

# HANSER

Leseprobe

Volker Altstädt, Axel Mantey

Thermoplast-Schaumspritzgießen

ISBN: 978-3-446-41251-4

Weitere Informationen oder Bestellungen unter

<http://www.hanser.de/978-3-446-41251-4>

sowie im Buchhandel.

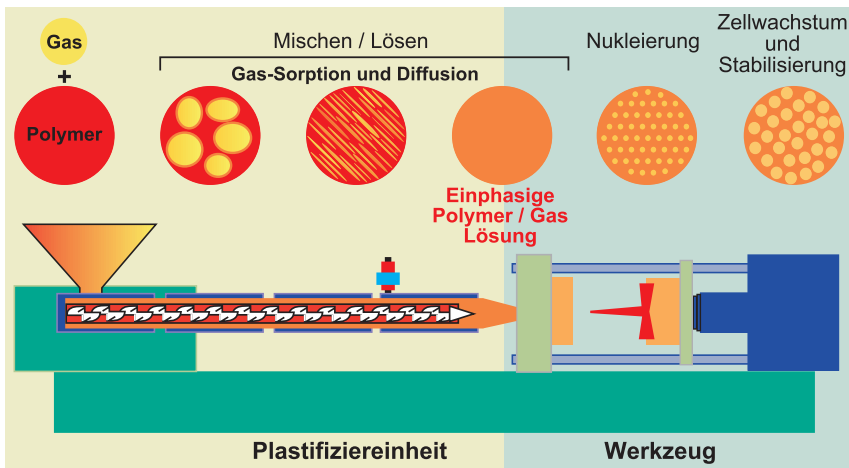
### 3 Physik des Schäumens

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen, insbesondere die Stofftransportvorgänge in Polymeren, vorgestellt. Dies ist Voraussetzung für das Verständnis von Schäumprozessen, wie dem TSG-Verfahren. Die einzelnen Prozessschritte lassen sich folgendermaßen einteilen:

- Bildung einer homogenen Mischung aus Polymerschmelze und Treibgas
- Nukleierung (Bildung der Zellkeime)
- Schaumwachstum
- Stabilisierung der Schaumzellen

Bild 3.1 veranschaulicht die Prozessschritte des Schaumspritzgießens und die einhergehenden Schaumstrukturen bzw. Phasenzustände der Polymer-Gas-Mischung. Der Schaumspritzgießzyklus beginnt mit der Plastifizierung des Polymers. Durch Einmischen eines Treibfluids (physikalisches Schaumspritzgießen) oder durch die Zersetzung eines chemischen Treibmittels (chemisches Schaumspritzgießen) entsteht eine Polymer-Gas-Mischung. Die Einphasigkeit dieser Polymer-Gas-Mischung ist hierbei von größter Wichtigkeit. Nur die molekulare Verteilung des Treibfluids in der Polymerschmelze bietet die Möglichkeit, eine homogene Schaumstruktur zu erreichen.

Die einphasige Polymer-Gas-Mischung wird am Ende der Plastifiziereinheit gespeichert. Noch während des Einspritzvorgangs kommt es beim Einströmen in die Kavität zum Druckabfall



**Bild 3.1:** Schematische Darstellung der Prozessschritte und der Schaumstruktur beim Schaumspritzgießen

in der Polymer-Gas-Mischung. Die Schmelze übersättigt an gelöstem Treibgas und es bilden sich Keime, die zu kleinen Gasblasen wachsen. Das Zellwachstum hält so lange an, bis sich, durch das Abkühlen der Polymer-Gas-Mischung im Spritzgießwerkzeug, ein Kräftegleichgewicht zwischen dem Gasdruck in den Zellen und der Stabilität der Zellwände eingestellt hat. Anschließend kann das Schaumspritzgießbauteil entformt werden und der Zyklus beginnt von Neuem.

### 3.1 Einphasige Polymer-Gas-Lösung

Unabhängig vom Verarbeitungsverfahren beruht das Schäumen von Thermoplasten grundlegend auf Stofftransportvorgängen, die in diesem Kapitel beschrieben werden. Die Stofftransportvorgänge eines Fluids in einem Kunststoff bzw. einer Polymerschmelze beginnen mit der Adsorption der Fluidmoleküle an der Oberfläche. Die Aufnahme des Fluids im Polymer wird als Absorption bezeichnet. Das Fluid ist dabei – je nach Art – mehr oder weniger im Polymer löslich. Die Sorption beschreibt das maximale Aufnahmevermögen, also die Löslichkeit des Fluids im Polymer. Die Transportvorgänge der Fluidmoleküle im Polymer werden durch die Diffusion beschrieben und basieren auf Konzentrations- oder Partialdruckgefällen.

Während des Einmischens des Fluids in das Polymer hängt die Geschwindigkeit, mit welcher Konzentrationsunterschiede ausgeglichen werden, sowohl von der Temperatur als auch von der Art und dem Aufbau des Polymers und Fluids ab. Bei eindimensionalem Stofftransport lässt sich die Diffusionsgeschwindigkeit allgemein durch das *1. Fick'sche Gesetz* beschreiben (Gleichung 3.1):

$$\frac{dm}{dt} = -D \cdot A \cdot \rho \cdot \frac{dc}{dx} \quad (3.1)$$

$m$  = Masse des diffundierenden Stoffs

$t$  = Zeit

$D$  = Diffusionskoeffizient

$A$  = Fläche

$\rho$  = Dichte

$c$  = Konzentration

$x$  = Ortskoordinate

Das *1. Fick'sche Gesetz* lässt sich als Beschreibung des zeitlichen Massetransports von Fluidmolekülen durch ein Polymer interpretieren. Dabei hängt die Diffusionsgeschwindigkeit von der Konzentration des gelösten Gases ab [1]. Die erwähnte Temperaturabhängigkeit der Diffusion aufgrund der *Brown'schen Molekularbewegung*, sowohl des niedermolekularen Treibfluids als auch des Polymers, wird durch einen *Arrhenius-Ansatz* für den Diffusionskoeffizienten beschrieben:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E_D}{R \cdot T}} \quad (3.2)$$

- $D_0$  = Konstante für das Polymer-Treibfluid-System  
 $\Delta E_D$  = Aktivierungsenergie der Diffusion  
 $R$  = allgemeine Gaskonstante  
 $T$  = absolute Temperatur

Aus Gleichung 3.2 wird ersichtlich, dass der Diffusionskoeffizient und demzufolge auch die Diffusionsgeschwindigkeit (nach Gleichung 3.1) mit zunehmender Temperatur ansteigt. Nähert sich das Polymer seiner Sättigungsgrenze, so wird nach Gleichung 3.1 aufgrund des sinkenden örtlichen Konzentrationsunterschieds die Diffusionsgeschwindigkeit geringer. Diese Sättigungsgrenze des Polymers wird durch das Henry'sche Gesetz beschrieben (Gleichung 3.3), das die Beziehung zwischen der erreichten Konzentration und dem Beladungsdruck als linear darstellt:

$$c = S \cdot p \quad (3.3)$$

- $c$  = Konzentration des gelösten Gases im Polymer  
 $S$  = Löslichkeitskoeffizient  
 $p$  = Partialdruck des Gases

Nach dem Henry'schen Gesetz ist die Gaskonzentration im Polymer zum Druck direkt proportional. Der Löslichkeitskoeffizient ist bei hohen Drücken und hohen Konzentrationen eine Funktion der Temperatur (Gleichung 3.4) und des Drucks.

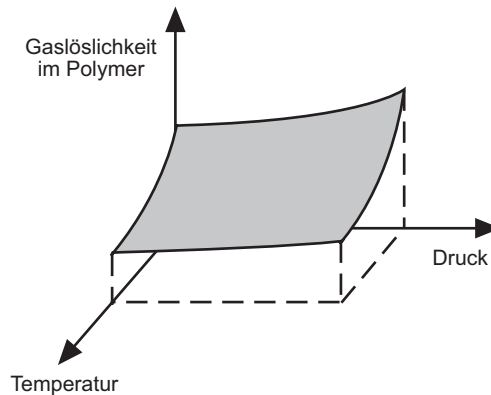
Für die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitskoeffizienten gilt:

$$S = S_0 \cdot e^{-\frac{E_S}{R \cdot T}} \quad (3.4)$$

- $S_0$  = Koeffizient  
 $E_S$  = Lösungswärme  
 $R$  = Gaskonstante  
 $T$  = Temperatur

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit eines Gases in einem Polymer lässt sich schematisch in einer Grafik darstellen (Bild 3.2). Diese verdeutlicht, dass die Löslichkeit mit ansteigendem Druck zunimmt und mit steigender Temperatur abnimmt. Experimentelle Daten zur Gaslöslichkeit wurden insbesondere von Sato ermittelt und sind in der Literatur zu finden [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9].

Die Lösung eines Gases in einer Polymerschmelze führt zu einer ausgeprägten Viskositätserniedrigung. Die Anlagerung der Gasmoleküle zwischen den Makromolekülketten des Polymers führt zu einer Steigerung der Beweglichkeit der Segmente des Makromoleküls und so zu einer Reduzierung der Viskosität.



**Bild 3.2:** Schematische Darstellung des Einflusses von Temperatur und Druck auf die Löslichkeit eines Gases im Polymer nach [3]

Dieser Effekt lässt sich prozesstechnisch nutzen. Durch die Zugabe des Gases verringert sich die Viskosität der Schmelze so, als ob die Temperatur der Schmelze ohne Gasbeladung um eine gewisse Temperatur ( $\Delta T$ ) angehoben wurde. Für den Verarbeitungsprozess bedeutet dies, dass sich die Glasübergangstemperatur des Polymers um  $\Delta T$  absenkt. Im Falle der Schaumextrusion wird in Hinblick auf eine möglichst feinzellige Schaumstruktur die Schmelzetemperatur im Bereich vor der Düse stark abgesenkt. Beim Schaumspritzgießverfahren lässt sich, aufgrund der hohen Dynamik des Prozesses, die Verarbeitungstemperatur nicht signifikant absenken. Oft wird deshalb lediglich eine geringe Reduktion der Verarbeitungstemperatur gewählt, da ein Kompromiss zwischen der verschlechterten Gasdiffusionsgeschwindigkeit und dem verfahrenstechnischen Vorteil einer geringeren Schmelzetemperatur gefunden werden muss.

Exakte Werte zur Viskositätsabsenkung sind in der Literatur für etliche Polymer- und Gasarten zu finden [9–13]. Im Fall von Polypropylen ist bemerkenswert, dass sich das unpolare  $\text{CO}_2$  im ebenfalls unpolaren PP nur schlecht löst. Die Polarität eines Polymers sagt somit nicht unbedingt etwas über das Sorptionsvermögen aus. Die größten Wechselwirkungen geht  $\text{CO}_2$  mit mäßig polaren Kunststoffen wie PMMA, PVC oder PC ein [14].

## 3.2 Nukleierung

Unabhängig vom Verarbeitungsprozess ist die Nukleierung der Schaumzellen einer der entscheidenden Schritte des Aufschäumens. Unter dem Begriff der Nukleierung ist das Erzeugen von Keimen, aus welchen die Schaumzellen wachsen, zu verstehen. Die Nukleierung selbst lässt sich in homogen und heterogen unterteilen [15].

Bei der homogenen Nukleierung werden die Keime durch eine thermodynamische Destabilisierung der einphasigen Polymer-Gas-Mischung erzeugt. Dies erfolgt bei der Schaumextrusion

oder dem Schaumspritzgießen in der Regel durch einen Druckabfall. Durch den Druckabfall kommt es zu einer Übersättigung an gelöstem Gas und durch die Desorption des Gases zur Keimbildung. Diese metastabilen Keime stellen eine neue Phase dar. Die homogene Nukleierung setzt allerdings ein homogenes System ohne jegliche Verunreinigung voraus. Deshalb kann von vornherein davon ausgegangen werden, dass in realen Verarbeitungsprozessen nicht ausschließlich homogen nukleiert wird, sondern eine Überlagerung von homogener und heterogener Nukleierung auftritt [18].

Bei der heterogenen Nukleierung erfolgt die Keimbildung an der Grenzfläche zu einer zweiten Phase. Dies sind beispielsweise

- Partikel (Talkum, Titandioxid usw.) von gezielt zudosierten Nukleierungsmitteln,
- Zersetzungsrückstände chemischer Treibmittel,
- Verunreinigungen in flüssiger oder fester Form oder
- Oberflächen der Verarbeitungsmaschine oder des Spritzgießwerkzeugs.

Zur Keimbildung ist die Zunahme der freien Energie erforderlich. Die Nukleierungsrate für die homogene Nukleierung lässt sich nach Colton [16] nach folgender Gleichung 3.5 berechnen:

$$N_{\text{hom}} = C_0 \cdot f_0 \cdot e^{-\frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{k \cdot T}} \quad (3.5)$$

- $C_0$  = Konzentration der Nukleierungskeime  
 $f_0$  = Kontaktwahrscheinlichkeit  
 $\Delta G_{\text{hom}}^*$  = Freie Energie der homogenen Nukleierung

wobei:

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16 \pi (\gamma_{\text{gl}})^3}{3 (\Delta p)^2} \quad (3.6)$$

- $\gamma_{\text{gl}}$  = Oberflächenspannung der Schmelze

Anhand von Gleichung 3.6 wird klar, dass ein hoher Druck in der Schaumzelle und eine niedrige Oberflächenspannung der Polymerschmelze die Keimbildung begünstigen. Mit einer weiteren Funktion  $S_{(\Theta)}$  kann die heterogene Nukleierung und der Einfluss der Phasengrenze zwischen Polymerschmelze und Nukleierungsmittel berücksichtigt werden (Gleichung 3.7).

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \frac{16 \pi (\gamma_{\text{gl}})^3}{3 (\Delta p)^2} S_{(\Theta)} \quad (3.7)$$

Hierbei stellt  $S_{(\Theta)}$  eine Funktion des Kontaktwinkels zwischen der Zellwand des Keims und der nicht benetzenden Phasengrenze dar (Gleichung 3.8).

$$S_{(\Theta)} = \frac{1}{4} (2 + \cos \Theta) (1 - \cos \Theta)^2 \quad (3.8)$$

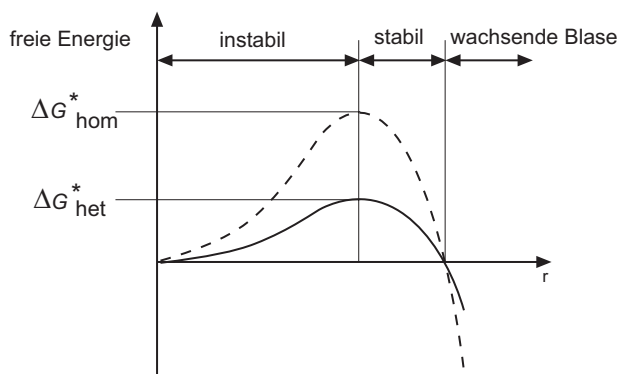
Die Funktion  $S_{(\Theta)}$  kann dabei nur Werte zwischen null und eins annehmen [17]. Die Nukleierungsrate für heterogene Nukleierung lässt sich folgendermaßen bestimmen (Gleichung 3.9):

$$N_{\text{het}} = C_1 \cdot f_1 \cdot e^{-\frac{\Delta G_{\text{het}}^*}{k \cdot T}} \quad (3.9)$$

Die grafische Darstellung (Bild 3.3) veranschaulicht den Unterschied der freien Energie der homogenen und der heterogenen Nukleierung.

Bild 3.3 zeigt die unterschiedlichen Niveaus der freien Energie für homogene und heterogene Nukleierung als Funktion des Radius. Deutlich lässt sich das Absenken der Aktivierungsenergie bei der heterogenen Nukleierung durch das Vorhandensein von Keimbildnern erkennen. Energetisch betrachtet ist die heterogene Nukleierung somit günstiger als die homogene. Die heterogene Keimbildung findet deshalb zuerst statt.

Allerdings hängt bei der heterogenen Nukleierung die Nukleierungsrate von der Anzahl der vorhandenen Grenzflächen ab. Huang beschreibt in seiner Arbeit [18], dass sich bei einer zu geringen Menge von Nukleierungsmitteln Schaumstrukturen mit wenigen uneinheitlichen Zellen ausbilden. Hohe Konzentrationen von Nukleierungsmitteln birgt aber die Gefahr der Agglomeration der Nukleierungspartikel, senkt also drastisch deren Wirksamkeit. An dieser Stelle darf der Einfluss der Partikelgröße selbst aber nicht vernachlässigt werden. Bei gleichen Konzentrationen von Nukleierungsmitteln generieren die feineren Partikel deutlich höhere Nukleierungsdichten, was sich mit der größeren Oberfläche erklären lässt [19]. Neben der klassischen Nukleierungstheorie, die nicht immer eine ausreichende Beschreibung des realen Vorgangs ermöglicht [20], gibt es weitere Ansätze, diese Modellvorstellung besser an den komplexen realen Prozess anzupassen [21–24]. Beispielsweise ein Modell zur scherinduzierten Nukleierung bei der Schaumextrusion, mit welchem das Auftreten besonders feiner Zellen an der Extrudatoberfläche beschrieben werden kann [25].



**Bild 3.3:** Schematische Darstellung der freien Energie von homogener und heterogener Nukleierung in Abhängigkeit vom Blasenradius [18]

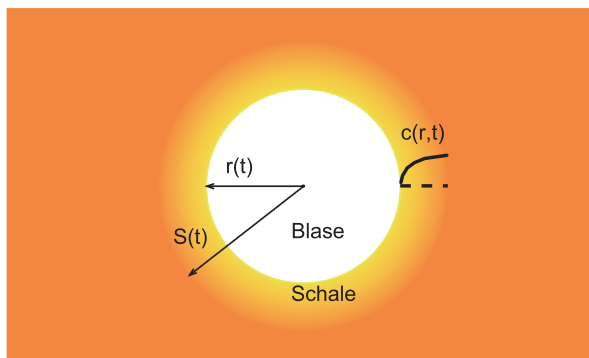
Auch bei diesem Modell ist eine hohe Nukleierungsrate von einem großen Druckgradienten abhängig. Park zeigte experimentell bei der Extrusion mit einem speziellen Dekompressions-element, dass ein größerer Druckabfall zu einer höheren Nukleierungsrate führt [26, 27]. Bei der Schaumextrusion lässt sich der Druckgradient signifikant durch die Geometrie der Düse, also deren Querschnitt und Länge, beeinflussen [28, 29]. Im Falle der TSG-Verfahren kann eine hohe Druckabfallrate maßgeblich durch eine schnelle Einspritzgeschwindigkeit in Kombination mit einem hohen Staudruck erreicht werden.

### 3.3 Blasenwachstum

Das Blasenwachstum ist ein äußerst komplizierter Prozess und man behilft sich vereinfachender Annahmen, um diesen Prozess mit Modellvorstellungen beschreiben zu können [30].

Das klassische Blasenmodell eignet sich ausgezeichnet, um einige grundlegende Zusammenhänge, wie sie auch beim TSG stattfinden, zu beschreiben [31]. Eine einzelne Zelle, die von einer einphasigen Polymer-Gas-Mischung umgeben ist, ist repräsentativ für das gleichzeitige Wachsen aller Blasen (Bild 3.4). Zu Beginn entspricht die Gaskonzentration in der Schmelze überall  $c_0$ . Am Rand der Zelle ist die Gaskonzentration in der Schmelze gleich null. Die Zelle ist quasi von einer Schale umgeben, in der eine endliche Menge an Treibgas zur Verfügung steht. Das Wachsen erfolgt durch das Diffundieren des gelösten Gases in die Schaumzellen. Hierdurch ergibt sich aber, dass das Wachstum und somit der maximale Aufschäumgrad durch die Menge an gelöstem Gas begrenzt ist. Mit der Zeit sinkt die Gaskonzentration in der gesamten Schmelze und fällt überall auf null, da das gesamte Gas in die wachsende Zellen diffundiert ist.

Prinzipiell wächst eine Schaumblase solange weiter, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der Energie, die zum Vergrößern der Blasenoberfläche aufgebracht werden muss, und der Volumenarbeit in der Blase eingestellt hat (Gleichung 3.10).



**Bild 3.4:** Schematische Darstellung zum Blasenwachstum nach [31, 32]



Mathematisch lässt sich dieser Zusammenhang für den statischen Zustand folgendermaßen beschreiben:

$$\gamma \cdot dA = p \cdot dV \quad (3.10)$$

$\gamma$  = Oberflächenspannung

$A$  = Oberfläche der Blase

Für die theoretische Betrachtung wird angenommen, dass die Schaumzelle kugelförmig ist und es gilt weiterhin:

$$\gamma \cdot 8 \cdot \pi \cdot r \cdot dr = p_i \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr \quad (3.11)$$

$p_i$  = Partialdruck

$r$  = Blasenradius

Für den Partialdruck (Gleichung 3.12) ergibt sich damit folgender Zusammenhang:

$$p_i = \frac{2\gamma}{r} \quad (3.12)$$

Das heißt, bei konstanter Oberflächenspannung ist der Innendruck in kleinen Schaumzellen höher als in Großen. Beim Aufschäumvorgang ist davon auszugehen, dass Blasen unterschiedlicher Größe miteinander in Kontakt kommen. Diese Tatsache bewirkt das Diffundieren des Gases von kleinen Blasen in größere und begünstigt somit das Wachstum großer Blasen. Dieser Effekt ist für das TSG unerwünscht, da grobzellige und inhomogene Schaumstrukturen entstehen.

In diesem Zusammenhang spielt die Viskosität der Polymerschmelze eine wichtige Rolle. Nach dem Stoke'schen Gesetz (Gleichung 3.13) wird die Diffusionsgeschwindigkeit des Gases in eine bereits vorhandene Blase beschrieben:

$$w = \frac{g \cdot (2r)^2}{18\eta} \Delta\rho \quad (3.13)$$

$w$  = Diffusionsgeschwindigkeit

$g$  = Erdbeschleunigung

$r$  = Blasenradius

$\eta$  = dynamischen Viskosität

$\rho$  = Dichte

Entsprechend Gleichung (3.13) steigt die Diffusionsgeschwindigkeit mit sinkender Viskosität der Schmelze und mit zunehmendem Blasendurchmesser.

Die Abnahme der Gasbeladung führt zu einer Erhöhung der Viskosität. Bei der Schaumextrusion ergibt sich durch diesen Effekt eine Stabilisierung des Extrudatstrangs. Beim

Schaumspritzgießen erfolgt die Formfüllung so schnell, dass dieser Effekt eher eine untergeordnete Rolle spielt.

### 3.4 Stabilisierung

Die wachsenden Schaumzellen müssen rechtzeitig stabilisiert werden, damit die Schaumstruktur möglichst fein und homogen bleibt. In dieser Phase überlagern sich die Effekte der Stabilisierung und Destabilisierung wie folgt:

#### **Stabilisierende Effekte:**

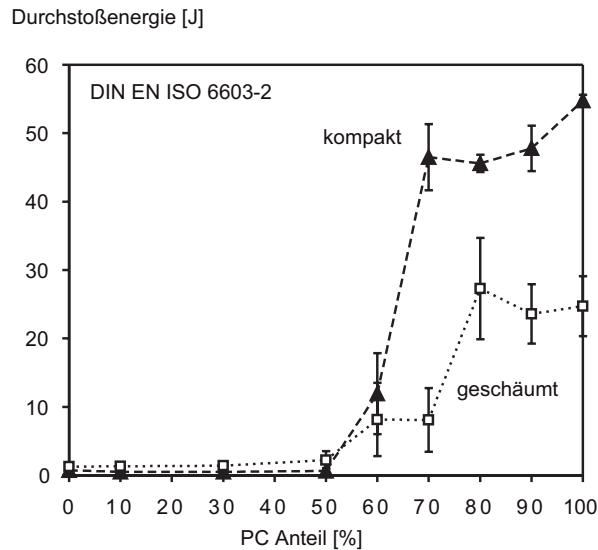
- Abkühlung der Schmelze erhöht deren Viskosität
- Ausdiffundierendes Treibgas erhöht die Schmelzeviskosität
- Zunehmende Dehnung der Zellwände durch das Zellwachstum führt zu einer Erhöhung der Dehnviskosität durch Verringerung der Stegdicke und zu einer Orientierung der Moleküle

#### **Destabilisierende Effekte:**

- Inhomogenitäten der Polymerschmelze können zum Reißen der Zellwände führen
- Bildung von Hohlräumen durch schnelle Dehnung

Beim TSG-Verfahren ist die Schaumstabilisierung entscheidend durch die Temperierung des Spritzgießwerkzeugs und die Wandstärke des Formteils geprägt. Eine geringe Wandstärke, verbunden mit einem relativ kalten Werkzeug, bewirkt eine schnelle Fixierung des wachsenden Schaums. Ferner ist in diesem Fall aber mit einer relativ dicken kompakten Deckschicht zu rechnen, d. h. die erzielbare Dichtereduktion ist stark begrenzt, weil unter Umständen nur ein kleiner Teil des Bauteilquerschnitts aufschäumen kann. Große Wandstärken oder relativ hohe Werkzeugtemperaturen bewirken, dass das Polymer im Kern des Formteils länger im Schmelzestand verbleibt. Dies begünstigt Diffusionsvorgänge und Zellkoaleszenz, was zu großen Schaumzellen und inhomogenen Schaumstrukturen führen kann.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass eine geringe Wandstärke und eine große Temperaturdifferenz zwischen Polymerschmelze und Werkzeugtemperatur durch frühzeitiges Einfrieren die Bildung einer homogenen mikrozellulären Schaumstruktur beim TSG-Verfahren begünstigen.



**Bild 5.26:** Durchstoßenergie von geschäumten und kompakten SAN/PC-Blends

Es kann festgehalten werden, dass die Mikrostruktur der SAN/PC-Blends das Zähigkeitsverhalten des Werkstoffs signifikant beeinflusst, wobei besonders zwei Zusammensetzungsbereiche hervorzuheben sind. Mit Beginn des co-kontinuierlichen Bereiches mit einem PC-Anteil von 60 bis 80 % als auch ab 90 % PC treten Veränderungen beim Bruchmechanismus auf.

#### 5.2.2.4 Zusammenfassung für geschäumte SAN/PC-Blends

Die Scher- und Dehnrheologie von SAN/PC zeigt typische Eigenschaften im Bezug auf Speichermodul und Null-Dehnaviskosität, was auf einen co-kontinuierlichen Bereich zwischen 40 und 70 % PC hindeutet. Mit zunehmendem PC-Anteil wird eine Verringerung der mittleren Zellgröße in den Integralschäumen aufgrund heterogener Nukleierung der Fremdphase beobachtet. Interessanterweise wird bei der co-kontinuierlichen Zusammensetzung SAN/PC 30/70 ein lokaler Anstieg der mittleren Zellgröße im Vergleich zu den angrenzenden Bereichen festgestellt. Dieses Verhalten widerspricht der Theorie der heterogenen Zellnukleierung. Die großen Zellen beim SAN/PC 30/70 sind die Folge einer verminderten Nukleierungsdichte aufgrund der sehr hohen Dehnaviskosität bei diesem Blend.

Die mechanischen Eigenschaften werden durch die Blendzusammensetzung als auch durch die Struktur der Integralschäume bestimmt. Insbesondere zeigt die Zähigkeit signifikante Unterschiede bei kompakten und geschäumten SAN/PC-Blends.

Der Biege-Modul als auch die Biegefestigkeit fallen mit zunehmendem PC-Anteil, da PC von Haus aus geringere Kennwerte bietet. Das nicht-lineare Verhalten der Biegeeigenschaften bei SAN/PC-Integralschäumen wird durch die Dicke der ungeschäumten Deckschichten der Integralschäume dominiert.

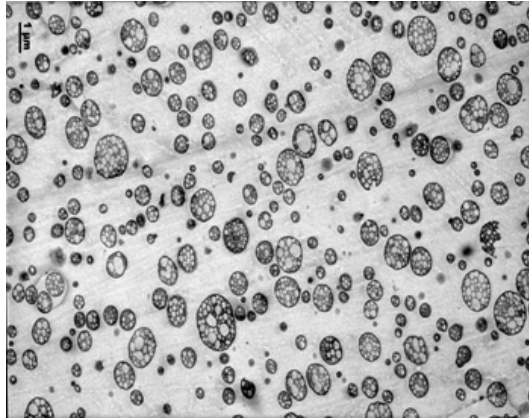
Die Bruchzähigkeit der kompakten und geschäumten SAN/PC-Blends zeigt einen interessanten Trend als Funktion der Blendzusammensetzung. Es ist bekannt, dass reines SAN sehr spröde bricht, während reines PC ein sehr zähes Bruchverhalten aufweist. Es wurden zwischen kompakten und geschäumten SAN/PC-Blends bedeutende Unterschiede bei der Bruchzähigkeit festgestellt, wenn die Probekörper vorgeschädigt (gekerbt) oder nicht-vorgeschädigt getestet wurden. Bei gleicher Blendzusammensetzung z. B. SAN/PC 30/70 verbraucht der geschäumte Probekörper mit Kerbe mehr Energie als der kompakte Probekörper. Umgekehrt ist zu beobachten, dass bei der Prüfung eines ungeschädigten Probekörpers (Durchstoß) gleicher Zusammensetzung nun das kompakte Material zäher ist als der entsprechende Integralschaum. Es ist hierbei zwischen der Energie für Rissinitiierung und der Energie für Risswachstum zu unterscheiden. Wenn wie beim gekerbten Charpyversuch nur Energie für Risswachstum benötigt wird, ist der Integralschaum zäher. Wenn jedoch – wie beim Durchstoßversuch – erst ein Riss entstehen muss, ist der ungeschäumte Werkstoff zäher. Folglich verhalten sich die Schaumzellen in den Integralschäumen ähnlich wie bereits vorhandene Risse bzw. Kerben, wodurch der Widerstand gegenüber Rissinitiierung signifikant verringert wird. Im Bezug auf den Widerstand gegenüber Risswachstum zeigen Integralschäume aus SAN/PC 30/70 eine höhere Zähigkeit, da die feinen Zellen zur Abstumpfung der Risspitze bei der Rissausbreitung beitragen (crack-blunting). Dieser Zusammenhang ist in Tabelle 5.4 verdeutlicht.

**Tabelle 5.4:** Bruchmechanismen bei kompaktem und geschäumtem SAN/PC 30/70

Zusammensetzung SAN/PC 30/70	Gekerbter Charpy	Durchstoß	FAZIT
Bruchmechanismus	Risswachstum	Rissinitiierung + Risswachstum	
Ungeschäumtes Material	Niedrige Zähigkeit	Hohe Zähigkeit	
Integralschaum	Mittlere Zähigkeit	Mittlere Zähigkeit	Schaum ist wegen Zellen bereits vorgeschädigt!

### 5.2.3 Schaumspritzgießen von schlagzähmodifiziertem SAN (ABS)

Der amorphe Thermoplast SAN zeigt bei mechanischer Beanspruchung ein sehr sprödes Bruchverhalten ohne plastische Deformation. Durch die Zugabe von Gummipartikeln, z. B. Polybutadien (PB), kann die Zähigkeit von SAN signifikant gesteigert werden, da sich der Bruchmechanismus von Spröbruch zu duktilem Bruchverhalten ändert (siehe Bild 5.27). Schlagzähmodifiziertes SAN wird als ABS (Acrylonitril-Butadien-Styrol) bezeichnet und findet Anwendung als Werkstoff für Gehäuse und Verkleidungen von z. B. weißer Ware, HiFi-Geräten oder im Automobilinnenraum. Die hier vorgestellten Versuche basieren auf dem Werkstoff BASF Terluran GP22, ein Standard-ABS.

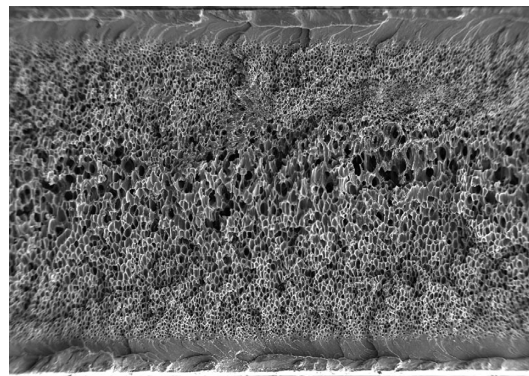


**Bild 5.27:** TEM-Aufnahme eines kompakten ABS mit runden Gummipartikeln



a) T 2-2,20x

1 mm



b) T 2-3,20x

1 mm

**Bild 5.28:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von  
a) geschäumtem ABS bei einer Dichtereduktion von 42 % (Atmen von 2 → 3,5 mm) bzw.  
b) 50 % (Atmen von 2 → 4 mm)

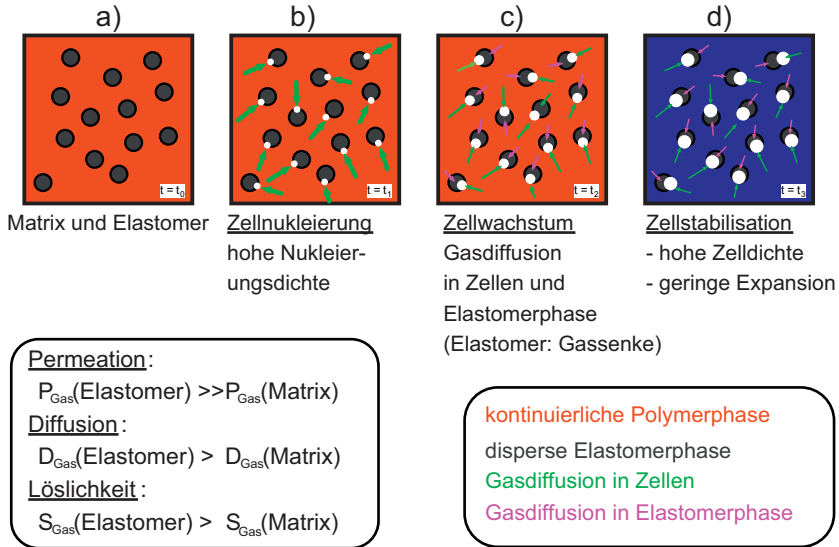
Durch Schaumspritzgießen mit atmendem Werkzeug wurden, ausgehend von einer Wandstärke von 2 mm, Integralschäume mit einer Dichtereduktion von 33, 42 und 50 % hergestellt. Die Massetemperatur lag bei 250 °C und die Werkzeugtemperatur bei 50 °C. Bei der Verarbeitung von ABS Terluran GP22 im MuCell®-Verfahren muss der Staudruck auf über 200 bar gewählt werden, um eine vollständige Lösung der benötigten 0,6 % N<sub>2</sub> zu erreichen. Zwei repräsentative Integralschaumstrukturen sind in Bild 5.28 dargestellt. Mit dem gewählten Treibmittelgehalt sind sehr gleichmäßige Schaumstrukturen zu erzielen. Es ist jedoch zu erwähnen, dass bereits bei einem Aufschäumgrad von 50 % Delamination beobachtet wird, die bei weiterem Aufschäumen > 50 % zur Separation der Schaumstruktur führen würde. Bei einer Verzögerung zwischen Einspritzen und Atmen (Schäumen) von 3,0 Sekunden stellt sich eine mittlere Randschichtdicke von jeweils ca. 0,4 mm ein. Somit stehen bei einer Ausgangswandstärke von 2,0 mm vor dem Schäumen ca. 1,2 mm an plastischer Seele zur Expansion zur Verfügung. Trotz hohem Aufschäumgrad von 50 % bleibt die mittlere Zellgröße mit ca. 50 bis 70 µm feinzellig. Die Oberfläche der geschäumten ABS-Probekörper zeigt sehr viele Schlieren und wird als sehr schlecht eingestuft.

Die möglichen Dichtereduktionen sind im Vergleich zu einem Werkstoff ohne Weichphase z. B. reines SAN oder PP-Homopolymer geringer. Die geringen möglichen Dichtereduktionen sind darauf zurückzuführen, dass ein Teil des Treibmittels nicht zum Aufschäumen genutzt wird, sondern in der Gummiphase gelöst bleibt. Ein weiterer Nachteil des Polybutadien im SAN ist die Notwendigkeit eines sehr hohen Staudruckes von mindestens 200 bar, um das Treibmittel in Lösung zu bringen. Der Vorteil des Gummis ist aber die heterogene Nukleierungswirkung in den Grenzflächen SAN zu PB, wodurch die Schaumstrukturen sehr homogen und gleichmäßig werden. Diese Modellvorstellung der heterogenen Zellnukleierung sowie der Gasdiffusion beim Schaumwachstum ist in Bild 5.29 dargestellt.

Die quasi-statischen mechanischen Eigenschaften dieser Integralschäume wurden mit 3-Punkt-Biegung nach ISO 178 bestimmt. Die dynamischen Zähigkeitseigenschaften wurden sowohl an gekerbten Schlagbiegeprobekörpern (ISO 170-2/eA) als auch im Fallbolzenversuch ermittelt (ISO 6603-2).

Die Biegeeigenschaften in Abhängigkeit der Dichtereduktion sind in Bild 5.30 dargestellt. Der Biegemodul der ABS-Integralschäume sinkt in Abhängigkeit der Dichtereduktion von 2700 MPa relativ linear auf ca. 1500 MPa (bei 50 % Dichte), was einer Reduzierung von ca. 44 % entspricht. Die Veränderung des Biegemoduls entspricht den Erwartungen und deckt sich mit den Erkenntnissen von Müller (vgl. Kapitel 8). Die Biegefestigkeit nimmt von ca. 100 auf 39 MPa (bei 50 % Dichte), was einer Reduzierung von 60 % entspricht. Während der Biegemodul lediglich das linear-elastische Verformungsverhalten beschreibt, wird die Biegefestigkeit durch ein Versagen des Integralschaums bestimmt. Der Biegemodul wird hauptsächlich durch die Struktur des Integralschaums bestimmt (Dichte, Deckschichtanteil). Die Biegefestigkeit fällt immer stärker als der Biegemodul und wird weniger durch die Struktur des gesamten Integralschaums als vielmehr durch ein Kollabieren der Zellstege bestimmt. Der Vorteil von geatmeten Proben gegenüber dem Standard-MuCell® liegt besonders in der Zunahme der Biegefestigkeit bei gleichbleibendem Flächengewicht. Durch den Einsatz eines atmenden Werkzeugs kann die Biegefestigkeit des kompakten ABS-Materials von 1800 N · mm<sup>2</sup> bei 2 mm kompakten Proben auf knapp 8000 N · mm<sup>2</sup> bei geschäumten 4 mm Proben gesteigert werden (+ 440 %).

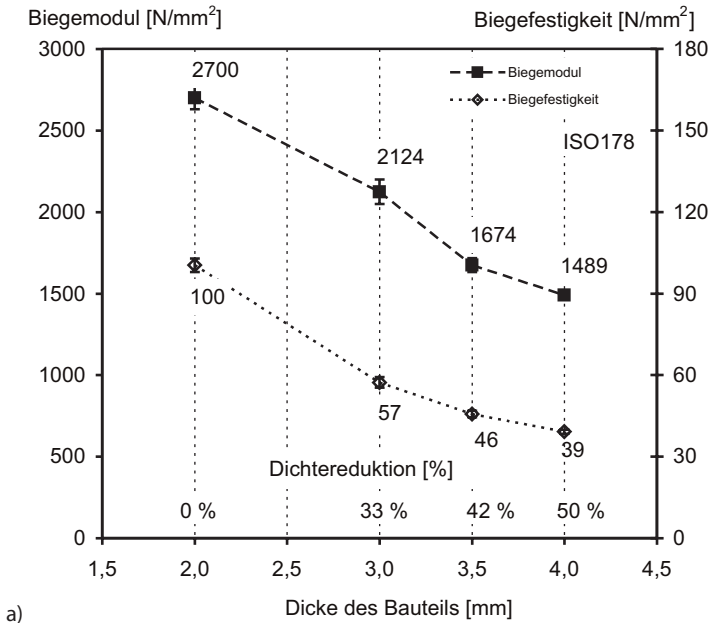
## Zellnukleierung & Zellwachstum in elastomermodifiziertem Polymer (ABS, HIPS)



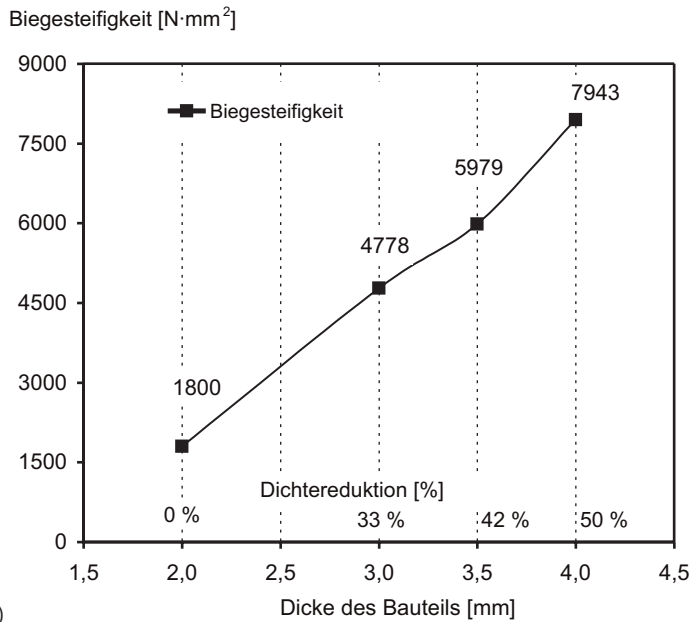
**Bild 5.29:** Modellvorstellung des Aufschäummechanismus von Gummipartikel modifiziertem SAN (ABS)

Neben dem positiven Verhalten bei den statischen Biegeeigenschaften zeigt das geschäumte ABS bei einer Dichtereduktion zwischen 33 und 50 % eine sehr starke Versprödung beim gekerbten Charpy-Schlagbiegeversuch. Bei den mit Kerbe (Form A) versehenen Proben sinkt die Schlagzähigkeit von 26,7 auf lediglich 4,5 kJ/m<sup>2</sup> (bei 50 % Dichte), was eine Reduzierung von ca. 83 % darstellt (siehe Bild 5.31). Die Verringerung der Zähigkeit ist insbesondere durch die signifikante Abnahme der plastischen Deformationsfähigkeit des geschäumten Werkstoffs zurückzuführen.

Neben der gekerbten Schlagzähigkeit wurde an den ABS-Probekörpern die Durchstoßenergie an 60 mm großen Probekörpern bestimmt. Hierbei ist zu beachten, dass die Proben beim Durchstoßversuch keine Vorschädigung aufweisen. Darüber hinaus ist zu beachten, dass die Belastungsrichtung senkrecht zur Plattenebene erfolgt, wodurch die Durchstoßenergie sehr stark durch die Wandstärke der Proben dominiert wird. Dementsprechend wird zum besseren Vergleich die Zähigkeit je Millimeter Probendicke angegeben (siehe Bild 5.32). Hierbei ist zu sehen, dass bei kompakten Proben aus ABS die Durchstoßzähigkeit zwischen 6 und 8 J/mm liegt. Die Durchstoßenergie für die geschäumten ABS-Proben mit einer Dichtereduktion von 33 bis 50 % liegt zwischen 2,0 und 1,4 J/mm. Außerdem ist eine leichte Abnahme mit größerer Dichtereduktion zu erkennen. Bezogen auf die Mittelwerte kann die Aussage getroffen werden, dass die Durchstoßzähigkeit durch das Schäumen um ca. 75 % abnimmt.



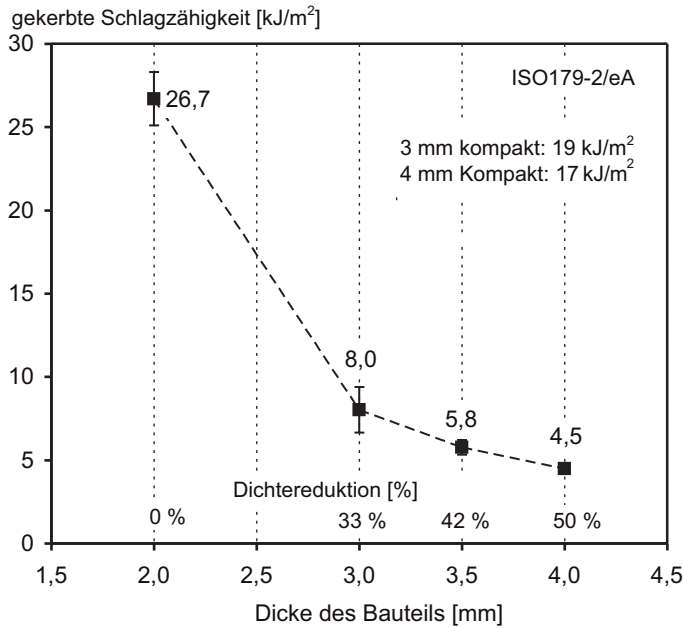
a)



b)

**Bild 5.30:** a) Biegemodul und Biegefestigkeit sowie  
 b) Biegesteifigkeit von ABS in Abhängigkeit der Dichtereduktion bzw. der Wandstärke

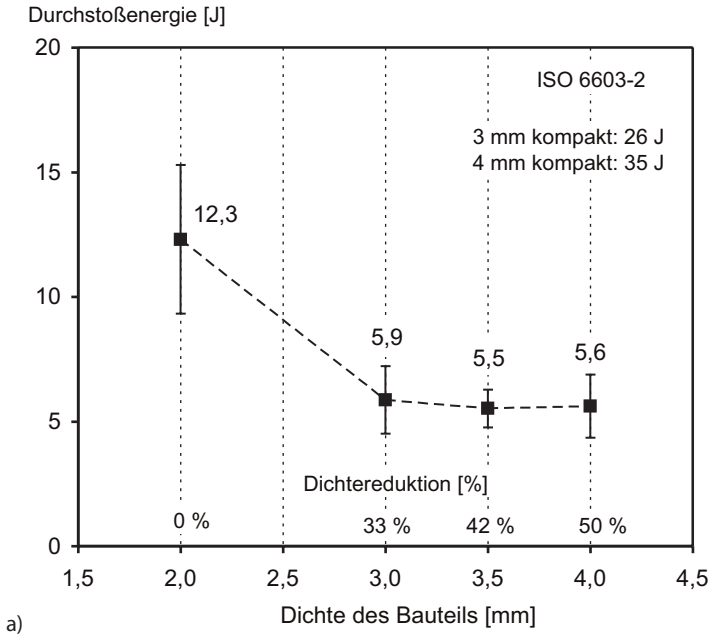




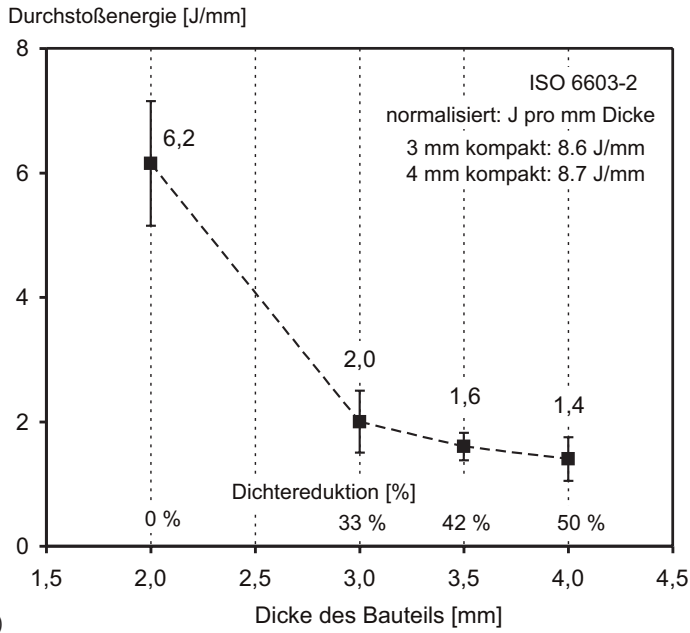
**Bild 5.31:** Zähigkeit im Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy von ABS in Abhängigkeit der Dichtereduktion

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Polymer ABS Terluran GP 22 der Firma BASF SE gut zum Schaumspritzgießen mit physikalischen Treibmitteln geeignet ist, wenn das Treibmittel Stickstoff bei hohen Staudrücken über 200 bar eingemischt wird. Die Oberfläche dieser geschäumten Formteile aus ABS ist aber mit deutlichen Schlieren überzogen. Die möglichen Dichtereduktionen sind mit 50 % aufgrund der zuvor beschriebenen Wirkung des Polybutadien relativ gering.

Die Biegeeigenschaften entsprechen den Erwartungen. Die Zähigkeit des im kompakten Zustand sehr zähen ABS wird durch das Schäumen signifikant verringert, was sowohl bei gekerbten Proben als auch im Durchstoßversuch zu beobachten ist.



a)



b)

**Bild 5.32:** a) Zähigkeit im Durchstoßversuch ABS in Abhängigkeit der Dichtereduktion und  
b) normalisiert auf Joule pro Millimeter Dicke

## 8.12 Zugängliches Leichtbaupotenzial

Mit dem Modell für den Leichtbaueffekt liegt eine Beschreibung dafür vor, welches Leichtbaupotenzial mit einer bestimmten Schichtstruktur verbunden ist (Gleichung 8.8). Das Modell für die effektive Deckschichtdicke gibt zusätzlich an, welche Schichtstruktur sich voraussichtlich einstellt, wenn eine bestimmte Dichtereduktion und eine bestimmte Erzeugnisdicke gewählt wird (Gleichung 8.13).

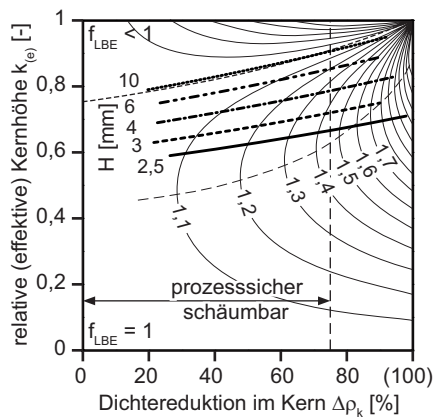
Unter Zuhilfenahme der Beziehung zwischen Gesamtdichtereduktion und Dichtereduktion im Kern, Gleichung 8.7, kann zunächst die Dichtereduktion im Kern als Funktion der Erzeugnisdicke und des effektiven Kernschichtanteils bestimmt werden, Gleichung 8.14.

$$\Delta\rho_k = \frac{1}{k_e} \left( \frac{3}{H} - 3,7 \right) + 4,5 \quad \text{für } H \text{ [mm]: } [2,5; 10] \quad (8.14)$$

Diese empirischen Kennwertverläufe lassen sich in das Potenzialdiagramm zum Leichtbaueffekt eingetragen, sodass die Verbesserung der gewichtsbezogenen Biegesteifigkeit für die verschiedenen Erzeugnisdicken erkennbar wird, Bild 8.20.

Erwartungsgemäß ist der Leichtbaueffekt umso größer, je höher die Dichtereduktion im Kernbereich ist. Dabei zeigen dünne Erzeugnisse (2,5 bis 4 mm) einen deutlich höheren Leichtbaueffekt als dickere Produkte mit gleicher Dichtereduktion im Kern.

Bei dünnen Erzeugnissen liegt ein günstigeres Verhältnis zwischen Deckschicht- und Kernschichtdicke vor. Wenn Erzeugnisdicken von 10 mm oder mehr realisiert werden, ergibt sich bezüglich der Biegesteifigkeit keine effektive Verbesserung mehr.



**Bild 8.20:** Verfahrenstechnisch zugängliches Leichtbaupotenzial von spritzgegossenen Intergalsschaumstrukturen aus Polypropylen

## 8.13 Vorhersage von Steifigkeitskennwerten

Sobald für eine spritzgegossene Integralschaumstruktur die Erzeugnisdicke  $H$  und die Gesamtdichtereduktion  $\Delta\rho$  festgelegt sind, steht im Wesentlichen auch fest, welche effektive Deckschichtdicke  $D_e$  und welche Dichtereduktion im Kern  $\Delta\rho_k$  zu erwarten sind. Die effektive Deckschichtdicke und der effektive Kernschichtanteil können unmittelbar mithilfe der Gleichungen 8.12 und 8.13 ermittelt werden. Mit bekanntem effektivem Kernschichtanteil ergibt sich die Dichtereduktion im Kernbereich nach Gleichung 8.14. Die Schichtstruktur des Integralschaums ist somit entsprechend der vorgestellten Modellbildung bereits aufgrund der frei gewählten Erzeugnisdicke und der Gesamtdichtereduktion vorherbestimmt.

Für die Vorhersage der Steifigkeitskennwerte ist der Kernschicht-E-Modul gesucht, der nach Gleichung 8.6 ermittelt werden kann, wobei für unverstärktes Polypropylen ein Wert von 1,8 für den Exponenten  $n$  zu empfehlen ist. Damit liegen alle Eingangskennwerte zur Berechnung des erwarteten Biege-E-Moduls  $E_B$  nach Gleichung 8.5 vor.

$$E_B = E_d \cdot (1 - k_e^3) + E_k \cdot k_e^3 \quad (\text{vgl. 8.5})$$

$$E_Z = E_d \cdot (1 - k_e) + E_k \cdot k_e \quad (8.15)$$

$$E_0 = E_d = \text{Kompaktwerkstoff-E-Modul}$$

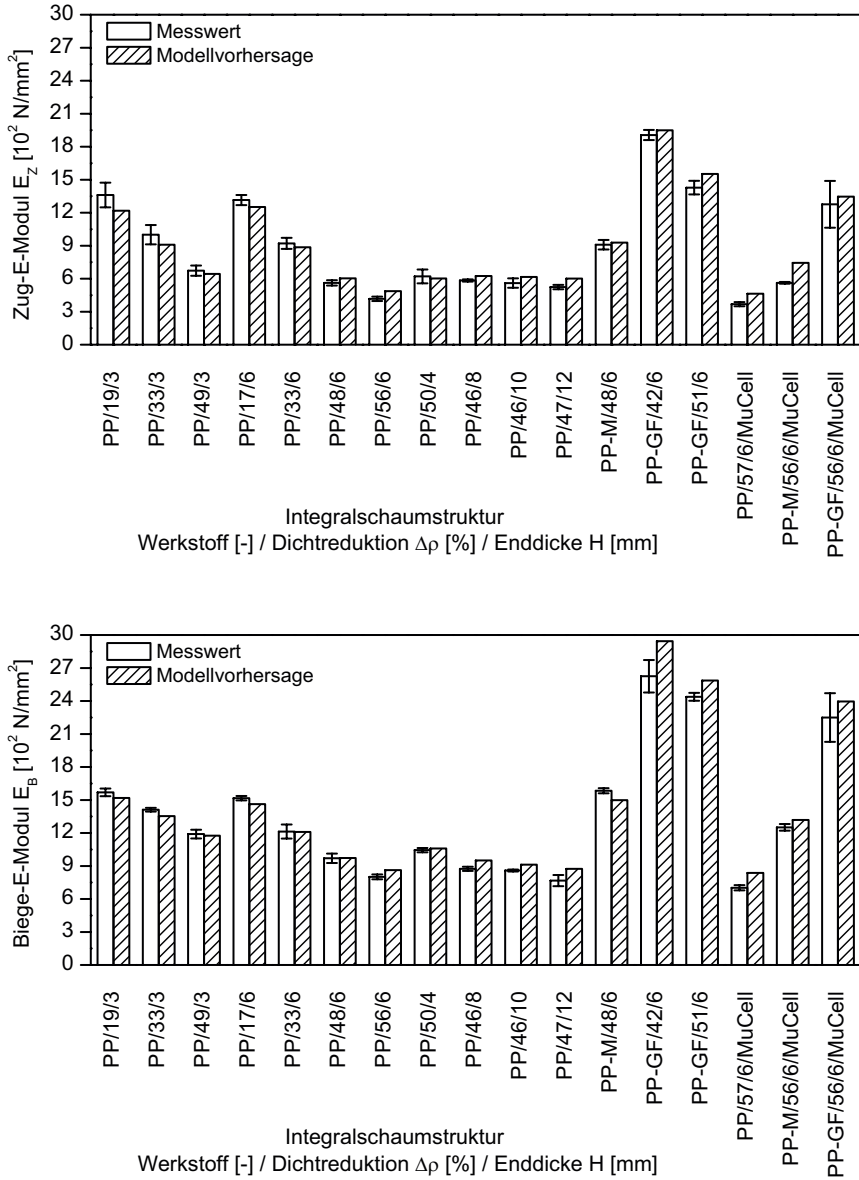
Mit den Eingangskennwerten kann ebenfalls der erwartete Zug-E-Modul  $E_Z$  der Integralschaumstruktur ermittelt werden, Gleichung 8.15. Die Vorhersagequalität dieses Ansatzes zur Berechnung der Steifigkeitskennwerte ist in Bild 8.21 gezeigt.

Die Berechnungsergebnisse liegen bei unverstärktem Polypropylen sehr nahe bei den Messwerten. Wenn glasfaserverstärktes Polypropylen (PP-GF, 20 Gew.-% Kurzglasfasern) verarbeitet wird, fällt die Kennwertabminderung, insbesondere der E-Modul-Abfall im Kernbereich, stärker aus. Dem entsprechend kommt es bei der Berechnung zu einer Überschätzung der Steifigkeitskennwerte um ca. 10 %. Mit einem höheren Exponenten  $n$  für glasfaserverstärkte Werkstoffe (2,0–2,2) kann das Modell einfach angepasst werden.

Daneben führt das Modell bei physikalisch geschäumtem Polypropylen zu einer Überschätzung der Steifigkeitskennwerte. Bei der physikalischen Begasung bilden sich aufgrund der höheren Schäumaktivität etwas dünnere Deckschichten aus. Eine Anpassung sollte daher erforderlichenfalls beim empirischen Modell für die effektive Deckschichtdicke erfolgen, Gleichung 8.13.

Der letzte Term (1/3) gibt die Dicke der Deckschicht in Millimeter an, die sich bei der Herstellung der Integralschaumstruktur mindestens ergibt. Im Falle von physikalisch geschäumten Erzeugnissen ist eine Anpassung auf einen Zahlenwert zwischen 0,2 und 0,3 sinnvoll.

Insgesamt stellt die Modellbildung, die eine Vorhersagequalität im Bereich von  $\pm 10\%$  ausweist, ein praktikables Werkzeug dar, das für die ersten Auslegungsberechnungen bei der Konstruktion von geschäumten Bauteilen ausreichend genau ist. Ob ein Potenzial der Integralschaumstruktur bezüglich der gewichtsbezogenen Biegesteifigkeit vorliegt, kann direkt aus Bild 8.13 und Bild 8.20 abgelesen werden.



**Bild 8.21:** Gemessene und berechnete Zug- und Biege-E-Modulwerte von Schaumstrukturen aus verschiedenen Polypropylentypen (vgl. Tabelle 8.3)

## 8.14 Vorhersage von Festigkeitskennwerten

Für die Vorhersage der Festigkeitskennwerte von geschäumtem Polypropylen sind weitere Berechnungsansätze beschrieben worden, die auf der vorgestellten Modellbildung aufbauen [1]. Dabei ergibt sich für die Berechnung der Streck- oder Bruchspannung  $\sigma_{y,Z}$  bei Zugbelastung eine weitreichende Analogie zur Vorhersage des Zug-E-Moduls, Gleichung 8.16.

$$\sigma_{y,Z} = \sigma_{y,0} \left[ k_e (1 - \Delta\rho_k)^n - k_e + 1 \right] \quad (8.16)$$

$\sigma_{y,Z}$  = Streckspannung der Integralschaumstruktur bei Zugbelastung

$\sigma_{y,0}$  = Streckspannung des Kompaktwerkstoffs

Zur Vorhersage der Biegebelastbarkeit  $\sigma_{y,B}$  sind dagegen Erweiterungen bei der Modellbildung erforderlich, die insbesondere zur Einbeziehung des Sekantenmoduls an die Streckgrenze des kompakten Deckschichtwerkstoffs  $E_{s,d}$  führen, Gleichung 8.17. Mit dieser Anpassung wird dem nichtlinear-viskoelastischen Werkstoffverhalten, das bei Biegebelastung den Spannungsabfall in den Deckschichten bestimmt, näherungsweise Rechnung getragen.

$$\sigma_{y,B} = \sigma_{y,0} \left[ k_e^3 \frac{E_d}{E_{s,d}} (1 - \Delta\rho_k)^n - k_e^3 + 1 \right] \quad (8.17)$$

$\sigma_{y,B}$  = Streckspannung der Integralschaumstruktur bei Biegebelastung

Die Grundzüge der Auswirkung der Verschäumung auf den Leichtbau in Hinblick auf die Festigkeit sind ähnlich wie bei der Steifigkeit. Bei reiner Zugbelastung ist sowohl bezüglich der Steifigkeit als auch der Festigkeit die kompakte Ausführung am günstigsten. Durch die Integralschaumstruktur wird dagegen bei Biegebelastung sowohl die gewichtsbezogene Biegesteifigkeit als auch die gewichtsbezogene Biegefestigkeit verbessert.

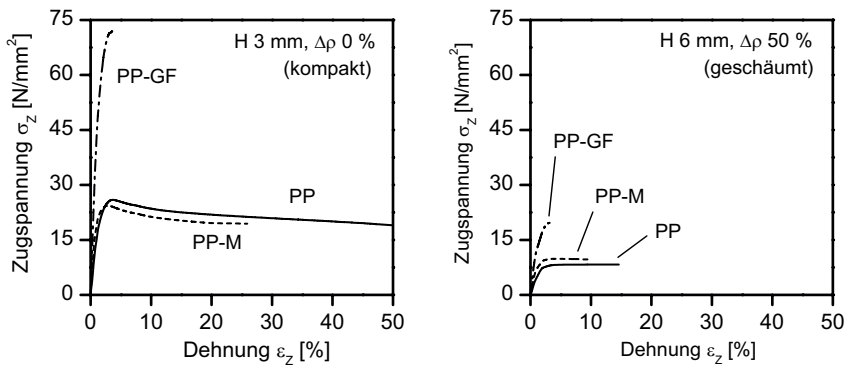
## 8.15 Einfluss von Füll- und Verstärkungsstoffen auf die Steifigkeit

Polypropylentypen, die für technische Einsatzzwecke bestimmt sind, bieten bei niedriger Kompaktwerkstoffdichte bereits einen vergleichsweise hohen E-Modul, Tabelle 8.3. Die gewichtsbezogenen Steifigkeitskennwerte liegen in einem ähnlichen Bereich wie bei Polyamid. Hinzu kommt der vergleichsweise günstige Materialpreis, der häufig den Ausschlag dafür gibt, dass diese hoch entwickelten Polypropylentypen für Leichtbauanwendungen, bei denen die Kostenstruktur weit im Vordergrund steht, in Betracht gezogen werden.

Das mechanische Verhalten von Konstruktionswerkstoffen wird im Normalfall im Kurzzeit-Zugversuch charakterisiert. Es ergeben sich die Spannungs-Dehnungs-Diagramme für den Kompaktwerkstoff, Bild 8.22 links.

**Tabelle 8.3:** Kennwerte einer unverstärkten, gefüllten und kurzglasfaserverstärkten Polypropylentype für technische Erzeugnisse

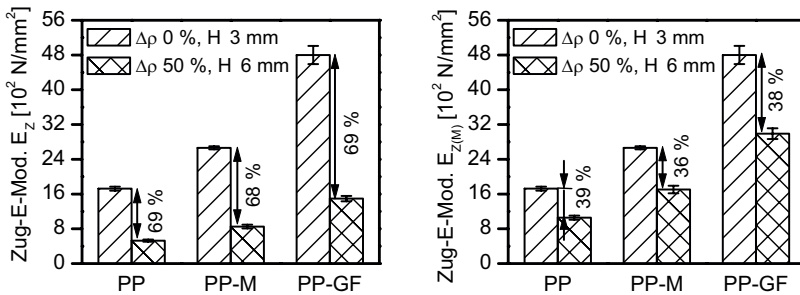
Handelsname und Hersteller		Hostacom®, Fa. Basell		
		PP	PP-M	PP-GF
Kurzbezeichnung		PPU X9067HS	HC XM2 U36	HC G2 R03
Type				
Füll-/Verstärkungsstoff		–	mineral. Füllstoff 20 Gew.-%	Kurzglasfasern 20 Gew.-%
Dichte	[g/cm <sup>3</sup> ]	0,91	1,04	1,05
Zug-E-Modul	[N/mm <sup>2</sup> ]	1700	2650	4800
Streckspannung	[N/mm <sup>2</sup> ]	26	25	–
Bruchspannung	[N/mm <sup>2</sup> ]	–	–	70

**Bild 8.22:** Zugverformungsverhalten von kompaktem und geschäumtem Polypropylen (unverstärkt, gefüllt, kurzglasfaserverstärkt)

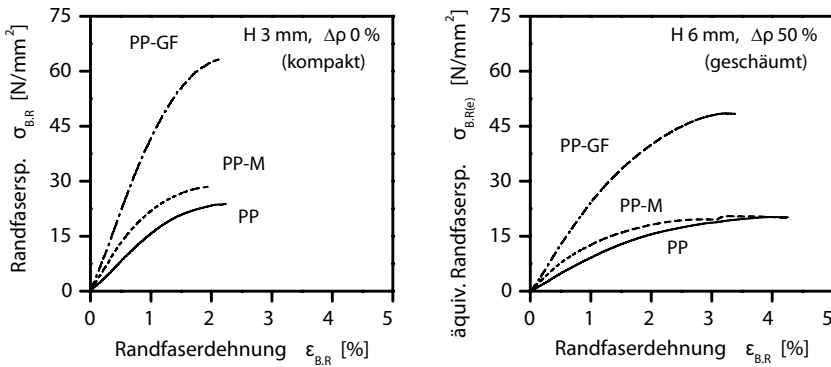
Durch die Verschäumung auf 50 % der ursprünglichen Dichte nehmen die mechanischen Kennwerte bei Zugbelastung, mit Ausnahme der zu Beginn schon geringen Bruchdehnung von PP-GF, um mehr als 50 % ab, Bild 8.22 rechts.

Wird der Zug-E-Modul auf den tatsächlichen Querschnitt der Zugprobe im kompakten und aufgeschäumten Zustand bezogen, dann ergibt sich bei allen drei Polypropylentypen eine Abminderung um fast 70 %, Bild 8.23 links. Die Abnahme des Zug-E-Moduls ist damit kaum vom verwendeten Werkstoff abhängig.

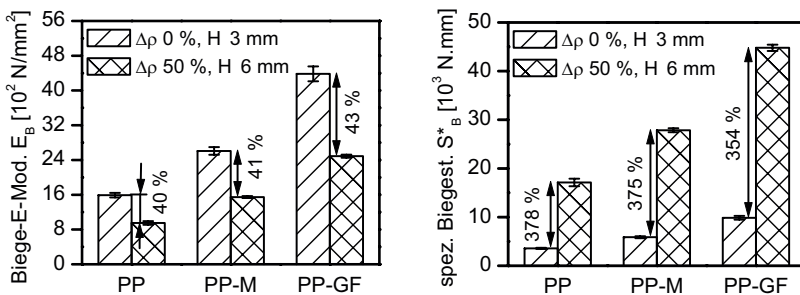
Bei der Berechnung des Zug-E-Moduls der geschäumten Proben kann anstelle des Gesamtquerschnitts alternativ der tatsächlich enthaltende Materialquerschnitt herangezogen werden, Bild 8.23 rechts. Die verbleibende Abminderung des Zug-E-Moduls um annähernd 40 % gibt die effektive Kennwertveränderung an.



**Bild 8.23:** Zug-E-Modul von kompaktem und geschäumtem Polypropylen  
links: bezogen auf den Gesamtquerschnitt (absolute Abminderung)  
rechts: bezogen auf den Materialquerschnitt (effektive Veränderung)



**Bild 8.24:** Biegeverformungsverhalten von kompaktem und geschäumtem Polypropylen (unverstärkt, gefüllt, kurzglasfaserverstärkt)



**Bild 8.25:** Biege-E-Modul von kompaktem und geschäumtem Polypropylen;  
Steigerung der Biegesteifigkeit bei gleichem Flächengewicht

Die Kennwertveränderung infolge der Verschäumung fällt bei Biegebelastung deutlich geringer aus als bei Zugbelastung, Bild 8.24. Die Abminderung des Biege-E-Moduls beträgt in der absoluten Auftragung bei allen drei Werkstoffen nur ca. 40 %, während sich die Rohdichte bereits um 50 % verringerte, Bild 8.25 links.