

Abschlussbericht für die Max-Buchner-Forschungstiftung
über die Ergebnisse im Projekt 2815

Aufgabenstellung:

Unterdrückung des Sharkskin-Effekts bei der Extrusion von metallocenkatalysierten Polyethylenen durch Einsatz neuartiger Verarbeitungshilfsmittel

Bereits zu Projektbeginn waren durch entsprechende Vorarbeiten, siehe Abbildung 1, einige neuartige Verarbeitungshilfsmittel bekannt, die im weiteren Verlauf eingehender untersucht wurden.

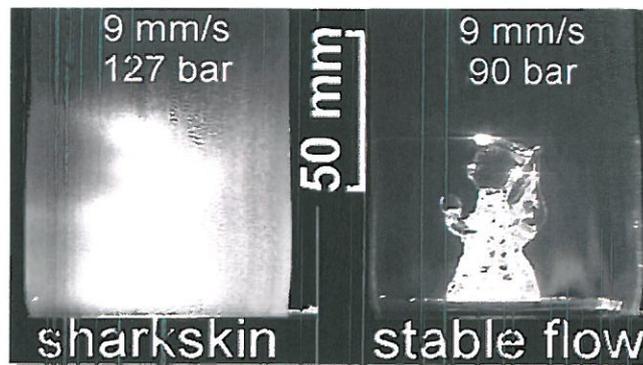


Abbildung 1 - Vorversuche an Blasfolien, die aus einer Ringspaldüse extrudiert werden. Links im Bild die Verarbeitung von reinem PE, rechts mit Zusatz von 0,2m% thermoplastischem Elastomer. Eine Glasstatue in Form eines Engels steht in beiden Fällen im Inneren der Folienblase.

Die gefundenen neuartigen Verarbeitungshilfsmittel (polymer processing aids; PPA) sind zum einen eine Gruppe von Polyethylenglykolen (PEG) unterschiedlicher Kompositionen, und zum anderen verschiedene thermoplastische Elastomere. Die herkömmlichen PPA bestehen hingegen aus Mischungen von Fluorpolymeren und PEG. Da die Herstellung, Verarbeitung und Entsorgung von Fluorpolymeren ökologische Probleme mit sich bringt, ist es gerade in Bezug auf eine nachhaltige und ressourcenschonende Polymerverarbeitung wünschenswert, diese Verarbeitungsmittel zu ersetzen. Um die Wirkung der PPA zur Unterdrückung des Sharkskin-Effektes zu verstehen, zeigt die Abbildung 2 schematisch die Ursache für die Entstehung des Sharkskin, also der Entstehung von Oberflächenrauigkeiten bei höheren Produktionsgeschwindigkeiten. Wird eine Polymerschmelze durch eine Düse extrudiert, so kommt es nach dem Düsenaustritt zur sogenannten Strangaufweitung. Die viskoelastische Polymerschmelze wird beim Düsendruchtritt komprimiert. Die dadurch eingebrachten Spannungen relaxieren außerhalb der Düse aufgrund der Elastizität der Polymerschmelze.

Strömungstechnisch liegt in der Düse ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil in der Polymerschmelze vor, das sich nach der Düse zu einem Blockprofil ändert. Die Änderung des Geschwindigkeitsprofils führt in Kombination mit der anzunehmenden Wandhaftung der Schmelze an der Düsenwand zur Ausbildung von Zugspannungen in der Randzone der Polymerschmelze. Da eine stationäre Strömung durch die Düse betrachtet wird, bauen sich die Zugspannungen soweit auf, bis es zum Abreißen des Polymers von der Wand am Düsenaustritt kommt und sich durch die immer noch währende Wandhaftung der nachfolgenden Schmelze wiederum Zugspannungen aufbauen. Das periodische Abreißen führt makroskopisch zur Ausbildung einer rauen Oberfläche. In der Abbildung 2 ist rechts die Wirkung der PPA (rote Punkte) dargestellt. Für alle Verarbeitungshilfsmittel ist in erster Linie anzunehmen, dass sie sich nicht mit der Polymerschmelze mischen und daher mit einer entsprechenden Wahrscheinlichkeit über das gesamte Strömungsprofil verteilt sind. Die wandnahen Domänen der PPA lagern sich an die Metalloberfläche der Düse an und führen so zum Aufbau einer Gleitschicht. Der Einsatz von Fluorpolymeren als PPA wurde bisher damit begründet, dass diese eine hohe Affinität zur Düsenwand haben und aufgrund ihrer geringen Oberflächenenergie eine besonders effektive Gleitschicht ausbilden. In den durchgeführten Untersuchungen konnte nun gezeigt werden, dass bereits PEG allein einen Gleitfilm ausbildet, der zu einer Unterdrückung des Sharkskin-Effekts führt. Durch verschiedene Kombinationen mit PEG konnte die Wirkung noch verbessert werden. Allerdings zeigten sich auch deutliche Probleme bei der Verarbeitung der neuartigen Verarbeitungshilfsmittel auf PEG-Basis. Demgegenüber standen die neuartigen PPA aus der Gruppe der thermoplastischen Elastomere, deren Verarbeitung keinerlei Probleme bereitete. Hierbei wiederum ist deren Wirkung noch nicht vollständig verstanden.

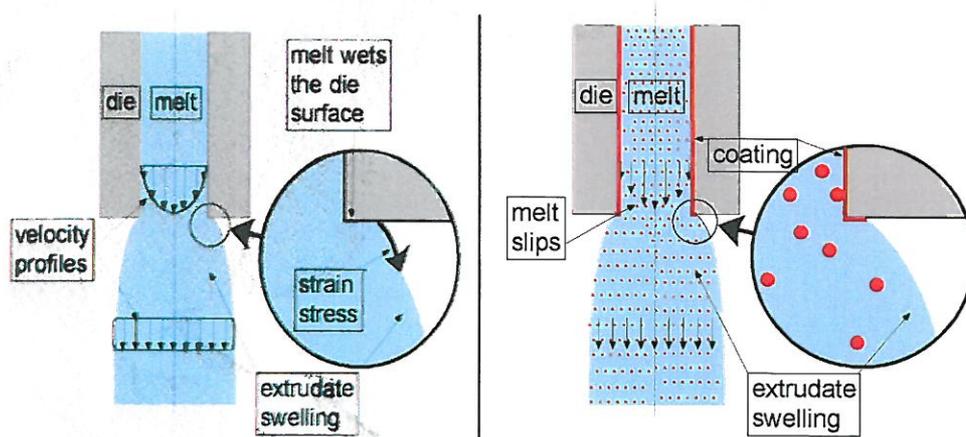


Abbildung 2 - Schematische Darstellung der Wirkung von Additiven zur Unterdrückung des Sharkskin-Effekts. In der linken Darstellung kommt es zur Ausbildung einer Spannung aufgrund der Wandhaftung der Schmelze. Rechts ist die Wand von einem Gleitfilm überzogen.

In der Abbildung 3 wird die Ausprägung des Sharkskin-Effekts bei der Blasfolienextrusion von Polyethylen (PE) deutlich. Mit steigender scheinbarer Schergeschwindigkeit, was einer steigenden Produktionsgeschwindigkeit entspricht, nehmen die Oberflächendefekte zu. Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 4 den positiven Effekt der Zugabe von geringen Mengen thermoplastischem Elastomer auf die Verarbeitung, da bei hohen scheinbaren Schergeschwindigkeiten immer noch eine defektfreie Folienoberfläche vorhanden ist.

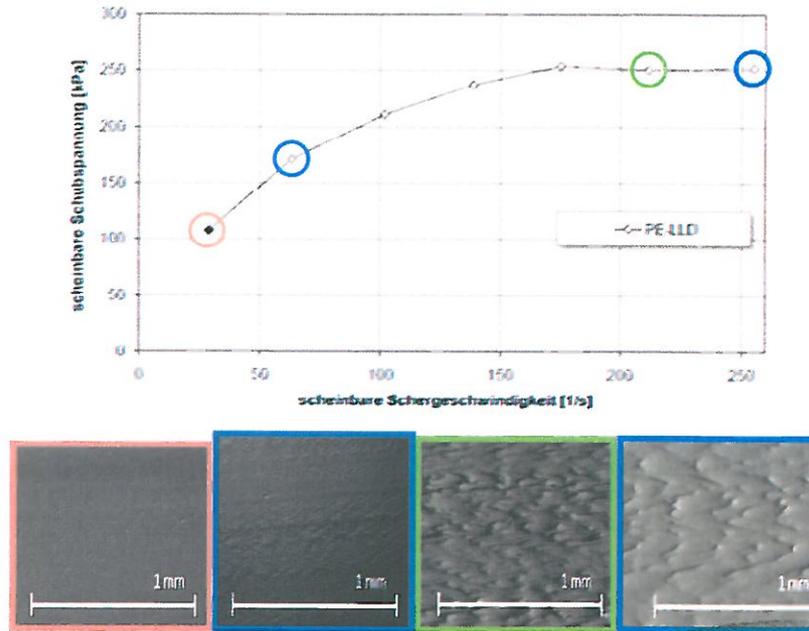


Abbildung 3 - Ausprägung des Sharkskin-Effekts bei der Blasfolienextrusion von reinem PE. Mit steigender scheinbarer Schergeschwindigkeit nehmen die Oberflächendefekte zu.

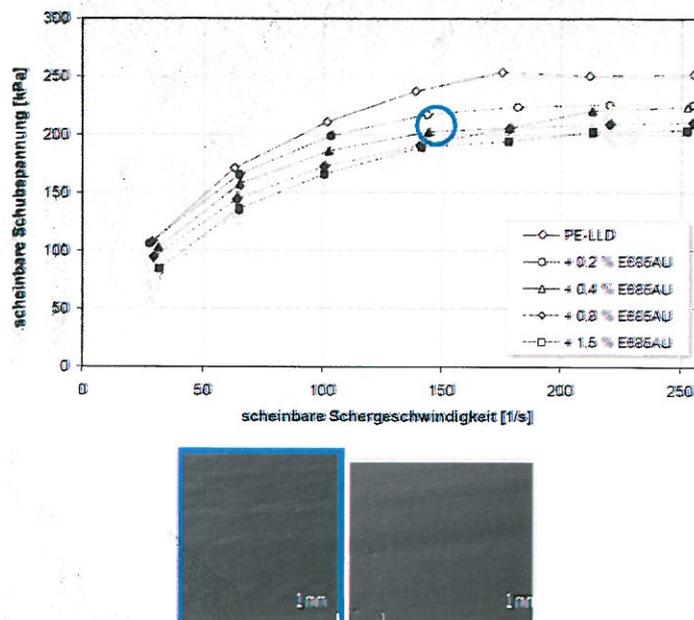


Abbildung 4 - Unterdrückung des Sharkskin-Effekts durch Zugabe geringer Mengen thermoplastischem Elastomer.

Durch eine rheologische Charakterisierung ergibt sich, dass die Viskosität der Elastomere von gleicher Größenordnung ist, wie die des Polyethylens. Durch eine Analyse mittels Gelpermeationschromatographie wurde deutlich, dass das molekulare Gewicht der Elastomere etwa bei 10^6 g/mol und damit um eine Zehnerpotenz größer ist im Vergleich zu Polyethylen. Über die Liebermann-Storch-Morawski-Reaktion, die durch einen Farbumschlag den Nachweis von Polyurethan erbringt, konnte an den produzierten Folien gezeigt werden, dass diese einen gewissen Anteil des neuartigen Verarbeitungshilfsmittels eines thermoplastischen Elastomers auf Polyurethanbasis (TPE-U) enthalten, siehe Abbildung 5. Ob sich das Elastomer in einer äußeren Schicht anlagert oder auch im Inneren der Folie vorliegt, kann dabei jedoch nicht ermittelt werden.

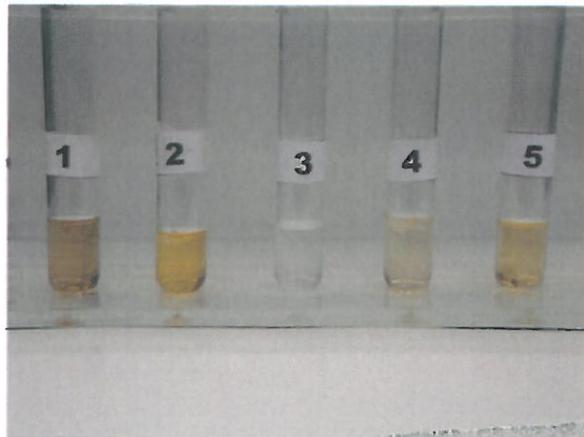
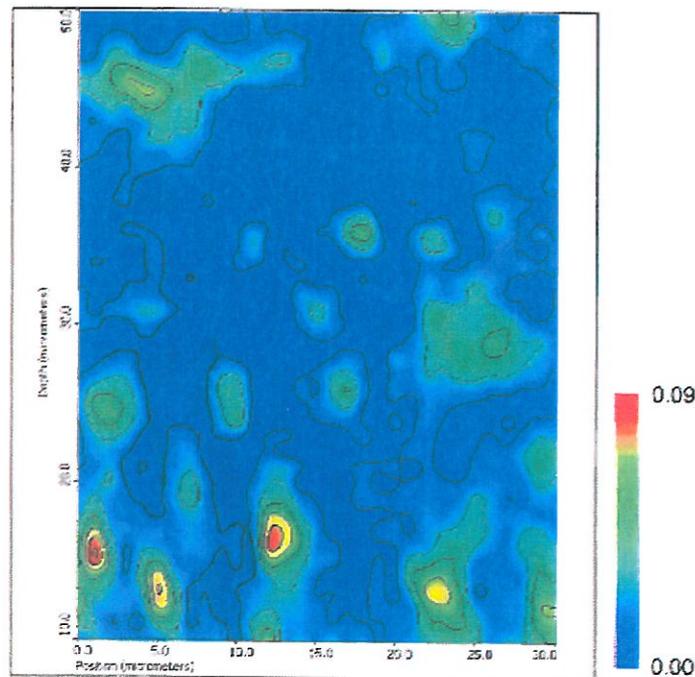


Abbildung 5 - Liebermann-Storch-Morawski-Reaktion;
1: TPE-U #1, 2: Folie mit TPE-U #1, 3: PE, 4: Folie mit TPE-U #1 (Wiederholungsprobe), TPE-U #2

Mit Hilfe der konfokalen Raman-Spektroskopie ist es möglich, dünne Folien auf ihre Zusammensetzung hin zu untersuchen. Aufgrund der Auflösung von $0,1\mu\text{m}$ lassen sich mit dieser Analysemethode in Anwendung eines Area-Mapping oder Tiefen-Profilierung sehr genaue Aussagen treffen. In der Abbildung 6 ist das Ergebnis einer entsprechenden Analyse gezeigt. Dabei wird deutlich, dass, wie in Abbildung 2 angenommen, aufgrund der Nichtmischbarkeit von Polymermatrix und Verarbeitungshilfsmittel, Domänen in der Folie existieren, in denen das PPA vorliegt. Da allgemein die Verarbeitungshilfsmittel nur in sehr geringen Mengen zugegeben werden, spielen diese Domänen z. B. für die Festigkeit der Folie keine Rolle. Dies konnte anhand von Zugversuchen auch nachgewiesen werden.



• PeakHeightRatio: 1616 / 1440 cm^{-1}

Abbildung 6 – Tiefen-Profilierung einer Folienprobe aus PE + TPE-U. Die Verteilung des TPE-U konnte anhand einer charakteristischen Bande des Spektrums ermittelt werden. Es sind deutlich einzelne Dömnänen zu erkennen. Höhere Werte auf der Ordinate entsprechen einer tieferen Schicht in der Folie.

Aus den gesammelten Ergebnissen lassen sich wesentliche Schlüsse ziehen. Die bisher vertretene Meinung, dass nur Verarbeitungshilfsmittel mit Fluorpolymeren die notwendigen Eigenschaften besitzen, um den Sharkskin-Effekt zu unterdrücken, konnte eindeutig widerlegt werden. Es eignen sich eine Reihe anderer Stoffe ebenfalls als entsprechendes PPA. Den thermoplastischen Elastomeren kommt dabei eine besondere Bedeutung zu, da diese bereits als Werkstoff am Markt etabliert sind und im Vergleich eine höhere ökologische Verträglichkeit bei gleichzeitig geringeren Kosten aufweisen. Das Verständnis über den Mechanismus der Bildung des Sharkskin und seiner Unterdrückung konnte auf der Grundlage der etablierten Theorie gestärkt werden. Im Rahmen weiterer Untersuchungen wird noch analysiert werden, inwieweit sich verschiedene thermoplastische Elastomere in ihrer Effektivität zur Unterdrückung des Sharkskin-Effekts unterscheiden.