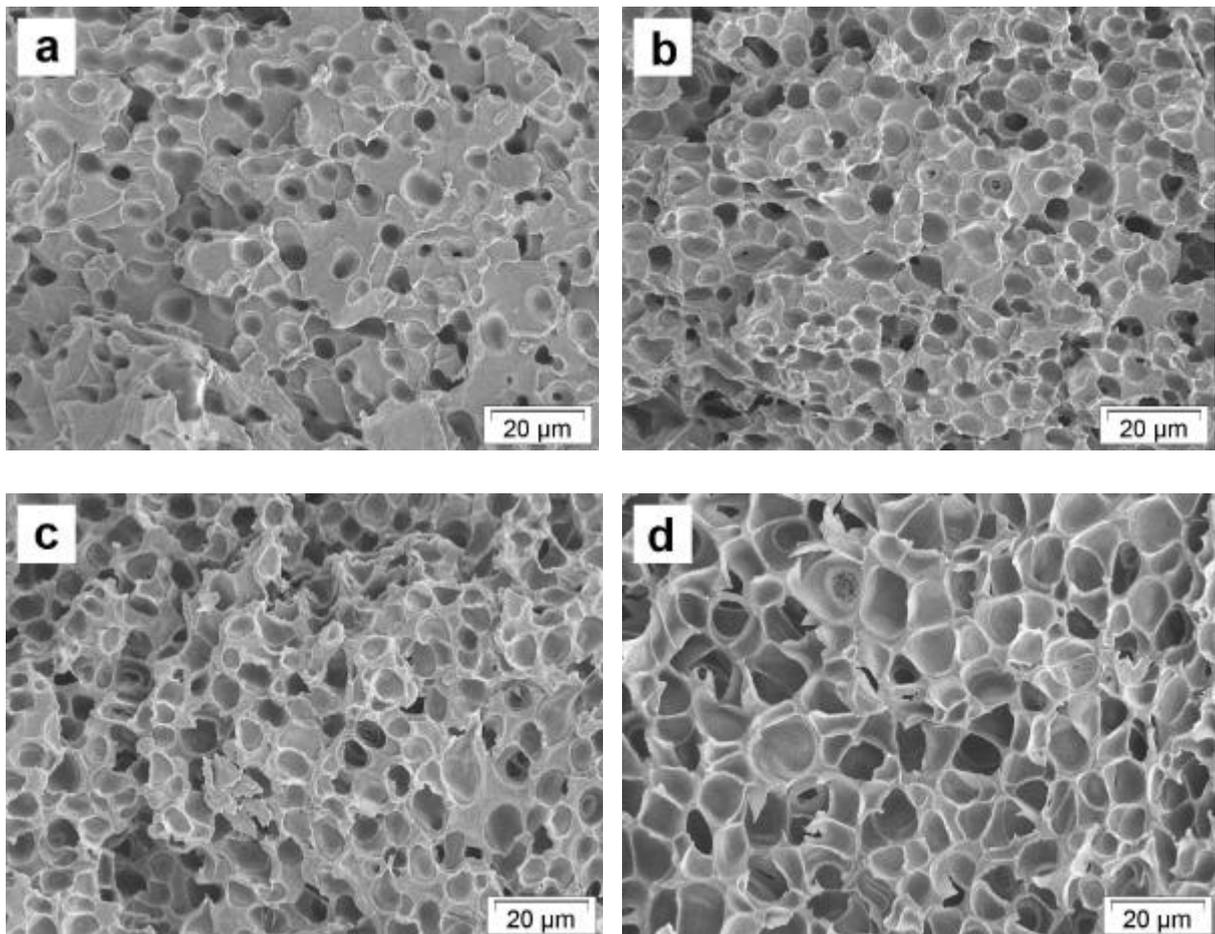
**Abb. 35:** Angepasste Temperaturen der Schmelze an unterschiedliche CO<sub>2</sub>-Mengen und resultierende Drücke.



**Abb. 36:** Einfluss der CO<sub>2</sub>-Menge auf die Porendichte und die Porengröße.

Das beim Porenwachstum freigesetzte Treibgas konnte nicht mehr am Düsenausgang aus der Fadenoberfläche entweichen und begünstigte somit einen hohen Expansionsgrad. Die Poren waren teilweise zusammengewachsen. Dies war die Ursache für den Rückgang der Porendichte und den Anstieg der Porengröße bei einer CO<sub>2</sub>-Menge von über 7 Gew.-%.

Die Querschnitte der extrudierten Polycarbonat-Hohlfäden, die bei unterschiedlichen Konzentrationen von CO<sub>2</sub> verschäumt wurden, sind in Abbildung 37 dargestellt. Die bei einer CO<sub>2</sub>-Konzentration von 9 Gew.-% hergestellten Schäume (Abb. 37d) zeigen eine homogene Porengrößenverteilung mit einer untereinander verbundenen offenporigen Innenstruktur. Die Außenoberfläche des Hohlfadens wies allerdings wegen des Verschlusseffektes eine weniger offene Porenstruktur auf.



**Abb. 37:** REM-Aufnahme der extrudierten Polycarbonatschäume mit unterschiedlichen Mengen von CO<sub>2</sub>. (a) 3 Gew.-% (b) 5 Gew.-% (c) 7 Gew.-% (d) 9 Gew.-%.

### 5.3.3 Einfluss der Temperaturen der Düse und der Polymerschmelze

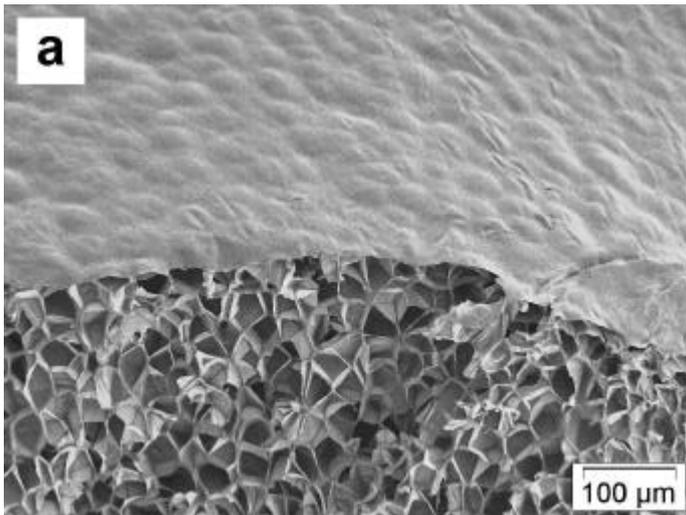
Um die Qualität der Hohlfadenoberfläche kontrollieren zu können, wurden Experimente mit unterschiedlichen Temperaturen am Extruderkopf und an der Düse durchgeführt. Die Hohlfäden wurden dabei mit einer injizierten CO<sub>2</sub>-Menge von 8 Gew.-% hergestellt.

Wenn die Temperatur des Extruderkopfes auf 205 °C und die Düsentemperatur tiefer als die Temperatur des Extruderkopfes, z. B. auf 170 °C, gesetzt wurden, erhielt man eine glatte und versiegelte Oberfläche der Polycarbonat-Hohlfäden. Die Schäume bestanden dann überwiegend aus offenen Poren und hatten einen hohen Expansionsgrad (siehe Abbildung 38a). Die Porenwände waren sehr dünn und die Schäume hatten relativ große Porendurchmesser im Bereich von 25 bis 30 µm. Aufgrund der relativ hohen Temperatur des Extruderkopfes von 205 °C gegenüber der Düse von 170 °C, war auch die Temperatur der Polymerschmelze relativ hoch. Die Schmelze hatte eine geringe Viskosität, die einen hohen Expansionsgrad der Poren ermöglichte.

Wurden die Temperaturen des Extruderkopfes und der Düse jeweils auf 176 °C und 159 °C reduziert, wurde die Oberfläche des Hohlfadens weniger glatt und wies nur einige offene Stellen auf (siehe Abbildung 38b). Die Porenmorphologie unterhalb der Oberfläche wies keine signifikanten Veränderungen zu den Schäumen in Abbildung 32a auf.

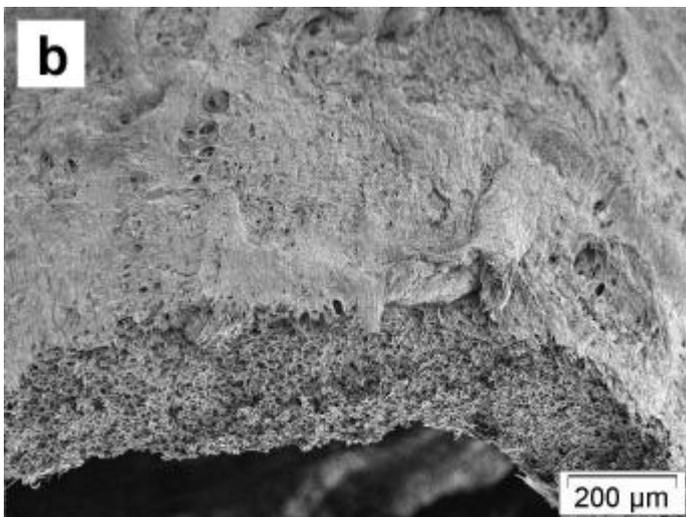
Bei einer tieferen Temperatur des Extruderkopfes (170°C) und eine um einige Grad höhere Temperatur der Düse (178°C), wurde die Oberfläche des Hohlfadens rau und offen (Abbildung 38c). Die Schaummorphologie unterhalb der Oberfläche wurde weniger offen und der Expansionsgrad nahm ab. In Abbildung 39 sind ergänzend die Innen- und Außenoberflächen dieses Hohlfadens gezeigt.

Es wurde festgestellt, dass eine tiefe Temperatur am Extruderkopf in Kombination mit einer um einige Grad Celsius höheren Temperatur der Düse zu einer erwünschten offenporigen Oberfläche führt.

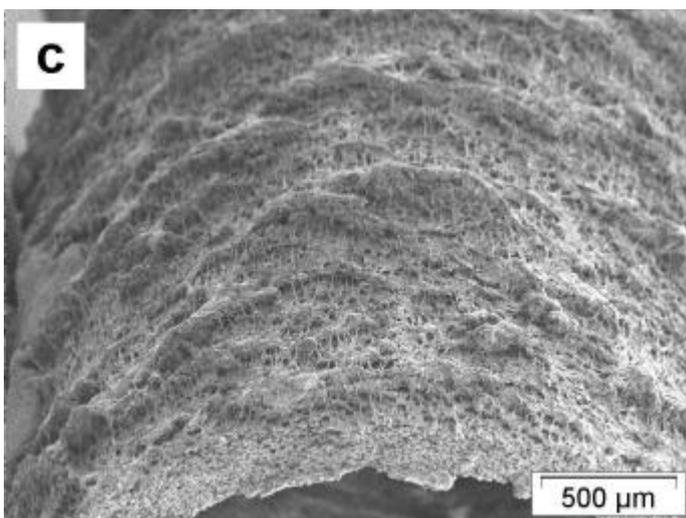


*Abb. 38: REM-Aufnahmen der Querschnitte der extrudierten Polycarbonat-Hohlfäden bei unterschiedlichen Extruderkopf- und Düsentemperaturen*

(a) 205 °C/170 °C

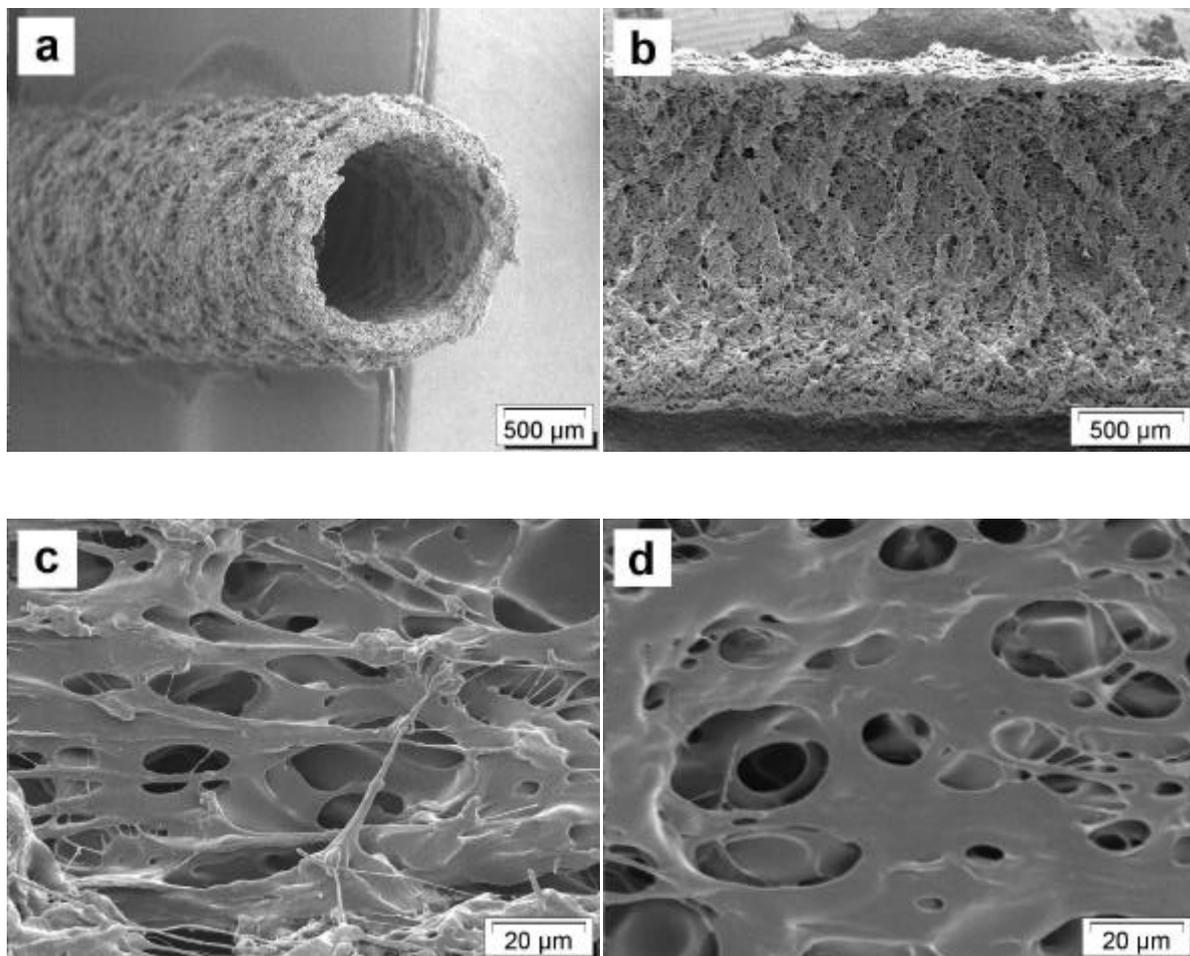


(b) 176 °C/159 °C



(c) 170 °C/178 °C

Zur Überprüfung der Offenporigkeit der erzeugten Hohlfäden wurden die Permeabilitäten von  $N_2$  und Wasser mit Hilfe eines Membranteststandes ermittelt. Bei dem in Abbildung 38c gezeigten Hohlfaden betrug die Permeabilität von  $N_2$   $67 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  und die Permeabilität von Wasser  $292 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ . Diese Werte entsprechen den für Membrananwendungen üblichen Durchflusswerten. Mit Hilfe der Bubble-Point-Methode wurde für den in Abbildung 38c gezeigten Hohlfaden einen Durchmesser von  $4,3 \text{ }\mu\text{m}$  für die größte durchgehende Pore ermittelt. Dieser Wert rechtfertigt eine Anwendung als Mikrofiltrationsmembran.



**Abb. 39:** REM-Aufnahmen der Oberflächen des Polycarbonat-Hohlfadens, verschäumt bei einem Extruderkopf von  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Düsentemperatur von  $178 \text{ }^\circ\text{C}$ .

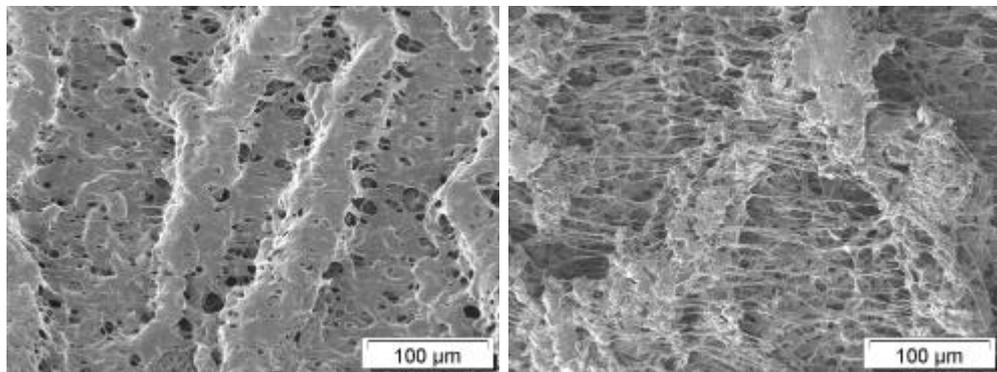
- (a) Außenoberfläche mit Querschnitt,      (b) Innenoberfläche,  
(c) Vergrößerung der Außenoberfläche,      (d) Vergrößerung der Innenoberfläche.

### 5.3.4 Einfluss der Abzugsgeschwindigkeit

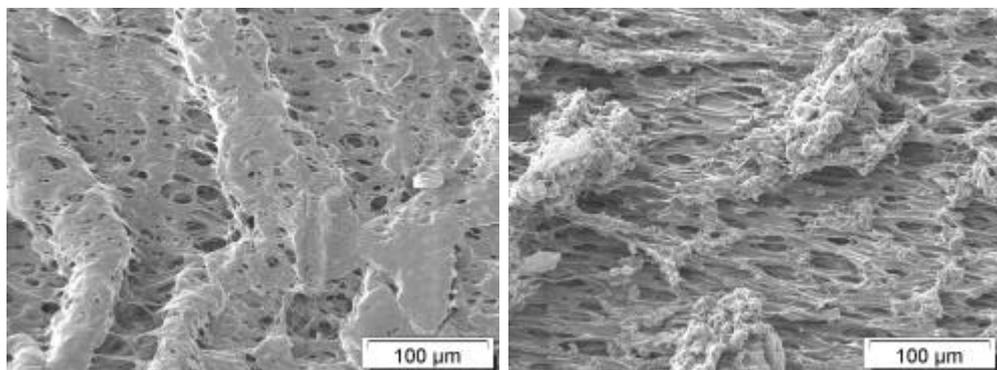
In den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Versuchen (Abschnitt 5.3.1 bis 5.3.3) wurden die Hohlfäden ohne ein Abzugsgerät aus dem Düsenausgang gesammelt. Die Austrittsgeschwindigkeit der Hohlfäden lag bei 7 m/min. In den folgenden Experimenten wurden die Hohlfäden mit einer erhöhten Geschwindigkeit durch ein Abzugsgerät gezogen, um gezielt den Einfluss der Abzugsgeschwindigkeit des Abzugsgerätes auf die Schaummorphologie bzw. Membraneigenschaft untersuchen zu können.

Bei dieser Versuchsreihe wurden eine Düse mit einem Durchmesser von 1,3 mm und ein Dorn mit einem Durchmesser von 1,0 mm verwendet. Die injizierte CO<sub>2</sub>-Menge betrug 8,7 Gew.-%. Die Temperatur am Extruderkopf wurde auf 178 °C und die Temperatur an der Düse auf 205 °C eingestellt. Wie bereits im vorherigen Abschnitt diskutiert, konnten mit einer solchen Temperaturkombination am Extruderkopf und an der Düse offenporige Hohlfäden hergestellt werden. In Abbildung 40 sind die inneren und äußeren Oberflächen der mit unterschiedlichen Abzugsgeschwindigkeiten gezogenen Hohlfäden zum Vergleich dargestellt.

(a) 10 m/min

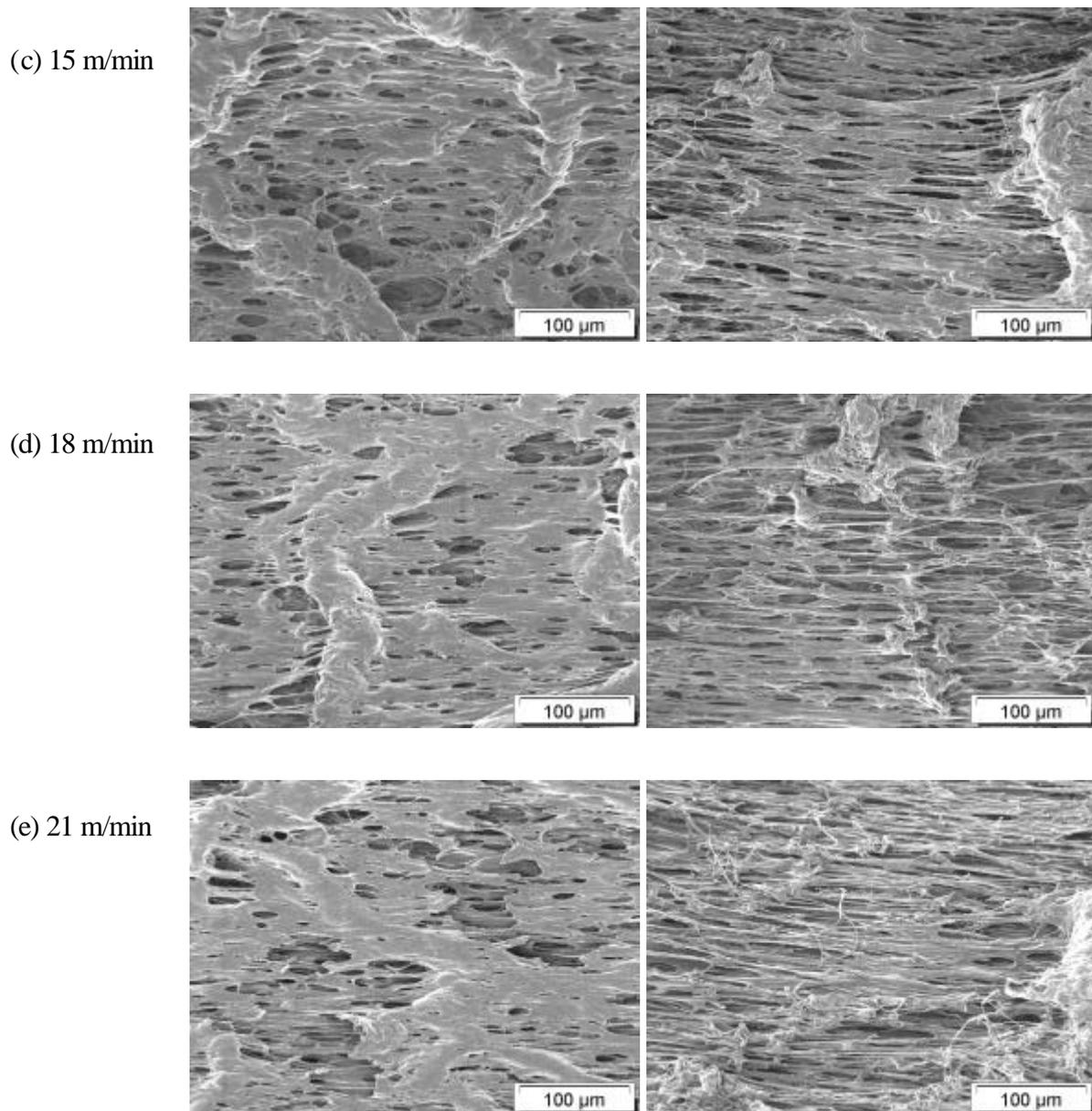


(b) 13 m/min



(Fortsetzung auf folgender Seite)

(Fortgesetzt von voriger Seite)



**Abb. 40:** REM-Aufnahmen der inneren und äußeren Oberflächen von mit unterschiedlichen Abzugsgeschwindigkeiten gezogenen Hohlfasern.

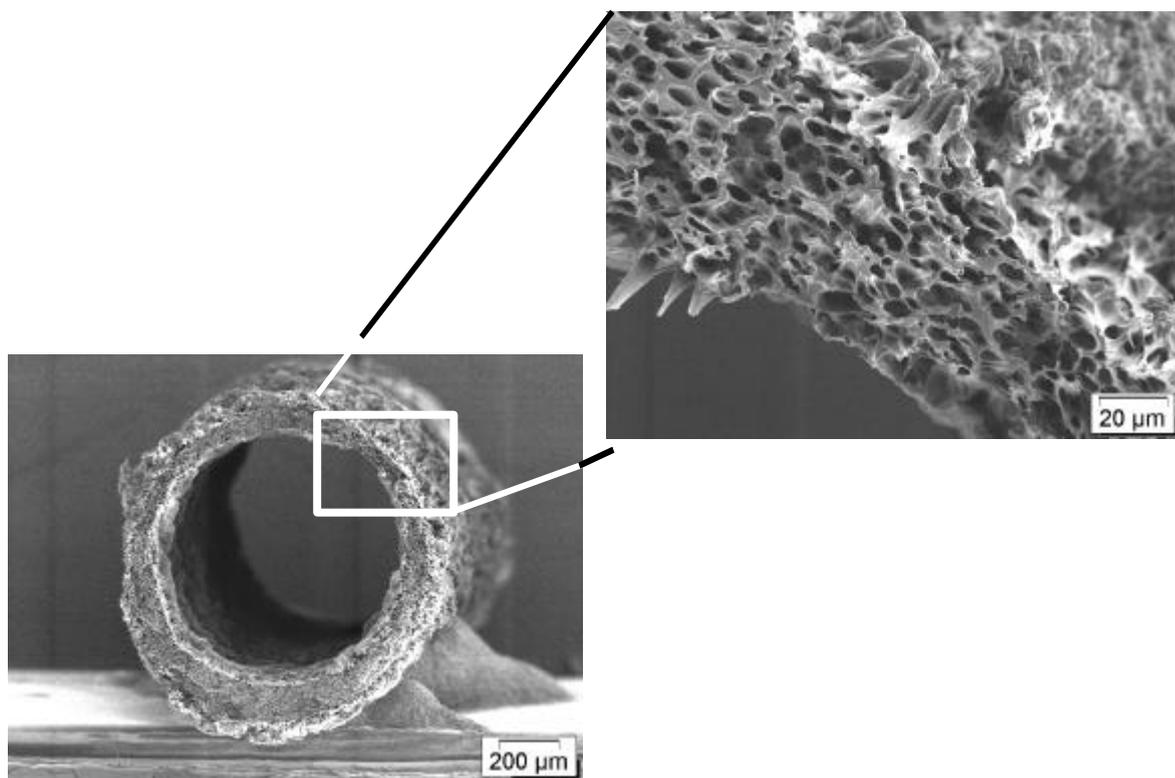
(a) 10 m/min, (b) 13 m/min, (c) 15 m/min, (d) 18 m/min (e) 21 m/min.

Die linke Spalte: innere Oberflächen.

Die rechte Spalte: äußere Oberflächen.

In Abbildung 40 ist zu erkennen, dass sowohl die Poren der inneren Oberfläche als auch die der äußeren Oberfläche in der Abzugsrichtung verstreckt sind. Mit der Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit wurden die Verformungen der Oberflächenporen noch deutlicher.

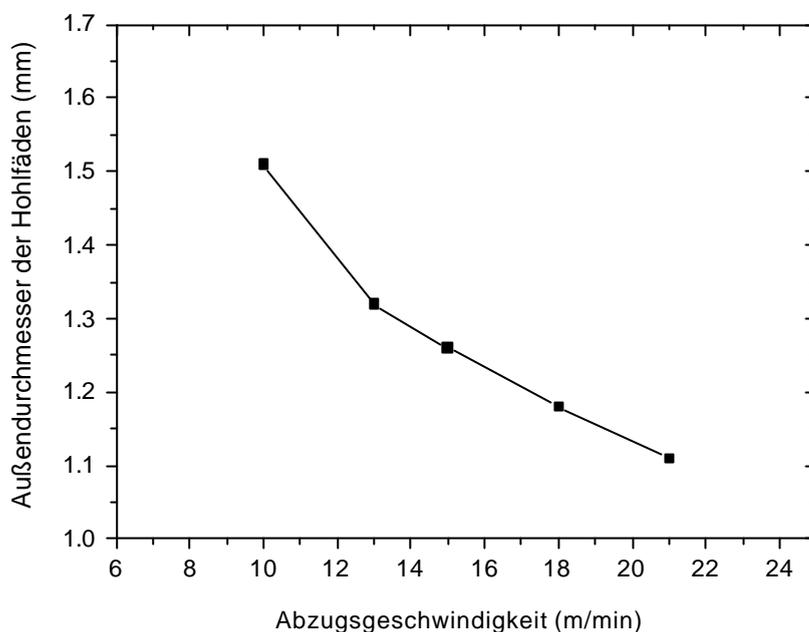
Die inneren Poren in den Hohlfäden haben die kreisförmige Morphologie behalten. Dies lässt sich aus den Aufnahmen der Querschnitte der verstreckten Hohlfäden erkennen. In der Abbildung 41 ist der Querschnitt eines Hohlfadens mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 21 m/min dargestellt.



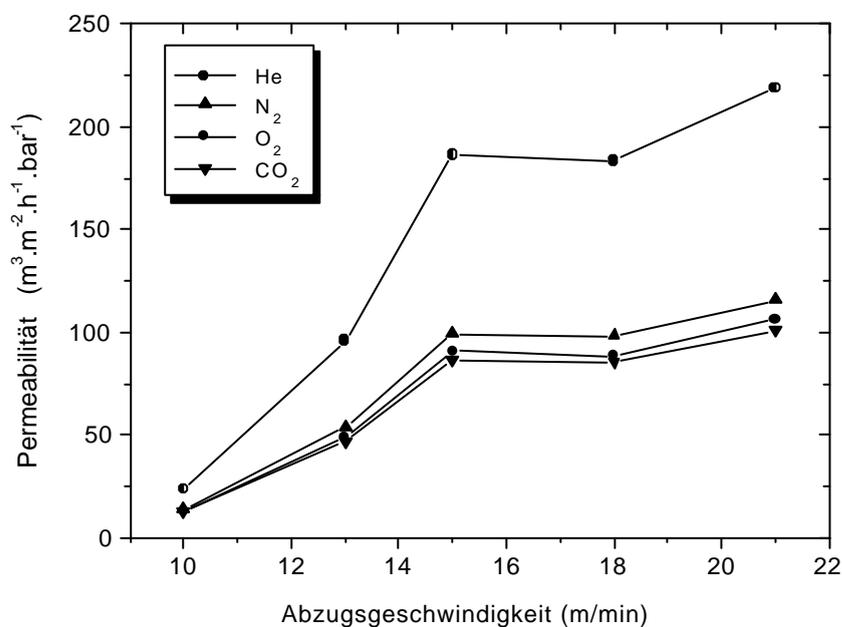
**Abb. 41:** REM-Aufnahmen der Querschnitte eines Polycarbonat-Hohlfadens, der mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 21 m/min hergestellt wurde.

Es ist zu bemerken, dass die Abzugsgeschwindigkeit nicht nur die Porenmorphologie, sondern auch die Geometrie der extrudierten Hohlfäden beeinflusst. Die Außendurchmesser der Hohlfäden haben sich z. B. durch das Abziehen verringert, wie die Abbildung 42 zeigt. Die Wand der Hohlfäden wird mit erhöhter Abzugsgeschwindigkeit immer dünner und bleibt bis zur Abzugsgeschwindigkeit von 21 m/min intakt. Die dünnere Wand führt dazu, dass die Permeabilität der Gase mit zunehmender Abzugsgeschwindigkeit höher wird (Abbildung 43). Eine weitere Ursache für die gemessenen höheren

Permeabilitäten besteht in der teilweisen Zerstörung von Wandungen der geschlossenen Poren durch hohe Abzugsgeschwindigkeiten.



**Abb. 42:** Veränderung des Außendurchmessers der Polycarbonat-Hohlfäden in Abhängigkeit von der Abzugsgeschwindigkeit.



**Abb. 43:** Einfluss der Abzugsgeschwindigkeit auf die Permeabilität verschiedener Gase für Polycarbonat-Hohlfäden.



## 6 Extrudierte Polyethersulfon-Hohlfadenmembranen

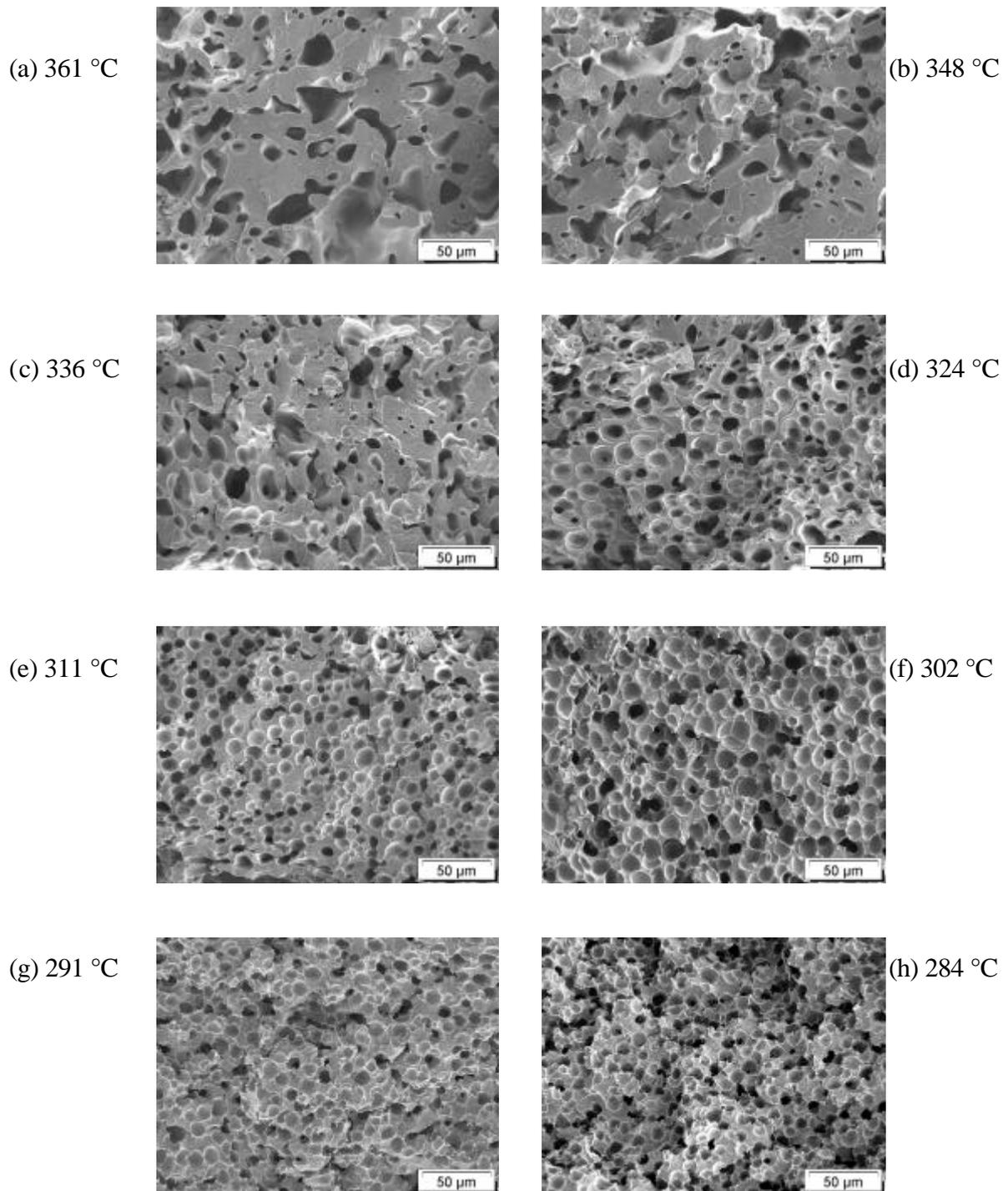
### 6.1. Prozessführung mit Polyethersulfon als Membranmaterial

Die experimentell ermittelten optimalen Temperaturen in der Extruderanlage für die Verarbeitung von Polyethersulfon ohne Zugabe von Treibgas sind in der Tabelle 4 aufgeführt.

**Tab. 4:** Die Startbedingungen für den Extrusionsprozess mit Polyethersulfon

Zone	Temperatur (°C)
Zone 1	Umgebungstemperatur
Zone 2 bis 4	355
Zone 5 bis 8	350
Zahnradmelzepumpe	340
Extruderkopf	340
Düse	340

Nachdem die Zonen der Extruderanlage auf die in Tabelle 4 angegebenen Temperaturen aufgeheizt worden waren, wurde das Polyethersulfon-Granulat mit Hilfe des Polymerdosierapparates in den Extruder gegeben. Die Drehzahl der Doppelschnecke betrug 40 U/min. Die Einstellungen der Polymerdosiergeschwindigkeit und der Drehzahl der Zahnradpumpe bauten ein Druckniveau von ca. 150 bar im Extruderzylinder auf und hielt es konstant. Die Durchflussmenge des Polymers aus dem Düsenausgang wurden mit der Drehzahl der Zahnradpumpe geregelt. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes im Extrusionssystem wurde CO<sub>2</sub> über die Hochdruck-Mikrokolbenpumpe in den Extruder injiziert. Die Regelung der Mikrokolbenpumpe wurde an die Geschwindigkeit des Polymerdosierapparates angepasst, so dass die Konzentration der zu injizierenden CO<sub>2</sub>-Menge in der Polymerschmelze 5 Gew.-% betrug. Nach der Injektion des CO<sub>2</sub> wurde die Drehzahl der Zahnradpumpe geringfügig geändert, um einen konstanten Druck im Extruderzylinder zu erhalten. Anschließend konnten die Temperaturen am Extruderkopf und an der Düse aufgrund des Erweichungseffektes durch das gelöste CO<sub>2</sub> schrittweise von 340 °C bis auf 264 °C reduziert werden.

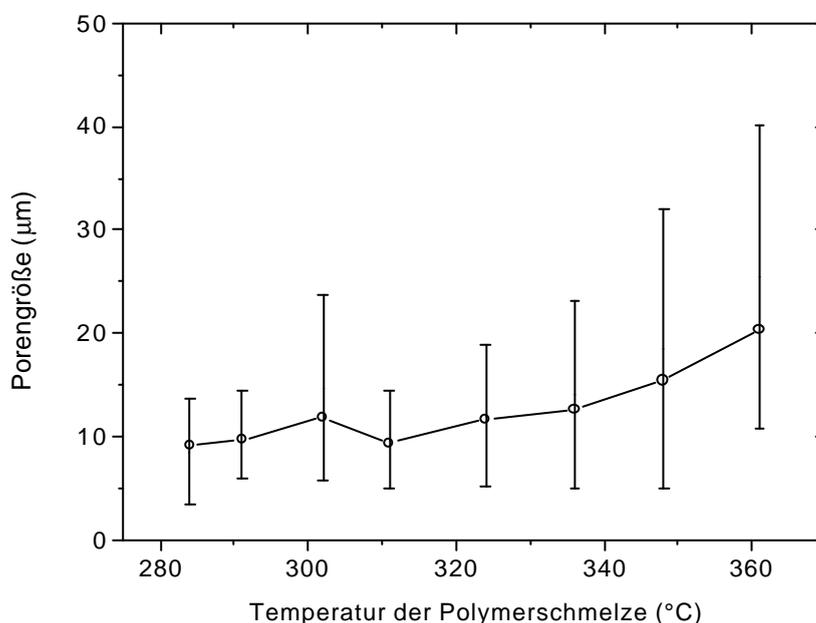


**Abb.44:** REM-Aufnahmen der Querschnitte der extrudierten PES-Membranen, hergestellt bei unterschiedlichen Temperaturen der Polymerschmelze.

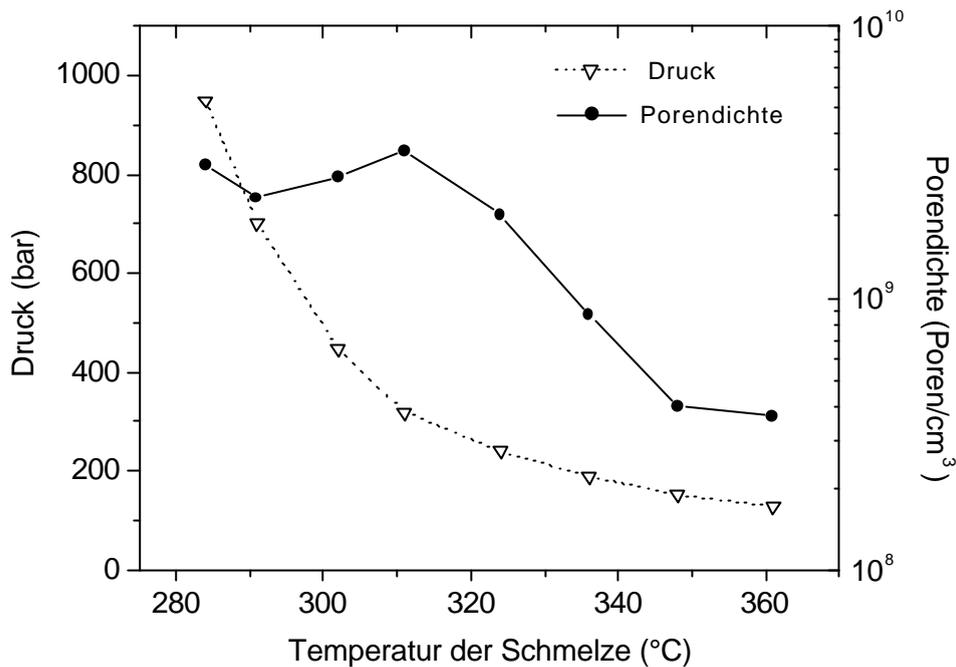
Die gemessenen Temperaturen der Schmelze wurden von 361 bis auf 284 °C gesenkt. Die Polymerschmelze wurde dann in einer Düse (Innendurchmesser von 2,60 mm) mit einem Dorn (Außendurchmesser von 1,80 mm) zu einem Hohlfaden verformt, wobei der Hohlfaden aufgrund der Druckentspannung aufgeschäumt wurde.

Die Querschnitte der erhaltenen Polyethersulfon-Hohlfäden, hergestellt bei unterschiedlichen Temperaturen der Polymerschmelze, sind in Abbildung 44 als REM-Aufnahmen dargestellt. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die verschäumten Hohlfäden aus Polyethersulfon ähnliche Morphologien wie die Hohlfäden aus Polycarbonat aufweisen.

Nach einer statistischen Auswertung der Porengrößen der Abbildung 44 ergaben sich die durchschnittlichen Porengrößen des jeweiligen Hohlfadens in Abhängigkeit von der Temperatur der Polymerschmelze (Abbildung 45). In Abbildung 45 sind auch die Bereiche der Porengrößenverteilung gezeigt. Der Einfluss der Temperatur auf die Porendichten und den Druck im Extruderkopf ist



**Abb. 45:** Durchschnittliche Porengrößen eines extrudierten Polyethersulfon-Hohlfadens in Abhängigkeit von der Temperatur der Polymerschmelze. Die Balken zeigen die Bereiche der jeweiligen Porengrößenverteilung.

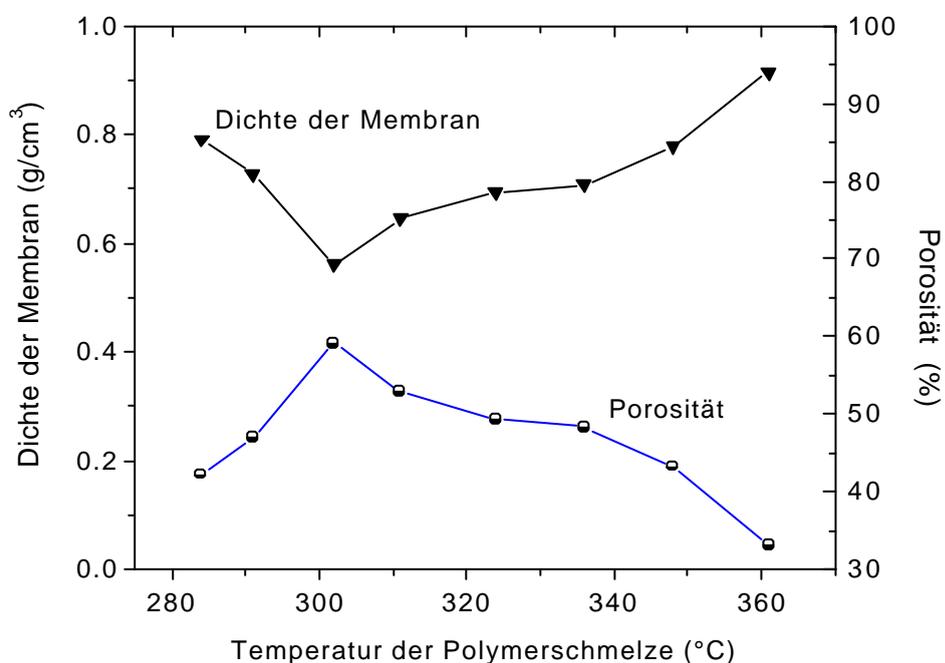


**Abb. 46:** Porendichten von extrudierten Polyethersulfon-Hohlfäden in Abhängigkeit von der Temperatur der Polymerschmelze und dem vorherrschenden Druck im Extruderkopf.

in Abbildung 46 dargestellt. Man erhält erwartungsgemäß, dass die Porengröße mit sinkender Temperatur der Polymerschmelze abnimmt. Der Bereich der Porengrößenverteilung nimmt ebenfalls mit der Erniedrigung der Temperatur ab. Die Ursache für dieses im Vergleich zu Polycarbonat ähnliche Verhalten liegt in zwei auf die Porenmorphologie synergetisch wirkenden Effekten, die durch die Temperaturabsenkung bewirkt wurden. Zum einen ist es die Viskositätserhöhung der Polymerschmelze, zum anderen ist es der Druckanstieg im Extruderkopf. Die reduzierte Temperatur bewirkt im Polymer eine geringere Beweglichkeit der Molekülketten und damit direkt eine höhere Viskosität der Schmelze. Die erhöhte Viskosität führt zu einem erhöhten Strömungswiderstand in der Düse und damit zu einer Druckerhöhung. Der hohe Druck ermöglicht eine hohe poreninduzierende Nukleationsdichte, wenn sich der Druck am Düsenausgang entspannt. Die hohe Viskosität führt schließlich zu einem kontrollierten Wachstum der sich bildenden Poren. Bei Temperaturen der Schmelze von mehr als 336 °C ist die Polymerschmelze zu dünnflüssig. Der erreichte Druck von weniger als 200 bar ist nicht hoch genug, um eine hohe Nukleationsdichte zu ermöglichen. Aufgrund der niedrigen Viskosität der Schmelze wachsen die Poren sehr leicht und können kollabieren. Deshalb weisen die

geschäumten Hohlfäden uneinheitlich große Poren auf. Bei tieferen Temperaturen unterhalb von 284 °C ist die Extrusion nicht durchführbar, weil dann ein Schmelzebruch auftritt.

Die Abbildung 47 zeigt erhaltene Porositäten und Dichten von extrudierten Polyethersulfon-Hohlfäden in Abhängigkeit von der Temperatur der Polymerschmelze. Mit sinkender Temperatur der Polymerschmelze steigt die Porosität zunächst an. Bei 302 °C erreicht die Porosität dann ein Maximum von 59 %. Mit sinkenden Temperaturen von 361 °C bis zu 302 °C steigt die Porosität von 33 % auf 59 % an. Dies ist vor allem auf die in diesem Temperaturbereich erhöhten Porendichten zurückzuführen. Bei tieferen Temperaturen der Polymerschmelze als 302 °C nimmt die Porosität wieder ab. Die Ursache dafür liegt in einem darauf folgenden Anstieg der Viskosität der Polymerschmelze und in der nicht mehr möglichen Expandierung der Poren, obwohl diese sich mit einer hohen Nuklierungsdichte bilden konnten. So weisen die erhaltenen Porendichten bei tieferen Temperaturen als 302 °C ähnliche Werte auf, während die Porengröße weitgehend abnimmt. Die Erklärung für diesen Effekt ist der geringere Expansionsgrad bei sehr tiefen Temperaturen.



**Abb. 47:** Porositäten und Dichten der extrudierten Polyethersulfon-Hohlfäden in Abhängigkeit von der Temperatur der Polymerschmelze.

Unter der Annahme, dass die Poren in der Polymermatrix eine sphärische Form besitzen, was auch mit Hilfe der REM-Aufnahmen bestätigt werden konnte, lässt sich die Porenanordnung im verschäumten Polymer mit Hilfe der Kristallographie annähernd herleiten. Wenn alle Poren in einem Würfel aus verschäumtem Polymer gleich groß sind und jede Pore sich mit so vielen anderen Poren umgeben kann, wie aus rein geometrischen Gründen überhaupt möglich ist, dann tritt die kubisch-dichteste Kugelpackung auf. Bei dieser idealen Raumauffüllung ist 74 % des Raums mit Poren ausgefüllt, d. h. die Porosität beträgt 74 %. Der unbesetzte Raum zwischen den Poren besteht aus der Polymermatrix. Nur wenn noch kleinere Poren vorliegen, kann der Zwischenraum gegebenenfalls von den kleineren Poren besetzt werden. Im diesem Fall ist auch eine Porosität von mehr als 74 % möglich. Im Falle einer kubisch-einfachen Kugelpackung sind die Poren etwas lockerer als bei einer kubisch-dichtesten Kugelpackung aufgebaut. Die Raumauffüllung beträgt dann nur 52 %. Berücksichtigt man, dass die extrudierten PES-Schäume mit Porengrößen im Bereich von 10  $\mu\text{m}$  Porositäten von 42 % bis zu 59 % aufweisen, so handelt es sich bei der Porenanordnung in extrudierten Schäume um eine zufällige räumliche Anordnung, die nicht mit der idealen kubisch-dichtesten Kugelpackung oder kubisch-einfachen Kugelpackung zu beschreiben ist.

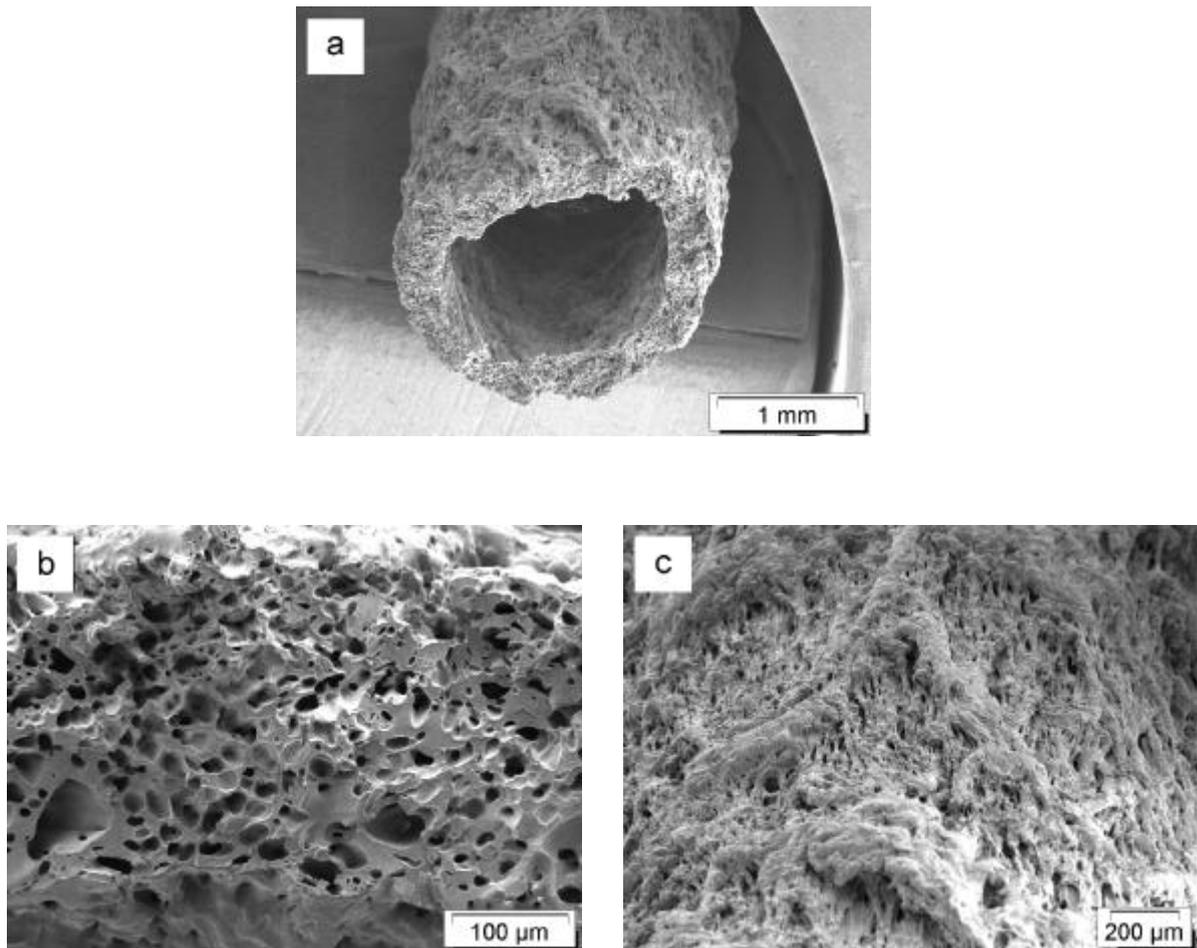
## 6.2 Offenporige Polyethersulfon-Hohlfäden und deren Eigenschaften

Die Erkenntnisse aus der Extrusion mit Polycarbonat für die Erzeugung einer offenporigen Schaumstruktur wurden nun auf Polyethersulfon übertragen. Das Polyethersulfon-Granulat wurde unter den in der Tabelle 4 (im Abschnitt 6.1) aufgeführten Startbedingungen in den Extruder gegeben. Nach der Injektion von CO<sub>2</sub> wurden die Temperaturen der Heizzonen 5 bis 8 am Extruderzylinder von 340 °C bis auf 300 °C schrittweise erniedrigt. Die Werkzeugtemperaturen am Extruderkopf und an der Düse wurden ebenfalls herabgesetzt. Allerdings lag die Temperatur der Düse bei 310 °C und damit um 10 °C höher als die Temperatur des Extruderkopfes.

### 6.2.1 Erscheinungsbild

Mit Hilfe einer Düse (Durchmesser von 2,60 mm) und eines Dornes (Durchmesser von 1,80 mm) konnte ein Hohlfaden aus PES geformt werden. Die ungeschäumten PES-Hohlfäden waren glasklar und mechanisch sehr stabil. Die geschäumten PES-Hohlfäden waren nicht mehr transparent und relativ spröde. Der Außendurchmesser des verschäumten Hohlfadens betrug 2,50 mm und der Innendurchmesser 0,82 mm. Die Dichte des Hohlfadens lag bei 0,80 g/cm<sup>3</sup>. Unter Berücksichtigung der Dichte des unverschäumten Polyethersulfons ergab sich eine Porosität des verschäumten Polyethersulfon-Hohlfadens von 42,0 %.

In der Abbildung 48 sind der Querschnitt und die Oberfläche des geschäumten PES-Hohlfadens gezeigt. Aus der Abbildung 48 ist deutlich zu erkennen, dass der verschäumte PES-Hohlfaden über eine ausgeprägte Oberflächenrauigkeit verfügt. Die Oberflächenrauigkeiten sind aus regelmäßig vorhandenen porenarmen Wellenbergen und porenreichen Wellentälern aufgebaut. Die quantitative Rauheitsmessung ergab eine Rauhtiefe  $R_z$  von 53,5 µm. Die Abbildung 48 zeigt außerdem, dass die Wellenberge nicht senkrecht zur Fadenachse verlaufen, sondern mit einem Winkel von ca. 45 °C in Richtung Fadenachse geneigt sind. Diese Orientierung könnte ihre Ursache in der Geometrie des Fließkanals der Düse haben, da der enge Fließkanal in der Düse entscheidend für die Ausbildung des Strömungsprofil ist.



**Abb. 48:** REM-Aufnahmen des offenporigen Hohlfadens aus PES.  
 (a) Querschnitt mit Blick auf die Oberfläche, (b) Querschnitt,  
 (c) Außenoberfläche

## 6.2.2 Prüfung der offenen Porenstruktur

Zur Überprüfung der Offenporigkeit wurden die Permeabilitäten verschiedener Gase des offenporigen PES-Hohlfadens gemessen (Tabelle 5). Es ist zu erkennen, dass die Permeabilitäten der Gase in der Reihe He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> abnehmen. Dies ist offensichtlich auf die unterschiedliche Größe der Gasmoleküle zurückzuführen.

**Tab. 5:** Permeabilitäten unterschiedlicher Gase des offenporigen PES-Hohlfadens

Gas	He	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Permeabilität (m <sup>3</sup> ·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ·bar <sup>-1</sup> )	47,5	26,2	23,9	23,1

Um sicherzustellen, dass in diesem Hohlfaden keine Fehlstelle vorhanden waren, wurde eine „Bubble-Point“-Messung durchgeführt. Daraus ergab sich für diesen Hohlfaden eine maximal durchgehende Poren mit Durchmesser von 3,4 µm. Zusätzlich wurde ein optischer Test zur Überprüfung der Integrität durchgeführt. Dazu wurde Stickstoff mit einem Druck von 1 bar über einen Adapter in den Hohlfaden geleitet. Der Hohlfaden wurde in Wasser getaucht. Dabei wurde die Gasentwicklung aus dem Hohlfaden beobachtet. Eine Fotoaufnahme der Gasentwicklung aus dem Hohlfaden ist in der Abbildung 49 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass feine Gasblasen gleichmäßig aus der ganzen Länge des Hohlfadens aufstiegen. Dies ist ein direkter Hinweis auf die Offenporigkeit des Hohlfadens.

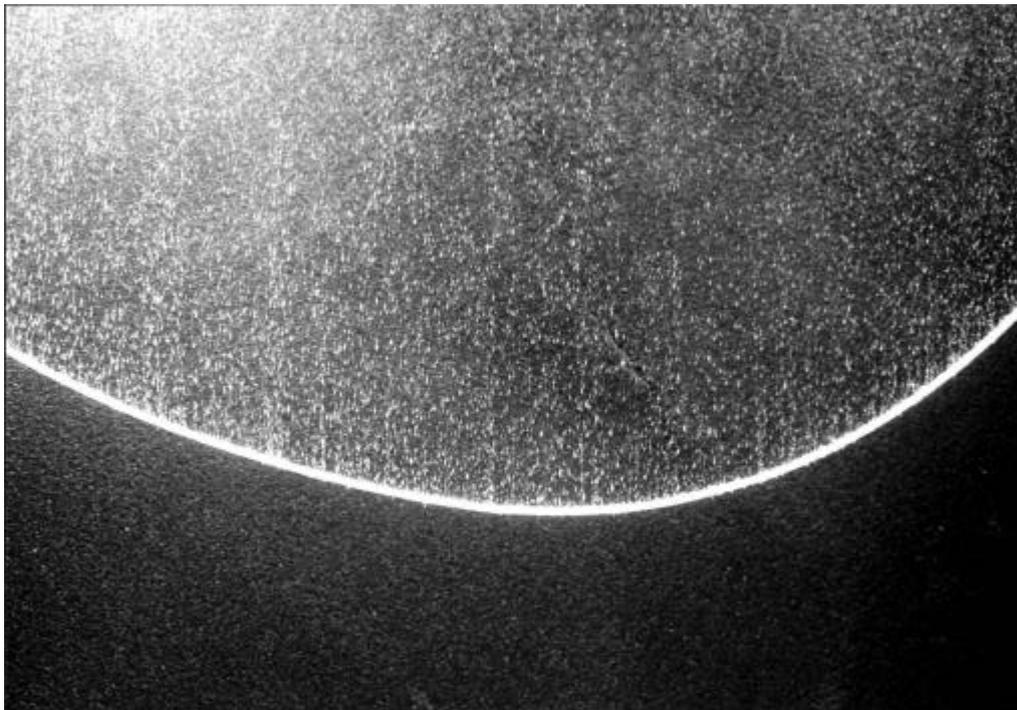


Foto: Hillis / GKSS

**Abb. 49:** Überprüfung der Offenporigkeit und der Integrität des Hohlfadens.

### 6.2.3 Oberflächenmodifizierung

Als Membranmaterial weist das Polyethersulfon hydrophile Eigenschaften auf. Bei bestimmten Anwendungen, wie z. B. der blasenfreien Begasung von Flüssigkeiten, sind hydrophobe Materialien erforderlich. Um die Anwendungsmöglichkeiten der verschäumten PES-Hohlfadenmembranen zu erweitern, wurden die Membraneigenschaften durch gezielte Oberflächenbehandlung verändert.

Der durch Schmelzeextrusion hergestellte, offenporige PES-Hohlfaden wurde kurzzeitig in eine verdünnte Isooctan-Silikonlösung (1 Gew.-%) getaucht und danach beschichtet. Eine Kontaktwinkelmessung vor und nach der Behandlung mit der Isooctan-Silikonlösung zeigte den erwarteten Unterschied, wie aus der Tabelle 6 zu sehen ist. Hierdurch wurde die poröse Oberflächenstruktur jedoch nicht mit einem dichten Membranfilm überzogen, wie im Sinne einer Membran zur Anwendung für die Gastrennung, sondern die Poren blieben geöffnet. Nur die äußeren Poren, die direkt an die Membranoberfläche grenzen, unterlagen dem Behandlungseinfluss. Der N<sub>2</sub>-Durchfluss der Membran hat sich von 32,6 (vor der Behandlung) auf 15,0 m<sup>3</sup>·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup> (nach der Behandlung) verringert. Die „Bubble-Point“-Porendurchmesser verringert sich ebenfalls von 3,4 bis zu 0,74 µm. Aus der großen Differenz des Fortschrittswinkels zum Rückzugswinkel war außerdem abzuleiten, dass die Hohlfadenoberfläche über eine hohe Rauigkeit verfügte.

**Tab. 6:** Vergleich der Eigenschaften des verschäumten PES-Hohlfadens vor und nach der Oberflächenbehandlung mit einer 1 Gew.-% Isooctan-Silikonlösung.

Eigenschaften	Vor der Oberflächenbehandlung	Nach der Oberflächenbehandlung
Kontaktwinkel (°) (Fortschreitwinkel)	104,7	143,7
Kontaktwinkel (°) (Rückzugswinkel)	9,3	10,0
N <sub>2</sub> -Fluss ( m <sup>3</sup> ·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ·bar <sup>-1</sup> )	32,6	15,0
„Bubble-Point“- Porendurchmesser (µm)	3,4	0,74

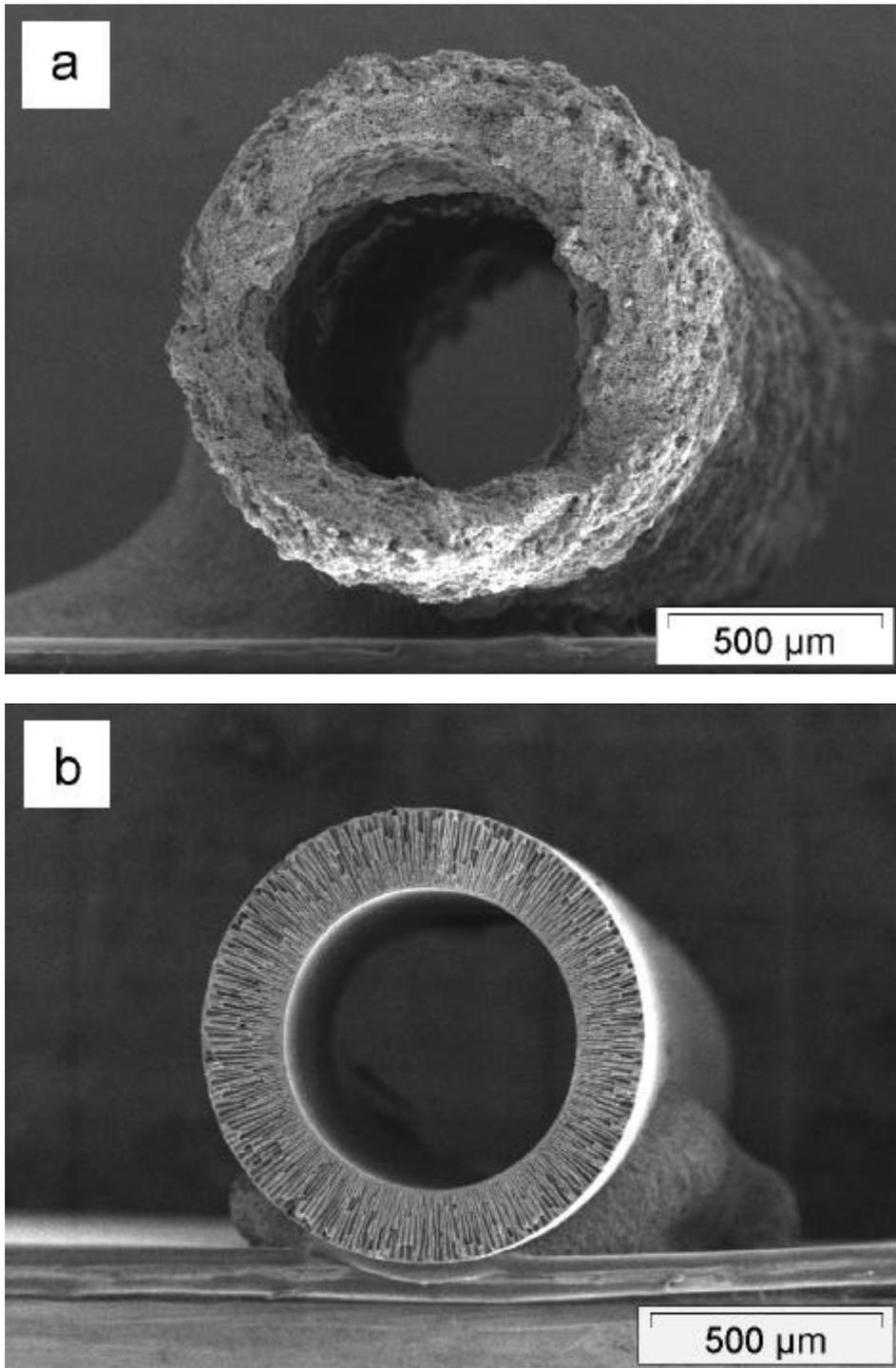
Es zeigte sich, dass die hydrophilen Oberflächeneigenschaften der verschäumten PES-Hohlfadenmembran mittels Haftung eines hydrophoben Stoffes auf einfache Weise hydrophobisiert werden konnten.

#### **6.2.4 Vergleich mit entsprechenden PES-Membranen des Naßspinnverfahrens**

Die Abbildung 50 zeigt zwei PES-Hohlfäden, die zum einen (a) mit dem Schmelzeextrusions- und zum anderen (b) mit dem Naßspinnverfahren hergestellt wurden. Der PES-Hohlfaden aus der Schmelzeextrusion wurde mit einer Düse des Durchmessers von 1,00 mm und mit einem Dorn mit einem Durchmesser von 0,65 mm verformt. Der verschäumte Hohlfaden hat einen Außendurchmesser von 1,17 mm und Innendurchmesser von 0,69 mm. Der PES-Hohlfaden aus dem Naßspinnverfahren war eine Standard-Membran der GKSS mit einem Außendurchmesser von 1,01 mm und einem Innendurchmesser von 0,71 mm. Die geometrischen Dimensionen der beiden Hohlfäden war also vergleichbar.

Es ist in der Abbildung 50 deutlich zu erkennen, dass die Poren der Naßspinnmembran typischerweise aus einer Mischung aus Fingerstruktur und Schaumstruktur bestehen, wogegen die Poren der extrudierten Membran eine homogene, durchgehende Schaumstruktur aufwies.

Im Gegensatz zu den nach dem Naßspinnverfahren hergestellten Membranen hatten die durch Schaumextrusion hergestellten Hohlfadenmembranen also in Bezug auf die Porenstruktur und Membraneigenschaften wesentliche Unterschiede. In Tabelle 7 sind die mechanischen und trennenden Eigenschaften der aus den beiden verschiedenen Verfahren hergestellten PES-Hohlfadenmembranen gegenübergestellt. Aufgrund dieses grundlegenden Strukturunterschiedes zeichnet sich ein extrudierter Hohlfaden gegenüber einem Naßspinnhohlfaden gleicher Dimension durch eine höhere Formstabilität aus. Wie die Tabelle 7 zeigt, ist die Bruchdehnung der extrudierten Membran mit 9,2 % um ein Vielfaches geringer als die Bruchdehnung der herkömmlichen Membran von 67,8 %. Der Berst- und Implosionsdruck der extrudierten Membran ist mit 95,5 bzw. 89,0 bar etwa dreifach so hoch wie die Naßspinnmembran mit 34,3 bzw. 32,8 bar. Die Zugfestigkeit der Naßspinnmembran bezogen auf die gesamte Querschnittsfläche des Hohlfadens ist überraschend höher als die der extrudierten Membran.



**Abb. 50:** Gegenüberstellung der durch Schmelzeextrusion und durch Naßspinnverfahren hergestellten PES-Hohlfadenmembranen.

(a) die durch Schmelzeextrusion hergestellte PES-Hohlfadenmembran.

(b) die durch Naßspinnverfahren hergestellte PES-Hohlfadenmembran mit der typischen Finger-Struktur (Standard-Naßspinnmembran der GKSS).

**Tab. 7:** Vergleich der Membranen aus verschiedenen Herstellungsverfahren.

<b>Herstellungsverfahren</b>	Schmelzeextrusion	Naßspinnverfahren
<b>Membranmaterial</b>	PES	PES
<b>Geometrie</b>		
$d_{\text{au\ss en}}$ (mm)	1,17	1,01
$d_{\text{innen}}$ (mm)	0,69	0,71
Wandstärke (mm)	0,24	0,15
<b>Mechanische Eigenschaften</b>		
Bruchdehnung (%)	9,2	67,8
Berstdruck (bar)	95,5	34,3
Implosionsdruck (bar)	89,0	32,8
Zugfestigkeit (MPa) (auf die gesamte Fläche)	21,7	12,7
Zugfestigkeit (auf die feste Polymerfläche)	35,0	40,8
<b>Membraneigenschaften</b>		
Porosität (%)	38	69
Permeabilität von N <sub>2</sub> ( m <sup>3</sup> ·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ·bar <sup>-1</sup> )	0,46	0,80
Rauhtiefe der Oberfläche $R_z$ (µm)	52,0	3,3

Wird die Porenfläche von der gesamten Querschnittsfläche der Membran subtrahiert, liegen die Zugfestigkeiten der beiden verschiedenen Hohlfäden im vergleichbaren Bereich. Membranen werden im Einsatz zur Stofftrennung in der Regel in Modulen von einem Medium überströmt. Der hohe Berst- bzw. Implosionsdruck ermöglicht eine erhöhte Druckdifferenz zwischen dem Feedstrom und dem Permeatstrom in einem Trennmodul und kann somit zu einer Verbesserung der Trennleistung führen. Die geringe Bruchdehnung und der hohe Berst- und Implosionsdruck verleihen der extrudierten Membran eine hohe Formstabilität und somit eine geringe Knickneigung. Eine hohe Form-

Stabilität der Membranen gegenüber Druck und Strömungsverhältnissen in Trennmodulen garantiert eine geringe Verformung. Eine zu hohe Dehnung (Verformung) des Membranmaterials ist dagegen nachteilig.

Bedingt durch den typischen fingerförmigen Hohlraum weist die Naßspinnmembran mit 69 % eine höhere Porosität als die extrudierte Membran mit 38 % auf. Im Gegensatz zum Naßspinnhohlfaden weist der extrudierte PES-Hohlfaden aufgrund der geringeren Porosität und dickeren Wandstärke höhere hydrodynamische Widerstände bei der Filtration auf, was zu einem niedrigeren Permeatfluss führte.

Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden verschiedenen Hohlfadenmembran besteht in der Oberflächenrauigkeit. In einem Naßspinnprozess erfolgt beim Kontakt der Spinnlösung mit einem Fällmittel die Verformung zu einem Hohlfaden. Dabei entstehen in der Regel Membranen mit einer glatten Oberfläche. Bei der Schmelzeextrusion setzt zum Zeitpunkt des Austritts des Polymers aus einer Düse ein Verschäumungsvorgang ein, der durch die Expansion des Treibgases ausgelöst wird. Durch externe Abkühlung wird die Polymerschmelze während des Verschäumungsvorganges eingefroren. So wird eine ausgeprägte Oberflächenrauigkeit des extrudierten Hohlfadens ausgebildet. In der Membrantechnik ist anzustreben, Membranen mit einer rauhen Oberfläche herzustellen, da glatte Oberflächenstrukturen der Membranen bei der Überströmung zu weniger Turbulenz führt. Je nach Anwendungsfall kann diese Überströmung aufgrund fehlender Oberflächenturbulenzen an den Grenzflächen zwischen Membranen und Medium zu Ablagerungen und daher zur Reduzierung der wirksamen Membranfläche, oder zum Aufbau einer Konzentrationspolarisation führen. Die hohe Oberflächenrauigkeit der Membranoberfläche reduziert die Nachteile der laminaren Grenzschichtbildung zwischen Membran und wässrigen Medien, d. h. sie führt zur Verminderung der Konzentrationspolarisation.

Das Schmelzeextrusionsverfahren zur Membranherstellung arbeitet lösemittelfrei und hat ökologische und ökonomische Vorteile. Es erfordert keine Nachbehandlung der erzeugten Membranen und die Herstellungskosten sind im Vergleich zu den konventionellen Membranen aus dem Naßspinnverfahren geringer. Die Membranen sind sofort als Trennmedium anwendbar, da sie keine Rückstände von Lösemitteln oder Zusatzstoffen enthalten und damit aufwendige Spül- und Waschprozesse entfallen.

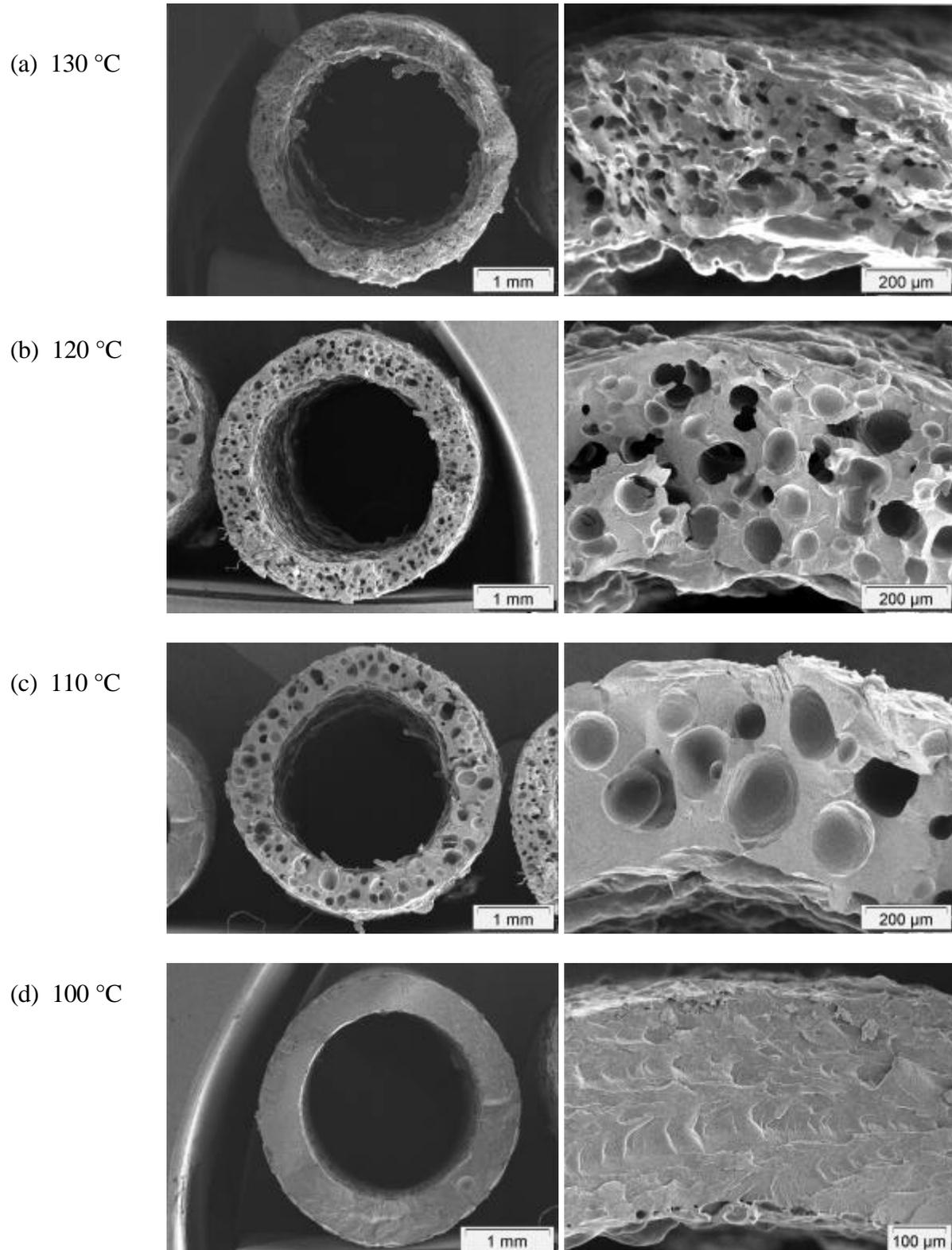
## 7. Extrusionsprozess mit Polyethylen niedriger Dichte (LDPE)

### 7.1 Prozessführung mit LDPE

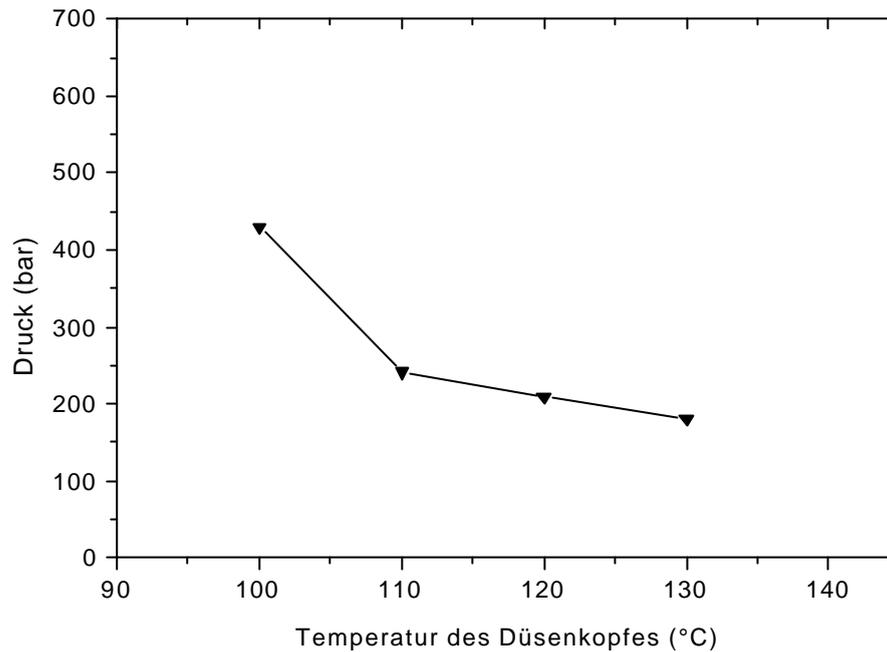
Bei der Schaumextrusion von LDPE wurde zunächst von gleichen Bedingungen ausgegangen, wie sie experimentell für die Extrusion mit reinem LDPE als optimal ermittelt wurden. Die Temperatur der Zone 1 ergab sich aus dem Einfluss der Umgebungstemperatur und der benachbarten Zone 2. Die Temperatur der Zone 2 betrug 120 °C und die restlichen Zonen hatten eine Starttemperatur von 130 °C. Die Polymerschmelze wurde mit Hilfe einer Düse (Durchmesser 2,0 mm) und eines Dornes (Durchmesser 1,5 mm) zum Hohlfaden geformt.

Die aus den Prozessen mit Polycarbonat und Polyethersulfon gewonnenen Erkenntnisse und Methoden zur Erzeugung mikrozellulärer Porenmorphologie wurden auf die Prozessführung mit dem LDPE übertragen. Dazu wurde der LDPE-Hohlfaden mit einer CO<sub>2</sub>-Menge von 14 Gew.-% durch Reduzierung der Temperaturen des Extruderkopfes im Bereich zwischen 130 °C und 100 °C hergestellt. Bei tieferen Temperaturen unterhalb von 90 °C war eine Extrusion nicht durchführbar, da das LDPE hier bereits unterhalb seiner Kristallisationstemperatur lag und sich keine Fadengeometrie mehr ausbildete. Die Querschnitte der erzeugten LDPE-Hohlfäden sind in Abbildung 51 als REM-Aufnahmen dargestellt.

Es zeigte sich, dass mit abnehmenden Temperaturen von 130 auf 110 °C die Porengröße von 41 auf 138 µm zunimmt und sich die Porendichte in diesem Temperaturbereich verringert. Bei 100 °C waren keine Poren in der Wand des Hohlfadens ausgebildet, d. h. nur wenige Poren bildeten sich auf der Außenoberfläche des Hohlfadens. Dieses zunächst unerklärliche Verhalten stand nicht im Einklang mit den früheren Untersuchungen aus dem Polycarbonat/CO<sub>2</sub>- bzw. Polyethersulfon/CO<sub>2</sub>-System. Denn, wenn die Temperatur herabgesetzt wird, steigt entsprechend die Viskosität der Schmelze und der Druck im Extruderkopf. Erwartungsgemäß müsste eigentlich die Ausbildung einer hohen Porenanzahl mit kleinen Poren begünstigt werden. Diese Erkenntnisse gelten allerdings immer nur dann, wenn das Treibgas vollständig in der Polymerschmelze gelöst ist und eine einphasige Lösung ausgebildet wird. Es scheint, dass das LDPE/CO<sub>2</sub>-System ein eigenständiges Löslichkeitsverhalten im Vergleich zu den anderen Polymeren hat.



**Abb. 51:** REM-Aufnahmen der Querschnitte von extrudierten LDPE-Hohlfäden, verschäumt mit 14 Gew.-% CO<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen des Extruderkopfes.



**Abb. 52:** Einfluss der Temperatur auf den Druck im Extruderkopf.

Der Einfluss der Temperatur auf die Porenmorphologie der LDPE-Hohlfäden lässt sich durch die starke Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in LDPE begründen. Wie bereits in Abschnitt 2.2.3.1 diskutiert wurde, war die Löslichkeit eines Gases in Polymeren abhängig von der Temperatur und dem Druck. Während die Lösungsenthalpie  $DE_s$  des CO<sub>2</sub> in Polycarbonat einen negativen Wert von - 21,8 kJ/mol besitzt, hat die Lösungsenthalpie des CO<sub>2</sub> in LDPE einen positiven Wert von 0,4 kJ/mol [60]. Bei dem LDPE/CO<sub>2</sub>-System setzt deshalb eine Reduzierung der Temperatur den Löslichkeitskoeffizienten in der Gleichung 3 herab und ist demzufolge nachteilig für die Löslichkeit. Obwohl mit der sinkenden Temperatur der Druck zunimmt, wie die Abbildung 52 zeigt, ist der Einfluss des erhöhten Druckes auf die Löslichkeit offensichtlich viel geringer als die Auswirkung der herabgesetzten Temperatur. Mit sinkender Löslichkeit bildete sich eine wachsende Gasphase von nicht gelöstem Gas bereits vor der Verschäumung in der Polymer-Gas-Mischung aus. Demzufolge war die Tendenz zu großen Gasblasen erhöht. Die Diffusion des CO<sub>2</sub> aus der Lösung in die bereits bestehenden Blasen ist hier bekannterweise energetisch begünstigt.

Weiterhin ist auffällig, dass der Außendurchmesser der Hohlfäden mit ca. 3,8 mm weit über die vorgegebene Größe der Düsengeometrie von 2,0 mm hinausreicht. Der Innendurchmesser der Hohlfäden mit ca. 2,5 mm ist auch größer als der Durchmesser des Dornes von 2,0 mm. Druckluft als Lumenfüller war nicht im Einsatz. Die Ursache für die starke Aufblähung des Hohlfadens ist ein vorzeitiges Entweichen des CO<sub>2</sub>. Das zur Verschäumung beitragende CO<sub>2</sub> entweicht über die innere und äußere Wand des Hohlfadens. Besonders das ins Innere diffundierende Gas bewirkt diese starke Expansion des Hohlfadens. Des weiteren deutet die starke Expansion des Hohlfadens auch auf eine geringe Viskosität der LDPE-Schmelze im durchführbaren Temperaturbereich hin. Durch den mit sinkender Temperatur nur mäßig ansteigenden Druck wurde diese Annahme bekräftigt. Aufgrund der auch bei tiefen Temperaturen geringen Viskosität des LDPE konnte das CO<sub>2</sub> leicht aus der Schmelze entweichen. Die Porosität des Hohlfadens war somit sehr beeinträchtigt.

Durch die Erhöhung der Temperatur könnte die Ausbildung einer einphasigen Polymer-Treibgas-Lösung für das LDPE/CO<sub>2</sub>-System begünstigt werden. Allerdings konnten keine hohen Drücke erreicht werden, die für die Induktion einer hohen Anzahl von blasenbildenden Keimen erforderlich sind. Die Viskosität des LDPE war ebenfalls sehr gering und ein kontrolliertes Porenwachstum war unmöglich.

Durch Versuche mit noch niedrigeren CO<sub>2</sub>-Mengen als 14 Gew.-% und mit unterschiedlichen Temperaturführungen konnte ebenfalls keine Porenmorphologie wie bei Polycarbonat oder Polyethersulfon erzeugt werden. In der Wand der hergestellten LDPE-Hohlfäden waren nur wenige Poren mit Porengrößen oberhalb von 80 µm vorhanden.

## 7.2 Gegenüberstellung der Polyethersulfon-, Polycarbonat- und LDPE-Extrusionsprozesse

Extrusionsprozesse mit dem Polycarbonat/CO<sub>2</sub>- und dem Polyethersulfon/CO<sub>2</sub>-System waren hinsichtlich der Prozessführung und der Porenmorphologie der erzeugten Schäume recht ähnlich. Beide Polymere sind amorph. Die Bildung einer Polymer-CO<sub>2</sub>-Lösung konnte durch die synergetische Wirkung der herabgesetzten Temperatur und des erhöhten Druckes erreicht werden. Hohe Drücke und hohe CO<sub>2</sub>-Konzentrationen ermöglichen eine hohe Keimdichte, die den Ursprung für wachsende Blasen bilden. Die Viskosität der beiden Polymere ließ sich durch die Absenkung der Temperatur in einem weiten Bereich variieren und konnte leicht für ein kontrolliertes Blasenwachstum optimiert werden. Eine große Anzahl von Poren (Porendichte von mehr als 10<sup>9</sup> Poren/cm<sup>3</sup>) mit Porengrößen von weniger als 10 µm in der Wand der erzeugten Hohlfäden konnte erreicht werden.

Ein Unterschied zwischen dem Polyethersulfon und dem Polycarbonat beim Extrusionsprozess bestand in den unterschiedlich hohen Verarbeitungstemperaturen. Die Temperatur der PES-Schmelze im Extrusionsprozess lag in der Regel mit 300 °C um 50 °C höher als beim Polycarbonat. Die thermische Degradation von PES war dabei ein nicht zu vernachlässigender Effekt. Bei zunehmender mechanischer Beanspruchung des Polymers in der Schmelze findet eine Entknäuelung der Polymerketten statt, die soweit gehen kann, dass Polymerketten gespalten werden. Der aus der Degradation des Polymers resultierende Molekulargewichtsabbau wirkt sich nicht nur auf die Polymereigenschaften, sondern auch auf die Verarbeitungsqualität aus. Die Degradation von PES fand bereits bei einer thermischen Belastung von ca. 45 Minuten statt. Dies machte sich einerseits durch Gelbfärbung der Hohlfäden, andererseits durch die verlangsamte Drehzahl der Zahnradpumpe bemerkbar. Ohne Gegenmaßnahmen konnte sich die Zahnradpumpe bereits nach einer Laufzeit von ca. 4 Stunden nicht mehr drehen. Der Grund dafür lag in der starken Ablagerung von niedermolekularen Resten am Drehbolzen, die bei der Zersetzung des PES entstanden waren. Damit war die zu überwindende Widerstandskraft in der Zahnradpumpe größer als die erlaubte maximale Motorkraft. Insbesondere nach einem erneuten Anfahren des Extruders konnte festgestellt werden, dass sich das aus dem vorherigen Versuch thermisch vorbelastete PES von dunkelgelb bis schwarz färbte. Berücksichtigt man, dass die Verweilzeit des Polymers im Extruder von der Drehzahl der Zahnradpumpe abhängt,

könnte eine Erhöhung der Drehzahl der Zahnradpumpe der Degradation oder gar einer Zersetzung des Polymers entgegen wirken. Um eine einwandfreie Arbeit der Zahnradpumpe auch über eine längere Versuchszeit von mehr als 4 Stunden zu gewährleisten, wurde die Zahnradpumpe geöffnet und am Bolzen der Zahnradpumpe eine dünne Schutzschicht aus anorganischen Schmierstoffen aufgetragen. Danach wurde die Zahnradpumpe wieder zusammengebaut. Diese Maßnahme hat sich auch nach vielen Experimenten als sehr wirksam erwiesen.

Der Verschäumungsprozess mit dem teilkristallinen Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) hat große Unterschiede zu den beiden amorphen Polycarbonat und Polyethersulfon gezeigt. Die durchführbare Temperatur lag unterhalb von 150 °C. Es bestand kein Degradationsproblem. Allerdings hat die sich beim Verschäumungsprozess mit dem PC/CO<sub>2</sub>- oder PES/CO<sub>2</sub>-System bewährte Methode zur Erzeugung einer einphasigen Polymer-Treibgas-Lösung bei der Übertragung für das LDPE/CO<sub>2</sub>-System nicht bewährt. Ursache dafür war der negative Wert der Lösungsenthalpie des CO<sub>2</sub> in LDPE. Eine Reduzierung der Temperatur war nachteilig für die Löslichkeit. Die Viskosität der LDPE-Schmelze änderte sich in einem weiten Temperaturbereich nur geringfügig. Die LDPE-CO<sub>2</sub>-Mischung wies eine zu niedrige Viskosität für ein kontrolliertes Blasenwachstum auf. Der für das Polycarbonat oder das Polyethersulfon typische Druck in Höhe von ca. 300 bis 600 bar hinter der Zahnradpumpe konnte nicht erreicht werden. Diese Druckhöhe lag bei LDPE nur unterhalb von 250 bar, die für eine hohe Keimbildungsdichte nicht ausreichte. Die erzeugten LDPE-Schäume haben Poren im Bereich von 100 µm.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Herstellung poröser polymerer Hohlfadenmembranen durch Schaumextrusion. Gegenüber den bekannten Verfahren zur Herstellung von Membranen durch Phaseninversion, bei denen von einer Polymerlösung und deren Fällung in Bädern ausgegangen wird, sollte in der vorliegenden Arbeit die Phaseninversion aus der Schmelze und damit lösemittelfrei erfolgen. Das Arbeiten ohne organische Lösemittel und Fällmittel sollte gleichzeitig einen wichtigen Beitrag zum produkt- und prozessintegrierten Umweltschutz liefern. Besondere Anforderungen wurden an die Schaummorphologie der zu erzeugenden Membranen gestellt. Die Porengröße sollte weniger als 10  $\mu\text{m}$  betragen, eine homogene Porengrößenverteilung, eine große Porosität sowie Offenporigkeit sollten erreicht werden.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde die Erzeugung von Schaumstrukturen mit den oben genannten Merkmalen der Poren, besonderes unter Berücksichtigung folgender wichtiger Schritte in einem Schaumextrusionsprozess, durchgeführt:

- Bildung einer einphasigen Polymer-Treibgas-Lösung,
- blaseninduzierende Keimbildung,
- Blasenwachstum,
- Schaumstabilisierung.

Zur Realisierung dieser Aufgabe wurden die technischen Möglichkeiten eines Doppelschnecken-Extruders genutzt. Im Prozess wurde ein thermoplastisches Polymer im gleichlaufenden Doppelschnecken-Extruder unter Druck mit  $\text{CO}_2$  als physikalisches Treibmittel versetzt. Die Polymer- $\text{CO}_2$ -Mischung wurde durch die Scherwirkung der Schnecke intensiv vermischt und durch eine Zahnradpumpe zum Extruderkopf transportiert. Wurde die Temperatur der Polymer- $\text{CO}_2$ -Mischung zwischen dem Extruderkopf und dem formgebenden Düsenwerkzeug verringert, erhöhte sich der Druck in dieser Zone. Die Zahnradpumpe erlaubte es, einen Druck über einen breiten Druckbereich bis auf 1000 bar im Extruderkopf aufzubauen. Der hohe Druck und die niedrige Temperatur der Polymer-

schmelze begünstigen thermodynamisch die Bildung einer homogenen Polymer-CO<sub>2</sub>-Lösung mit einem hohen Anteil an CO<sub>2</sub>. Durch die Absenkung des Druckes am Düsenausgang auf den außen anliegenden Normaldruck wurde aus der nunmehr übersättigten Lösung die Keimbildung für wachsende Blasen (Poren) in der Wand der Hohlfadenmembran ausgelöst. Aufgrund des hohen Druckes und des hohen Anteils an CO<sub>2</sub> in der Polymer-CO<sub>2</sub>-Lösung bildeten sich die Keime für die wachsenden Blasen unter dem Mechanismus der homogenen Keimbildung. So wurde eine wichtige Voraussetzung für eine hohe Porendichte der Schäume gewährleistet. Durch Änderung der Viskosität der Polymerschmelze konnte das Porenwachstum gezielt eingestellt werden. Die Stabilisierung des Polymerschäumens erfolgte durch dessen Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb der Glasatemperatur des Polymers.

Der Extrusionsprozess wurde zunächst am Beispiel des amorphen Polycarbonats als Modellfall optimiert. Phasendiagramme des Polycarbonat-CO<sub>2</sub>-Systems zu Drücken und Temperaturen unter Extrusionsbedingungen (über 200 °C und 200 bar) wurden mit Hilfe des thermodynamischen SAFT-Modells aus in der Literatur verfügbaren Löslichkeitsdaten ermittelt. Der Einfluss unterschiedlicher Prozessparameter auf die Schaummorphologie und auf die Porengröße sowie auf die Porendichte der Wand der Hohlfadenmembran konnte systematisch untersucht werden. Dabei wurde herausgefunden, dass sich die Viskosität der Polycarbonat-CO<sub>2</sub>-Mischung durch Temperaturabsenkung innerhalb eines weiten Bereiches einstellen lässt. Mit entsprechend angepassten Temperatur- und Druckprofilen im Extruder konnten Polycarbonat-Hohlfäden mit einer durchschnittlichen Porengröße von weniger als 10 µm und einer homogenen Porengrößenverteilung mit der Porendichte von mehr als 10<sup>9</sup> Poren/cm<sup>3</sup> erfolgreich hergestellt werden. Damit liegt die Dimension der Poren dieser Schäume wesentlich unter der Größenordnung von Schäumen, die nach den bisher bekannten Verfahren hergestellt wurden. Dieses Ergebnis zeigt, dass es im Rahmen dieser Arbeit möglich war, das theoretische Konzept einer Extrusionsanlage, welches als besondere Schritte das Erzeugen einer einphasigen Polymer-Gas-Lösung im Verlauf des Prozesses und das Kontrollieren des Blasen- bzw. Porenwachstums nach einer homogenen Keimbildungsinitiierung beinhaltet, in die Praxis umzusetzen. Durch die gezielte Änderung der Temperaturen am Extruderkopf und der Düse ließen sich Schäume mit vielfältigen Porenmorphologien und offen- oder geschlossenenporiger Ober-

fläche herstellen. Polycarbonat-Hohlfäden mit offenporiger Oberflächenmorphologie zeigten charakteristische raue Oberflächen und sind als Membranen in der Mikrofiltration anwendbar.

Unter Heranziehung der gewonnenen Erkenntnisse über die Prozessführung mit Polycarbonat wurde das entwickelte Verfahren auf die Schmelzeextrusion von amorphem Polyethersulfon übertragen. Die Ergebnisse zeigten, dass es gelingen kann, poröse Polyethersulfon-Hohlmembranen mit sehr ähnlichen Porenmorphologien und Porenstrukturen im Vergleich zu den Polycarbonat-Hohlmembranen zu entwickeln, da die Viskosität der Schmelze beider Polymere recht ähnlich sind. Die Porositäten der Polyethersulfon-Schäume lagen im Bereich von 35 bis 50 %. Die extrudierten Polyethersulfon-Hohlfäden sind in Bezug auf die Eigenschaften einer Mikrofiltrationsmembran durch die Bestimmung der Porengrößen, der Porosität und der Gas- und Wasserpermeabilitäten charakterisiert worden. Die hydrophilen Oberflächeneigenschaften der verschäumten PES-Hohlfadenmembran konnten mittels Haftung eines hydrophoben Stoffes auf einfache Weise hydrophobisiert werden. Danach blieben die ursprünglich offenen Poren in der Wand der Hohlfäden weiterhin offen.

Im Gegensatz zu den nach dem Naßspinnverfahren hergestellten Membranen haben die durch Schaumextrusion hergestellten Hohlfadenmembranen im Hinblick auf die Porenstruktur und Membraneigenschaften wesentliche Unterschiede. Während die herkömmlichen Membranen typischerweise aus einer Mischung aus Fingerstruktur und Schaumstruktur bestehen, weisen die extrudierten Membranen eine durchgehende Schaumstruktur auf. Aufgrund dieses grundlegenden Strukturunterschiedes zeichnet sich ein extrudierter Hohlfaden gegenüber einem herkömmlichen Hohlfaden gleicher Dimension durch eine höhere Formstabilität aus. Ein weiteres, charakteristisches Merkmal der extrudierten Membranen ist die raue Oberfläche. Die geringere Porosität und die besondere Morphologie der extrudierten Hohlfäden bedingen auch höhere hydrodynamische Widerstände bei der Filtration gegenüber einer Naßspinnmembran, was in der Regel zu einem niedrigeren Permeatfluss führt.

Die Übertragung dieses Prozesses auf kristalline Polymere wurde am Beispiel von Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) durchgeführt. Die sich beim Verschäumungsprozess mit dem PC/CO<sub>2</sub> oder

PES/CO<sub>2</sub>-System bewährte Methode zur Erzeugung einer einphasigen Polymer-Treibgas-Lösung blieb bei der Übertragung auf das LDPE/CO<sub>2</sub>-System jedoch erfolglos. Ursache dafür war der negative Wert der Lösungsenthalpie des CO<sub>2</sub> in LDPE. Eine Reduzierung der Temperatur war nachteilig für die Löslichkeit. Die Viskosität der LDPE-Schmelze änderte sich in einem weiten Temperaturbereich nur geringfügig. Die LDPE-CO<sub>2</sub>-Mischung wies eine zu niedrige Viskosität für ein kontrolliertes Blasenwachstum auf. Der für das Polycarbonat oder das Polyethersulfon typische hohe Druck von ca. 300 bis 600 bar hinter der Zahnradpumpe konnte nicht erreicht werden. Diese Druckhöhe lag bei LDPE nur unterhalb von 250 bar, was für eine hohe Keimbildungsdichte nicht ausreicht. Die erzeugten LDPE-Schäume haben Poren im Bereich von 100 µm.

Das neue Verfahren der Schmelzeextrusion zur Membranherstellung arbeitet lösemittelfrei und hat ökologische Vorteile. Es erfordert keine Nachbehandlung der erzeugten Membranen und die Herstellungskosten sind im Vergleich zu den konventionellen Membranen aus dem Naßspinnverfahren geringer. Die Membranen sind sofort als Trennmedium anwendbar, da sie keine Rückstände von Lösemitteln oder Zusatzstoffen enthalten und damit aufwendige Spül- und Waschprozesse entfallen.

Für das nachhaltige Wirtschaften hat diese Technologie zukünftig ein großes Potential. Es ist zu erwarten, dass das neue Verfahren auf alle thermoplastischen Polymere übertragen werden kann, wobei auch eine Erhöhung der Spinnengeschwindigkeit anzustreben ist. Ergebnisse aus dieser Arbeit sind bereits zum deutschen und internationalen Patent angemeldet. Technologietransfer zu Industriepartnern findet bereits statt. Die durch dieses Verfahren hergestellten Schäume lassen sich nicht nur als Membranen einsetzen. Schäume mit den Porengrößen von weniger als 10 µm besitzen außerdem eine besonders hohe mechanische Festigkeit bei gleichzeitig niedriger Masse im Vergleich zu ungeschäumten Produkten und könnten einen breiten Anwendungsbereich, z. B. im Fahr- und Flugzeugbau, in hochwertigen Sportartikeln sowie als Isoliermaterial, finden.

## 9. Literaturverzeichnis

- [1] D. Paul, J. Paul, *Trenntechnik mit Membranen*, GIT Spezial Separation 20 (2000), 48-50
- [2] M. Murder, „Basic Principles of Membrane Technology“, 2<sup>nd</sup> Edition, Klumer Academic Publishers, Dordrecht, 1996
- [3] E. Staude, „Membranen und Membranprozesse“, VCH, Weinheim (1992)
- [4] H. Strathmann, „Trennung von molekularen Mischungen mit Hilfe synthetischer Membranen“ Steinkopff Verlag, Darmstadt (1979)
- [5] R. E. Kesting, „Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective“, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley/Interscience, New York (1985)
- [6] A. J. Castro, O. Park, *Mikroporöse Polymerstrukturen und Verfahren zu ihrer Herstellung*, DE Patent 2737745 (1978)
- [7] K. Gerlach, E. Kessler, *Verfahren zum Herstellen von porösen Folien*, DE Patent 2833623 C2 (1984)
- [8] A. J. Castro, O. Park, *Methods for making microporous products*, US Patent 4247498 (1981)
- [9] A. J. Castro, O. Park, *Microporous products*, US Patent 4519909 (1985)
- [10] A. Takashi, *Production of porous hollow fiber membrane*, JP Patent 1014315 (1989)
- [11] U. Akitaka, et al., *Heat resistant porous polyethylene hollow yarn membrane and poductions thereof*, JP Patent 1027607 (1989)
- [12] Y. Mizutani, et al., *Microporous polypropylene sheets*, Ind. Eng. Chem. Res. **32** (1993), 221-227
- [13] R. W. Gore, *Process for producing porous products*, US Patent 3953566 (1976)
- [14] J. Kamo, et.al., *Process of making porous polypropylene hollow fiber membrane of large pore diameter*, US Patent 5232642 (1993)
- [15] D. Klempner, K. C. Frisch, „Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology“, Carl Hanser Verlag, Munich (1991)
- [16] J. L. Throne, „Basic Principles: Polymeric Foams: Preparation, Processes and Properties“,

- Technomic Publ. Co., Lancaster (1988)
- [17] G. Trausch, *Physikalisch und chemisch getriebene Thermoplastschäume, Grenzen der Verfahren und Anwendungen*, in VDI (Herausgeber) „Schäume aus der thermoplastischen Schmelze“, VDI-Verlag, Düsseldorf (1981)
- [18] A. H. Landrock, „Handbook of Plastic Foams: Properties, Manufacture and Applications“, Noyes Publications, Park Ridge (1995)
- [19] A. Echte, „Handbuch der technischen Polymerchemie“, VCH, Weinheim (1993)
- [20] H.-G. Elias, „Makromoleküle - Bd. 1: Grundlagen - Struktur, Synthese, Eigenschaften“, 5. Aufl., Huethig & Wepf Verlag, Basel (1990)
- [21] F. A. Shutov, *Cellular structure and properties of foamed polymers*, in D. Klemmner, K. C. Frisch, „Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology“, Carl Hanser Verlag, Munich (1991)
- [22] H. Kleimann, *Polyurethan-Schaumstoffe*, *Chemie in unserer Zeit*, **5** (1971), 78-81
- [23] D. Dietrich, *Polyurethan – nach 50 Jahren immer noch jung*, *Chemie in unserer Zeit*, **24** (1990), 135-142
- [24] D. Dietrich, et al., *Chemische und physikalisch-chemische Grundlagen der Polyurethan-Chemie*, in „Kunststoff-Handbuch, Band 7: Polyurethan“, 3. Aufl, Carl Hanser Verlag, München (1993)
- [25] VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik (Herausgeber) „Thermoplastische Partikelschaumstoffe : aktueller Stand und Perspektiven“, VDI-Verlag, Düsseldorf (1996)
- [26] K. Oberbach, H. Saechtling „Kunststoff-Taschenbuch“, 27. Ausgabe, Carl Hanser Verlag, München (1998)
- [27] VDI-Gesellschaft für Kunststofftechnik (Herausgeber), „Schäume aus der thermoplastischen Schmelze“, VDI-Verlag, Düsseldorf (1981)
- [28] V. Kumar, *Microcellular polymers: novel materials for the 21<sup>st</sup> century*, *Progress in rubber and plastics technology* **9** (1993), 54-70
- [29] V. Kumar, J. E. Weller, *Microcellular Foams*, in ACS Symp. Ser. **669** (1997), 101-114
- [30] V. Kumar, et al., *Experimental characterization of the tensile behavior of microcellular polycarbonate foams*, *Journal of Engineering Materials and Technology* **116** (1994), 439-

445

- [31] N. P. Suh, *Microcellular Plastics*, in J. F. Stevenson, „Innovation in polymer processing: molding“, Carl Hanser Verlag, Munich (1996), 93-149
- [32] J. E. Martini-Vvedensky, *Microcellular closed cell foams and their method of manufacture*, US Patent 4473665 (1984)
- [33] M. Wessling, et al., *Carbon dioxide foaming of glassy polymers*, Journal of Applied Polymer Science **53** (1994), 1497-1512
- [34] S. K. Goel, E. J. Beckman, *Generation of microcellular polymers using supercritical CO<sub>2</sub>*, Cellular Polymers **12(4)** (1993), 251-274
- [35] J. Colton, *The production of microcellular foams in semi-crystalline thermoplastics*, ANTEC Conference proceedings (1988), 719-722
- [36] D. F. Baldwin, et al., *Gas dissolution and crystallization in microcellular thermoplastic polyesters*, MD-Vol. 38, Cellular Polymers, ASME (1992)
- [37] V. Kumar, N. P. Suh, *A process for making microcellular thermoplastic parts*, Polymer Engineering and Science **30(20)** (1990), 1323-1329
- [38] C. B. Park, N. P. Suh, *Extrusion of microcellular filament: a case study of axiomatic design*, MD-Vol. 38, Cellular Polymers, ASME (1992), 69-91
- [39] C. B. Park, N. P. Suh, *Rapid heating for microcellular nucleation*, ANTEC conference proceedings (1992), 1513-1518
- [40] C. B. Park, D. F. Baldwin, N. P. Suh, *Cell nucleation by rapid pressure drop in continuous processing of microcellular plastics*, MD-Vol. 46, Use of Plastics and Plastics Composites: Materials and Mechanics Issues, ASME (1993), 537-552
- [41] K.-D. Kolossow, *Extrusion von geschäumtem Halbzeug mit Einschneckenextrudern*, in F. Hensen , et al. (Herausgeber), „Handbuch der Kunststoff-Extrusionstechnik, Bd.2 Extrusionsanlagen“, Carl Hanser Verlag, München (1986), 423-465
- [42] P. Klenk, H. P. Schneider, *Extrusion von geschäumten Halbzeug mit gegenläufigen Doppelschneckenextrudern*, in F. Hensen , et al. (Herausgeber), „Handbuch der Kunststoff-Extrusionstechnik, Bd.2 Extrusionsanlagen“, Carl Hanser Verlag, München (1986), 466-484
- [43] H. Hurnik, T. Facklam, *Chemische Treibmittel*, Kunststoffe **86** (1996), 997-1001

- [44] H. Hurnik, *Chemische Treibmittel*, in R. Gächter, H. Müller, „Taschenbuch der Kunststoff-Additive“, 3. Ausgabe, Carl Hanser Verlag, München (1989), 843-864
- [45] F. A. Shutov, *Blowing agents for polymer foams*, in D. Klempner, K. C. Frisch, „Handbook of polymeric foams and foam technology“, Carl Hanser Verlag, Munich (1991), 402-408
- [46] H. Brackermann, *FCKW-Ausstieg: Zur Frage der ökologischen Bewertung Ersatzstoffen und -technologien*, *EntsorgungsPraxis* **1-2** (1991), 29-33
- [47] B. Klane, *Verfahren zur Verwendung inerter Treibmittel bei der Herstellung aufgeschäumter Kunststoffe*, DE Patent 4036991 (1992)
- [48] J. A. Biesenberger, et al., *Method of preparing thermoplastic foams using a gaseous blowing agent*, US Patent 5707573 (1998)
- [49] G. R. Sanyai, *Plastics foam and method of manufacturing same*, US Patent 5753717 (1998)
- [50] E. J. Beckman, *Generation of microcellular polymers using CO<sub>2</sub> for biomedical applications*, *Proceedings of Foamplas'98* (1998), 183-200
- [51] P. L. Durrill, R. G. Griskey, *Diffusion and solution of gases in thermally softened or molten polymers: Part I. Development of technique and determination of data*, *AIChE Journal* **12(6)** (1966), 1147-1151
- [52] P. L. Durrill, R. G. Griskey, *Diffusion and solution of gases into thermally softened or molten polymers: Part II. Relation of diffusivities and solubilities with temperature pressure and structural characteristics*, *AIChE Journal* **15(1)** (1969), 106-110
- [53] W. R. Vieth, J. A. Eilenberg, *Gas transport in glassy polymers*, *Journal of Applied Polymer Science* **16** (1972) 945-954
- [54] W. J. Koros, et al., *Carbon dioxide sorption and transport in polycarbonate*, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **14** (1976), 687-702
- [55] Y. Kamiya, et al., *Gravimetric study of high-pressure sorption of gases in polymers*, *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, **24** (1986), 1525-1539
- [56] P. J. McElroy, et al., *Solubilities of carbon dioxide and methane in polyetheretherketone and polyethersulfone*, *Separation Science and Technology*, **29(12)** (1994), 1639-1644

- [57] Y. Sato, et al., *Solubilities of carbon dioxide and nitrogen in polystyrene under high temperature and pressure*, Fluid Phase Equilibria **125** (1996), 129-138
- [58] C. P. Park, *Diffusivity, solubility and permeability of blowing agents in polystyrene at low pressures*, ANTEC'98 Conference Proceedings (1998), 1913-1917
- [59] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Aufl., VCH Weinheim (1996).
- [60] S. Pauly, *Permeability and Diffusion Data*, in J. Brandrup, E. H. Immergut und E. A. Grulke, „Polymer Handbook“ 4<sup>th</sup> Edition (1999), VI/543-569
- [61] G. Sadowski, *Phasengleichgewichte in Vielstoffsystem – Polymerthermodynamik*, Vorlesungsskript, Institut für Verfahrenstechnik der TU-Berlin, (1998)
- [62] C.-S. Wu, Y.-P. Chen, *Calculation of vapor-liquid equilibria of polymer solutions using the SAFT equation of state*, Fluid Phase Equilibria, 100 (1994), 103-119.
- [63] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, *New reference equation of state of associating liquids*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 29 (1990), 1709-1721.
- [64] S. H. Huang, M. Radosz, *Equation of state of small, large, polydisperse, and associating molecules*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 29 (1990), 2284-2294.
- [65] S. H. Huang, M. Radosz, *Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules: extension to fluid mixtures*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 30 (1991), 1994-2005.
- [66] S.-J. Chen, I. G. Economou, M. Radosz, *Phase behavior of LCST and UCST solutions of branchy copolymers: experiment and SAFT modelling*, Fluid Phase Equilibria, 83 (1993), 391-398.
- [67] S.-H. Lee, B. M. Hasch, M. A. McHugh, *Calculating copolymer solution behavior with statistical associating fluid theory*, Fluid Phase Equilibria, 117 (1996), 61-68.
- [68] G. Sadowski, L. V. Mokrushina, W. Arlt, *Finite and infinite dilution activity coefficients in polycarbonate systems*, Fluid Phase Equilibria, 139 (1997), 391-403.
- [69] Persönliche Mitteilung von Herrn Dipl.-Ing. S. Behme, Institut für Verfahrenstechnik der TU-Berlin, 1999.
- [70] G. Wedler, „Lehrbuch der physikalischen Chemie“, 3. Aufl., VCH Weinheim (1987)
- [71] S. K. Goel, E. J. Beckman, *Nucleation and growth in microcellular materials: Supercriti-*

- cal CO<sub>2</sub> as foaming agent*, AIChE Journal **41** (1995), 357-367
- [72] N. S. Ramesh, N. Malwitz, *Bubble, growth dynamics in olefinic foams*, Polymer Preprints **37(2)** (1996), 783-784
- [73] C. B. Park, Ph.D. Thesis, *The Role of Polymer/Gas Solution Formation in Continuous Processing of Microcellular Polymers*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA (1993)
- [74] C. B. Park, N. P. Suh, *Filamentary extrusion of microcellular polymers using a rapid decompressive element*, Polymer Engineering and Science, **36(1)** (1996), 34- 48
- [75] C. B. Park, N. P. Suh, *Rapid polymer/gas solution formation for continuous production of microcellular plastics*, Journal of Manufacturing Science and Engineering **118** (1996), 639-645
- [76] J. G. Lee, R. W. Flumerfelt, *A refined approach to bubble nucleation and polymer foaming process: dissolved gas and cluster size effects*, Journal of colloid and Interface Science **184** (1996), 335-348
- [77] J. H. Han, C. D. Han, *Bubble nucleation in polymeric liquids. I. Bubble nucleation in concentrated polymer solutions*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **28** (1990), 711-740
- [78] J. H. Han, C. D. Han, *Bubble nucleation in polymeric liquids. II. Theoretical considerations*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **28** (1990), 711-740
- [79] I. J. Jansen, *Keimbildner*, in R. Gächter, H. Müller, „Taschenbuch der Kunststoff-Additive“, 3. Ausgabe, Carl Hanser Verlag, München (1989)
- [80] J. C. Houston, et al., *Verfahren zur Herstellung von Schaumpolystyrol-Formkörpern*, DE Patent 1038275 (1958)
- [81] J. S. Colton, N. P. Suh, *The nucleation of microcellular thermoplastic foam: process model and experimental results*, Advanced Manufacturing Processes, **Vol. 1, No. 3/ 4** (1986), 341-364
- [82] J. S. Colton, N. P. Suh, *The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives. Part 1: Theoretical considerations*, Polymer Engineering and Science, **27(7)** (1987), 485-492

- [83] J. S. Colton, N. P. Suh, *The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives. Part 2: Experimental results and discussion*, Polymer Engineering and Science, **27(7)** (1987), 493-499,
- [84] J. S. Colton, N. P. Suh, *The nucleation of microcellular foam: Theorie and practice*, Polymer Engineering and Science, **27(7)** (1987), 500-503
- [85] O. Schleith, *Einfluß physikalischer Treibmittel auf die Schaumbildung von Polystyrol*, in VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik (Herausgeber) „Schäume aus der thermoplastischen Schmelze“, VDI-Verlag, Düsseldorf, (1981)
- [86] J. Burt, „Foam Extrusion“, Plastics Institute of America, Hoboken, N.J., (1983)
- [87] K. Kircher, *Vernetzung von Thermoplasten nach der Extrusion*, in F. Hensen , et al. (Herausgeber), „Handbuch der Kunststoff-Extrusionstechnik, Bd.2 Extrusionsanlagen“, Carl Hanser Verlag, München (1986), 485-510
- [88] J. M. G. Cowie, „Chemie und Physik der Polymeren“, Verlag Chemie, Weinheim, (1976)
- [89] H. Domininghaus, „Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften“, 5. Aufl., Springer, Berlin (1998)
- [90] R. Dhein, et al., *Polycarbonat – ein biokompatibler Werkstoff für die Medizintechnik*, Kunststoffe **81** (1991), 972-975
- [91] CAMPUS Kunststoffe Datenbank, Bayer AG, (1997)
- [92] Technische Druckschriften Makrolon, Bayer AG, (1997)
- [93] G. Blinne, M. Koll, *Thermoplastische Polyethersulfone – Aufbau, Eigenschaften und Anwendungen*, Kunststoffe **75 (1)** (1985), 29-34
- [94] M. Kopietz, H. Zeiner, *Polysulfon und Polyethersulfon*, Kunststoffe **77 (10)** (1987), 1020-1023
- [95] P. Friel, *Spritzgießverarbeitung von thermoplastischem Polyethersulfon*, Kunststoffe **77 (4)** (1987), 381-383
- [96] CAMPUS Kunststoffe Datenbank, BASF AG, (1996)
- [97] „DSM Kunststoffe im Überblick“, DSM Deutschland GmbH
- [98] W. Schreckenber, et al., „Gase-Handbuch“, 2. Aufl., Messer Griesheim GmbH (Herausgeber), Frankfurt a. M., (1990)
- [99] „VDI-Wärmeatlas“, 7. Aufl., VDI-Verlag, Düsseldorf, (1994)

- [100] V. Kumar, et al., *Synthesis of microcellular polycarbonate: A phenomenological study of bubble nucleation and growth*, in „Processing of Polymers and Polymeric Composites“, MD-Vol. 19, ASME (1990), 197-212
- [101] ASTM F 316-86, „Pore size characteristics of membrane filters by bubble point and mean flow pore test“, (1986)
- [102] J. I. Calvo, et al., *Pore size distribution in microporous membranes*, Journal of Colloid and Interface Science **176** (1995), 467-478
- [103] DIN 53455, „Zugversuch“
- [104] M. Sander, „Oberflächenmeßtechnik für den Praktiker“, 2. Aufl., Feinprüf Perthen GmbH, Göttingen, (1993)
- [105] W. Asche, *Ermittlung der Oberflächenoberflächenspannung fadenförmiger Festkörper nach Wilhelmy*, Seifen-Öle-Fette-Wachse **112** (1986), 543-545
- [106] H. Kamusewitz, et al., *Contact angle measurements on surface modified cellulose membranes*, Acta Polymerica **42(9)** (1991), 454-457
- [107] H. Kamusewitz, et al., *The relation between Young's equilibrium contact angle and the hysteresis on rough paraffin wax surfaces*, Colloids and Surfaces: A. Physicochemical and Engineering Aspects **156** (1999), 271-279
- [108] H. Baumgartl, et al., *Verfahren zur Herstellung von mikrozellulären Schäumen*, DE Patent 4437860 A1, (1994)
- [109] H. Hachisuka, et al., *Glass transition temperature of glassy polymers plasticized by CO<sub>2</sub> gas*, Polymer Journal **22(1)** (1990), 77-79
- [110] IUPAC, Carbon Dioxide. „International Tables of Fluid State“, Pergamon Press, Oxford, **Vol. 3**, (1976)
- [111] G. Sadowski, L. V. Mokrushina, W. Arlt, *Finite and infinite dilution activity coefficients in polycarbonate systems*, Fluid Phase Equilibria, 139 (1997), 391-403
- [112] Persönliche Mitteilung von Herrn Dipl.-Ing. S. Behme, Institut für Verfahrenstechnik der TU-Berlin, 1999

## Liste der Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen der im Text erwähnten Polymere

HDPE	Polyethylen hoher Dichte
LDPE	Polyethylen niedriger Dichte
PC	Polycarbonat
PES	Polyethersulfon
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
PP-E	expandierbares Polypropylen
PPO	Polyphenylenoxyd
PS	Polystyrol
PS-E	expandierbares Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
PUR	Polyurethan

Sonstige Abkürzungen

DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAFT	Statistical Associating Fluid Theory

**Symbole**

Symbole	Einheit	Bedeutung
$a$	[kJ/mol]	Helmholtz'sche Freie Energie
$A$	[cm <sup>2</sup> ]	Fläche des REM-Bildes
	[m <sup>2</sup> ]	Querschnittsfläche der Polymerfolie
	[m <sup>2</sup> ]	Grenzfläche zwischen der Blasenoberfläche und der Lösung
$A_M$	[m <sup>2</sup> ]	Membranfläche
$A_Q$	[m <sup>2</sup> ]	Querschnittsfläche eines Hohlfadens
$c$	[-]	Molenbruch des gelösten Gases im Polymer
	[mol/m <sup>3</sup> ]	molare Konzentration
$D$	[m]	Poren- oder Kapillardurchmesser
	[m <sup>2</sup> /s]	Diffusionskoeffizient
	[m]	Blasendurchmesser
$D_{HF}$	[m <sup>2</sup> ]	Außendurchmesser eines Hohlfadens
$D_{HF}$	[m <sup>2</sup> ]	doppelte Wanddicke eines Hohlfadens
$D_0$	[-]	pre-exponentieller Faktor der Diffusion
$DE_D$	[J/mol]	Aktivierungsenergie der Diffusion
$DE_s$	[J/mol]	Lösungsenthalpie
$f$	[Pa]	Fugazität
$g$	[m/s <sup>2</sup> ]	Erdbeschleunigung = 9,81 m/s <sup>2</sup>
$G$	[J/mol]	freie Energie
$DG^*$	[J/mol]	kritische freie Energie für Keimbildung
$k$	[J/K]	Boltzmann-Konstante = 1.381x10 <sup>-23</sup> J/K
$k_{ij}$	[-]	binärer Parameter im SAFT Modell
$L$	[m]	Dicke einer Polymerfolie
	[m <sup>3</sup> ·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ]	Permeabilität
$L_{HF}$	[m]	Länge eines Hohlfadens

$m$	[-]	Segmentzahl im SAFT Modell
	[g]	Masse
$M$	[-]	Vergrößerungsfaktor des REM-Bildes
$M_w$	[g/mol]	Molmasse im Massenmittel
$M_n$	[g/mol]	Molmasse im Zahlenmittel
$n$	[mol]	Stoffmenge
	[-]	Anzahl der Poren auf dem REM-Bild
$N^*$	[-]	Summe der Blasen pro Volumeneinheit
$N_f$	[-]	Anzahl der Poren pro $\text{cm}^3$ geschäumten Polymers
$N_0$	[-]	Anzahl der Poren pro $\text{cm}^3$ ungeschäumten Polymers
$N_G$	[-]	Summe der Gasmoleküle in der Lösung
$P$	[Pa]	Druck
$P$	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}]$	Permeabilitätskoeffizient
$r$	[m]	Radius einer Blase
$R$	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	allgemeine Gaskonstante = $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$R_Z$	[ $\mu\text{m}$ ]	Oberflächen-Rauhtiefe
$S$	$[\text{Pa}^{-1}]$	Löslichkeitskoeffizient
$S_0$	[-]	pre-exponentieller Faktor der Löslichkeit
$t$	[s]	Zeit
$T$	[K]	Temperatur
$u^0/k$	[K]	Energieparameter im SAFT Modell
$v^{00}$	$[\text{cm}^3/\text{mol}]$	Volumenparameter im SAFT Modell
$V$	$[\text{m}^3]$	Blasenvolumen
$V_f$	$[\text{cm}^3]$	Hohlraumanteil innerhalb $1 \text{ cm}^3$ geschäumten Polymers
$\dot{V}$	$[\text{m}^3/\text{s}]$	Volumenstrom
$w$	[-]	Massenbruch
	[m/s]	Diffusionsgeschwindigkeit
$x$	[-]	Molenbruch
	[m]	Diffusionsweg
$z$	[-]	thermodynamische Zustandsgröße

## Griechische Symbole

Symbole	Einheit	Bedeutung
$e$	[%]	Porosität
$j$	[-]	Fugazitätskoeffizient
$p$	[-]	Pi (Verhältnis von Umfang zu Durchmesser eines Kreises)
$g$	[N/m]	Oberflächenspannung
$g_s$	[N/m]	Oberflächenspannung des Festkörpers
$g_l$	[N/m]	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
$g_{sl}$	[N/m]	Grenzflächenspannung an der Phasengrenze fest/flüssig
$q$	[°]	Kontaktwinkel
$h$	[Pa·s]	Dynamische Viskosität
$r$	[g/cm <sup>3</sup> ]	Dichte
$r_0$	[g/cm <sup>3</sup> ]	Dichte ungeschäumten Polymers
$r_{HF}$	[g/cm <sup>3</sup> ]	Dichte des Hohlfadens

## **Danksagung:**

Ganz herzlich möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. D. Paul für die Themenstellung, die stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft, die zahlreichen wertvollen Anregungen bedanken.

Mein Dank richtet sich auch besonders an Herrn Prof. Dr. H.-U. Moritz für die Übernahme des zweiten Gutachters, das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse sowie die stetige Unterstützung.

Einen unverzichtbaren Beitrag zu dieser Arbeit hat Herr B. Seibig geleistet. Mit viel konstruktiver Phantasie, hohem Engagement und unermüdlichem Arbeitseinsatz konnte er unzählige experimentelle Problemstellungen lösen helfen. Hierfür möchte ich ihm herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt auch

- Frau M. Aderhold für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen,
- Frau Dr. G. Sadowski und Herrn Dipl.-Ing. S. Behme der TU Berlin für die freundliche Bereitstellung des Rechenprogramms für die SAFT-Berechnung sowie für zahlreiche Diskussionen,
- Frau S. Schwanz für die Zugfestigkeitsmessungen, Frau Y. Fritzsche für die Kontaktwinkelmessungen, Frau R. Just für die Beschichtung der PES-Hohlfäden,
- Herrn P. Witt für die Unterstützung bei den Literaturrecherchen,
- Frau Dr. S. Ziegler für das sorgfältige Korrekturlesen des Manuskripts.

Bei allen Kolleginnen und Kollegen des Instituts für Chemie in Geesthacht und in Teltow möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft bedanken.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Frau Ping für ihre Geduld, die ich während meiner Dissertationszeit des öfteren sehr strapazieren musste. Ohne ihre Unterstützung und die Übernahme des größten Teils der Arbeit mit unserer Tochter wäre ein Zustandkommen dieser Dissertation nicht denkbar gewesen.



Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Ich habe mich bisher noch nie um einen Doktorgrad beworben. Diese Dissertation wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität vorgelegt.

Hamburg, im Juni 2000,

*Oliver Hinz*

