

eingereicht/handed in: 10.06.2020
angenommen/accepted: 25.08.2020

Dipl.-Ing. Daniel Methe, Prof. Dr.-Ing. Michael Gehde
Institut für Fördertechnik und Kunststoffe, Professur Kunststoffe
Technische Universität Chemnitz

Analyse des Fließhärtungsverhaltens von chemisch schäumbaren Phenol-Formmassen im Extrusionsprozess

Im Gegensatz zur Plastifizierung beim Spritzguss wird bei der Verarbeitung mit einem Doppelschneckenextruder duroplastische Formmasse durch höhere Scherung über die Vernetzungsstarttemperatur erhitzt. Neben der Schneckendrehzahl besitzt die Schneckenkonfiguration einen entscheidenden Einfluss auf die scherinduzierte Energie und das Massetemperaturprofil entlang des Extruders. Ziel dieser Untersuchung ist es, eine Analysemethodik zu entwickeln, die es ermöglicht, den Einfluss unterschiedlicher Prozesspunkte auf das Fließhärtungsverhalten vergleichend zu untersuchen und die mögliche Auswirkung auf spätere Eigenschaften der geschäumten Halbzeuge zu diskutieren.

Analysis of the flow-curing behavior of chemically foamable phenolic molding compounds in the extrusion process

Contrary to the plastification in injection molding processes, thermoset molding compounds could be more heated in a twin screw extruder due to its stronger shearing effect which leads to the rise of the melting temperature above the initial curing temperature. Besides the screw speed, the screw configuration has an extensive impact on the shear-induced energy input and on the melt temperature profile along the extruder. The aim of this research is the development of an analytical method to investigate the influence of different processing conditions on the flow-curing behavior. Furthermore, possible implications to the resulting properties of the foamed semi-finished parts are discussed.

Analyse des Fließhärtungsverhaltens von chemisch schäumbaren Phenol-Formmassen im Extrusionsprozess

D. Methe, M. Gehde

1 EINLEITUNG

Die Extrusion von Phenol-Formmassen zu geschäumten Halbzeugen ist derzeit nicht Stand der Technik. Daher ist ein industrieller Einsatz des Herstellungsverfahrens noch nicht vorhanden. Potentielle Anwendungsgebiete befinden sich momentan vor allem im Baugewerbe. Besonders zur Verringerung von Wärmebrücken werden lastabtragende Hartschäume mit guten Isoliereigenschaften benötigt. Solche Isolierlösungen könnten zur Befestigung von technischen Anlagen auf Flachdächern genutzt werden, um Energieverlust durch Wärmebrücken zu verhindern. Andere mögliche Anwendungen umfassen, aufgrund der exzellenten Brandeigenschaften von Phenolen (z. B. selbstlöschend, geringe Rauchgasdichte und Formstabilität im Brandfall), Brandsperren im Bau. Allerdings sind auch Anwendungen im Transportsektor denkbar, wo Leichtbau und Bauteilsteifigkeit in Form eines Hartschaums vereint werden sollen. Um einen Beitrag zur Verfahrensentwicklung zu leisten, ist es notwendig, den Einfluss des Extrusionsprozesses auf den Vernetzungsgrad bei der Verarbeitung zu untersuchen. Der Formmassenzustand bei Extruderaustritt ist essentiell für die Schaumstrukturbildung bei der nachgelagerten Aushärtung auf einer Aushärtungsstrecke. Erste Informationen über den Energieeintrag in die Formmasse können aus der Prozessüberwachung gewonnen werden. Allerdings ist die nutzbare Sensorik im Schneckenbereich sehr eingeschränkt. Der wichtigste Prozesskennwert ist das Drehmoment, das der Extruder aufbringen muss, um das Material zu fördern, zu plastifizieren und aus dem Extruder auszutragen. Weitere Sensorik, wie zum Beispiel Druck- und Temperatursensorik, gibt nur eingeschränkt Informationen über den Formmassenzustand im Schneckenbereich. Die Sensoren können in Einsätzen mit zurückgezogenem Zwickel montiert werden, was allerdings die Wahrscheinlichkeit von Totstellen steigert und für härtende Polymere vermieden werden sollte. Dazu muss berücksichtigt werden, dass die Sensorposition nur in vollgefüllten Schneckenbereichen sinnvoll ist, um überhaupt Massedrucke zu detektieren oder Kontakt zwischen Temperatursensor und Schmelze zu gewährleisten, wobei Temperatursensoren meist nur flach ausgeführt werden können [1]. Eine realitätsnahe Schmelzetemperaturbestimmung ist aufgrund der Wärmeleitung aus dem Gehäuse in den Temperatursensor nicht möglich [1,2]. Druck- und Temperatursensorik findet typischerweise Anwendung im Extrusionswerkzeug, in dem die Schneckenrotation nicht mit der Messaufzeichnung interferieren kann und Temperatureinstechsensoren verwendet werden können. Da es sich im Werkzeug nur um eine

Punktmessung handelt, kann der Temperatur-Zeit-Verlauf, den die Formmasse im Extruder erfährt, nicht ermittelt werden. Der Temperatur-Zeit-Verlauf ist stark von mehreren Parametern wie Schneckenkonfiguration, Schneckendrehzahl und Massedurchsatz abhängig, und es gibt praktisch keine isothermen Temperaturverläufe. Modelle wie das Arrhenius-Modell [3] oder das Avrami-Modell [4], welche die Reaktionskinetik beschreiben können, setzen isotherme Bedingungen voraus. Andere Modelle verwenden konstante Heizraten wie das Ozawa-Modell [4]. Daher ist eine Vorhersage der Reaktionskinetik im Prozess mittels dieser Modelle derzeit nicht sinnvoll.

Die hier vorgestellte Analysenmethodik soll ein empirischer Ansatz sein, die es ermöglicht, den Vernetzungsgrad bei Austritt aus dem Extruder zu bestimmen, und die zusätzlich eine zeitliche Projektion des Vernetzungsgrads geben soll. Weiterhin kann die Methodik einen direkten Vergleich unterschiedlicher Prozessparameter ermöglichen, hier zwischen unterschiedlichen Schneckenkonfigurationen und Schneckendrehzahlen. Hierfür werden der Reaktionsfortschritt und die Fließfähigkeit nach Austritt der Schmelze aus dem Extruder untersucht. Da es sich bei diesen Untersuchungen um eine Formmasse mit chemischem Treibmittel handelt, welches die Vernetzung der Phenol-Formmasse überlagert, ist eine klassische Auswertung der Reaktionsenthalpien mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) sowie temperaturmodulierter Dynamischer Differenzkalorimetrie (TMDSC) nicht möglich. Allerdings bietet die TMDSC die Möglichkeit, Effekte wie die Glasübergangstemperatur von chemischen und physikalischen Effekten (Aushärtung, Treibmittelzerfall, Relaxation und Kaltkristallisation) zu trennen [5-8]. Die Glasübergangstemperatur ist direkt gekoppelt mit dem Aushärtungsgrad und kann mittels DiBenedetto-Gleichung beschrieben werden [9]. Die Fließfähigkeit kann dagegen mit einem Messkneter ermittelt werden. Um den Einfluss der Prozessparameter auf Halbzeugeigenschaften zu untersuchen, wurden anschließend Prüfkörper hergestellt und mechanisch geprüft.

2 EXPERIMENTELLES

2.1 Material, Verarbeitung und Probenpräparation

Für die Versuche wurde die neuentwickelte Formmasse FoamSet 18135 der Hexion GmbH verwendet. Diese basiert auf einem Novolak-Hexamethylentetramin-System und ist mit einem endothermen Treibmittel ausgestattet. Das Härungsverhalten und der Treibmittelzerfall sind so aufeinander abgestimmt, dass ein Großteil der Vernetzungsreaktion mit dem Treibmittelzerfall parallel abläuft. Die Formmasse ist zum Erreichen gewünschter mechanischer Eigenschaften (Steifigkeit und Festigkeit) mit Kurzglasfasern verstärkt. Bild 1 zeigt die DSC-Kurven der Formmassen mit Treibmittel (FoamSet 18135) und ohne Treibmittel (LPF2118). Es ist zu erkennen, dass der Treibmittelzerfall mit der Vernetzung der Formmasse beginnt. Allerdings ist der endotherme Treib-

mittelzerfall bei höheren Temperaturen deutlich ausgeprägter, was bei der Verarbeitung beachtet werden muss.

Für die Verarbeitung der Formmasse wurde ein gleichläufiger Doppelschneckenextruder (TSE) ZE 25 x 32D der KraussMaffei Extrusion GmbH verwendet. Der Extruder wurde volumetrisch fremddosiert. Die Verwendung eines Doppelschneckenextruders bietet im Vergleich zum Einschneckenextruder eine Reihe von Vorteilen. Zum einen kann eine Mehrzahl an Schneckenkonfigurationen frei gewählt und schnell getauscht werden, was für die Prozessentwicklung die nötige Designfreiheit und Untersuchungsmöglichkeiten bietet.

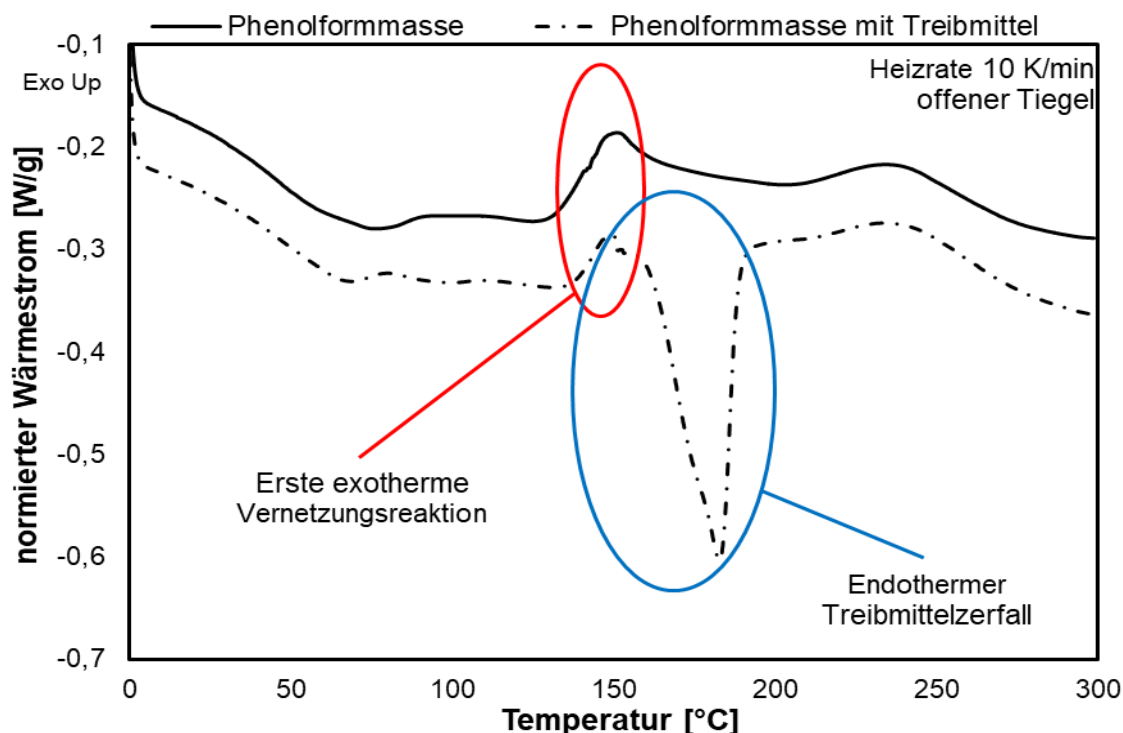


Bild 1: Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) der Phenol-Formmasse mit (FoamSet 18135) und ohne (LPF 2118) Treibmittel

Ein weiterer Vorteil ist die Selbstreinigung der Schnecken bei Verwendung von Erdmenger-Profilen [2,10]. Somit können sich keine Ablagerungen auf dem Schneckenrund bilden, die bei duroplastischen Formmassen vernetzen könnten. Der wichtigste Punkt ist allerdings die Trennung der Abhängigkeit des Durchsatzes von der Schneckendrehzahl. Somit können bei gleichem Durchsatz mit unterschiedlichen Schneckendrehzahlen unterschiedliche Scherraten erzeugt werden, ohne die Verweilzeitverteilung deutlich zu verändern, wie es bei einem vollgefüllten Einschneckenextruder der Fall wäre. Mit dem gewählten Versuchsaufbau können somit Temperatur und Verweilzeit zum Großteil separat gesteuert werden. Für die durchgeführten Untersuchungen wurde der Masseedurchsatz konstant über die Fremddosierung auf 10 kg/h eingestellt. Die untersuchten Schneckenkonfigurationen sind in Bild 2 dargestellt. Bei der Wahl der Schneckenkonfigurationen wurden die Anzahl der Knetelemente und deren

Position variiert. Zusätzlich wurde die Schneckendrehzahl zwischen 100, 150 und 200 U/min variiert. Für die Extrusion von schäumenden Phenol-Formmassen wurde ein neues Extrusionswerkzeug zusammen mit der Krauss-Maffei Extrusion GmbH entwickelt, welches verbesserte Prozessstabilität gewährleistet, Bild 3. Im Unterschied zu Thermoplastextrusionswerkzeugen ist das neue Werkzeug mit einer Flüssigtemperierung ausgestattet, die es ermöglicht, das Werkzeug deutlich genauer zu temperieren.

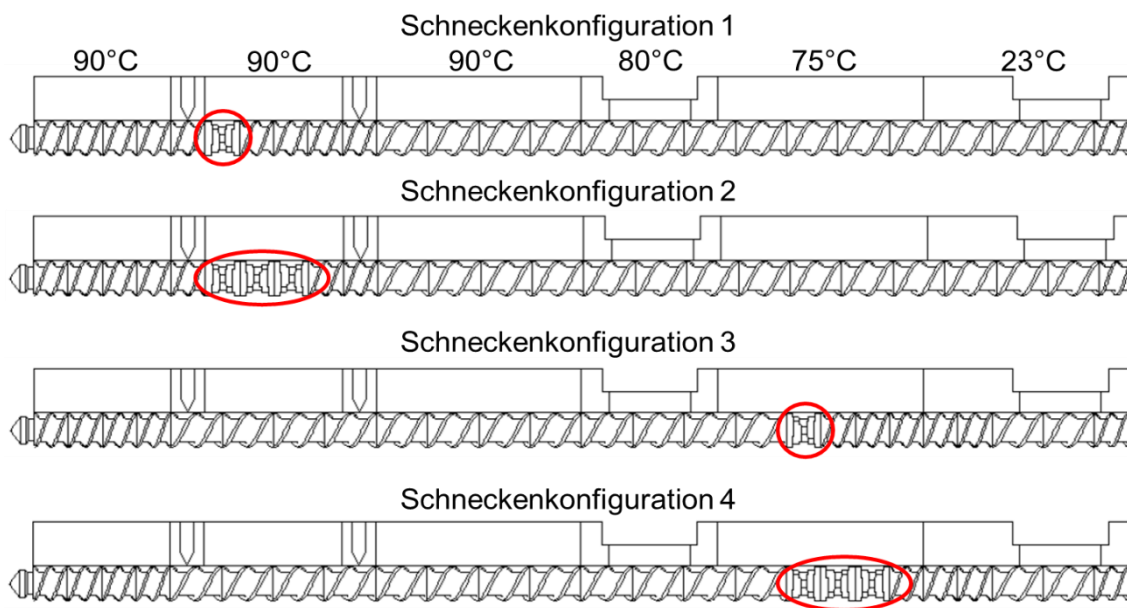


Bild 2: Untersuchte Schneckenkonfigurationen (roter Kreis: Kneteelemente)

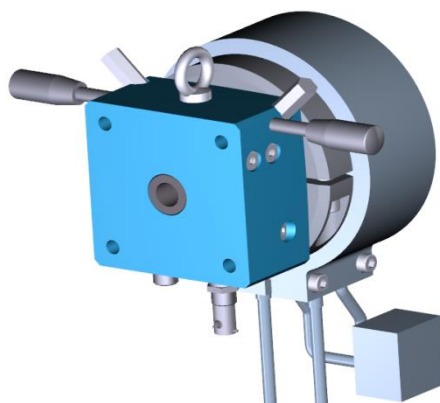


Bild 3: CAD-Darstellung des neu entwickelten Extrusionswerkzeugs mit austauschbaren Einsätzen

Der Schmelzkanal besteht aus einem tauschbaren Buchsensystem. Dadurch können der Schmelzkanalquerschnitt und die –kontur schnell und kosteneffizient gewechselt werden. Das Werkzeug ermöglicht die Montage von zwei Sensoren (Druck- und Temperatursensor). Die gewählte Werkzeugtemperatur betrug für die Versuche 90°C.

Für die durchgeführten Untersuchungen wurde ein Schmelzestrang freischäumend aus dem Werkzeug auf ein Abziehband extrudiert, welches konstant mit einer Geschwindigkeit von 65 mm/min abgezogen wurde. Es wurde keine zusätzliche Wärme in den Schmelzestrang eingetragen. Bei Erreichen der gewünschten Abkühlzeiten wurde der Schmelzestrang abgetrennt und in flüssigen Stickstoff eingetaucht, um den Vernetzungszustand einzufrieren. Danach wurden die Schmelzestränge bei definierten Abkühlzeiten aufgetrennt, um Proben für die Charakterisierung zu präparieren, dargestellt in Bild 4. Zur Ermittlung des Reaktionsfortschritts wurden Untersuchungen mittels TMDSC unter Verwendung der DSC Q2000 von TA Instruments durchgeführt. Dabei wurden Proben aus dem Kern-, Mittel- und Randbereich entnommen und eine Doppelbestimmung durchgeführt. Nach der DSC-Präparation wurden die abgetrennten Schmelzestränge einzeln granuliert und die Fließfähigkeit mit dem Messkometer Plasti-Corder von Brabender ermittelt. Da pro Messung 25 g Probenmaterial benötigt wurden, ist keine Präparation einzelner Bereiche wie bei der TMDSC möglich. Eine Messung gibt das mittlere Fließverhalten des gesamten Querschnitts wieder. Hierbei wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

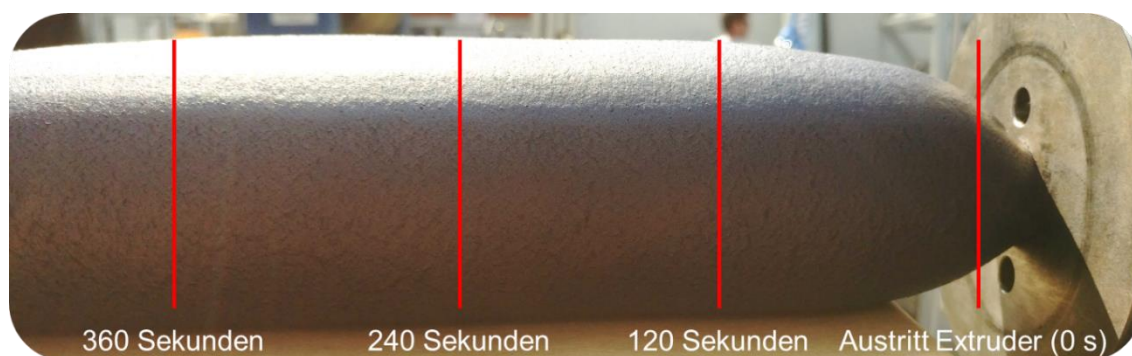


Bild 4: Entnahmepositionen der Proben bei einer definierten Abkühlzeit aus extrudierten teilgeschäumten Schmelzestrang

2.2 Probekörperherstellung und -prüfung

Durch die Steuerung des Vernetzungsgrads der Formmasse im Extrusionsprozess kann neben einer verbesserten Aushärtung im Halbzeugkern auch die Schaumstruktur gezielt verändert werden. Dazu wurden auszugswise mechanische Untersuchungen an geschäumten Platten durchgeführt, die aus extrudierten Schmelzesträngen bei Verwendung von Schneckenkonfiguration 1 mit unterschiedlichen Schneckendrehzahlen hergestellt wurden. Hierbei ist hervorzuheben, dass es sich um einen teilkontinuierlichen Prozess handelt. Während die Extrusion des Schmelzestrangs kontinuierlich stattfindet, wird der Schmelzestrang periodisch abgetrennt und in eine Kalibrierpresse eingelegt, restgeschäumt und ausgehärtet. Das Verfahren bietet einen einfachen Versuchsaufbau und gleichzeitig die Möglichkeit, unterschiedliche Abkühlzeiten bis zum Einlegen in die Kalibrierpresse zu realisieren. Eine erste Bewertung des Einflusses der Extrusionsparameter auf zukünftige Halbzeugeigenschaften kann mit der

Verfahrensvariante erfolgen. Bild 5 zeigt den Verfahrensablauf zur Herstellung der geschäumten Probekörper. Die gewählten Prozessparameter sind in Tabelle 1 dargestellt und basieren auf Vorversuchsreihen. Aus den hergestellten Platten wurden Probekörper mit den Abmaßen 25 x 25 x 25 mm präpariert. Anschließend wurden die Probekörper mittels gestuften Temperprogramms (Starttemperatur 120°C; 15 minütiges Halten auf Temperaturstufe; Aufheizen um 5 K; Wiederholen bis 160°C) nachbehandelt, um vergleichbare Aushärtegrade in allen Probekörpern zu gewährleisten, siehe Bild 6.

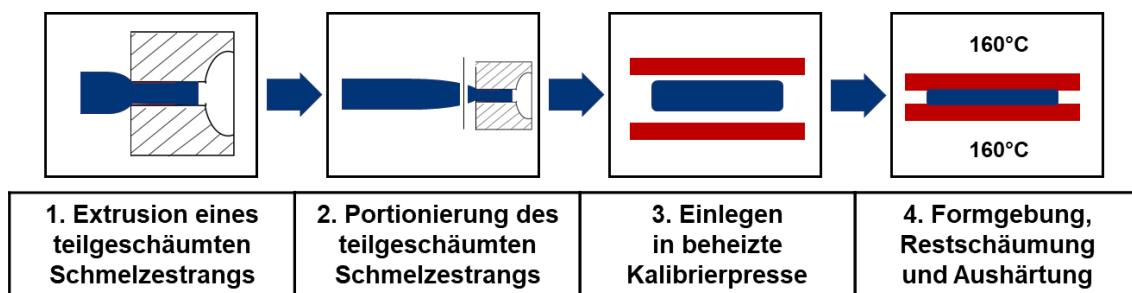


Bild 5: Verfahrensablauf zur Herstellung von geschäumten Probekörpern im teilkontinuierlichen Extrusionsverfahren

Extruder				Einheit
Materialdurchsatz	10			kg/h
Schneckendrehzahl	100	150	200	rpm
Abzug				
Abzugsgeschwindigkeit		65		mm/min
Abkühlzeitzeit an der Probenentnahmeposition bis Einlegen in Kalibrierpresse		360		s
Kalibrierpresse				
Pressenabstand		25		mm
Pressentemperatur		160		°C
Aushärtezeit		450		s

Tabelle 1: Gewählte Prozessparameter

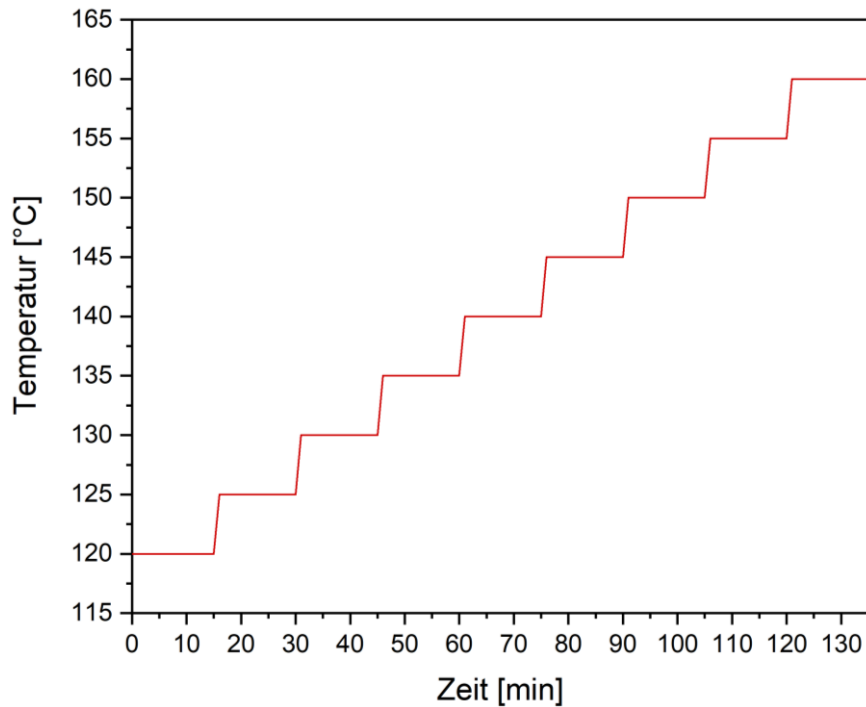


Bild 6: Nachgeschaltetes Temperprogramm der Probekörper

Danach wurde die Dichte und Druckfestigkeit der Probekörper in Dicken- sowie in Breitenrichtung ermittelt. Dabei betrug im Druckversuch die Vorspannkraft 250 Pa und die Prüfgeschwindigkeit 2,5 mm/min. Die Probekörper wurden bis zum Versagen geprüft und die Druckfestigkeit bestimmt.

2.3 Analysenmethodik

Temperaturmodulierte Dynamische Differenzkalorimetrie (TMDSC)

Bei der TMDSC handelt es sich um eine Modifikation der Standard-DSC. Wie der Name sagt, wird die Temperatur moduliert, was quasi-isotherm oder überlagert mit einer konstanten Heizrate stattfinden kann. Bei dem modulierten Signal kommen periodische sägezahn-, mäander-, stufen- oder sinusförmige Signale mit freiwählbaren Frequenzen zur Anwendung [5,11-14]. Bei diesen Untersuchungen wurde ausschließlich eine sinusförmige Temperaturmodulierung verwendet. Der Vorteil der TMDSC liegt darin, hohe Empfindlichkeit durch lokal höhere Heizraten mit der hohen Auflösung durch geringere globale Heizraten zu vereinen. Allerdings ist der entscheidende Vorteil die Auftrennung der sogenannten „reversing“ und „nonreversing“ Signale [5,15-18], welche nicht mit Reversibilität und Irreversibilität zu verwechseln sind. Beim „reversing“ Signal handelt es sich um heizratenabhängige Effekte wie die Glasübergangstemperatur. Effekte die zwar reversibel sind, wie eine Kaltkristallisation oder eine Relaxation, sind keine „reversing“ Effekte, da sie zum Zeitpunkt der Messung nur einmal auftreten und nur durch spezifisches Temperaturprogramm (komplettes Auf-

schmelzen und Abschrecken) wieder erzeugt werden können. Daher gehören sie wie exo- und endotherme chemische Reaktionen zu den „nonreversing“ Effekten. Folgende Gleichung gibt den Wärmestrom einer Probe gemessen mit der Standard-DSC an:

$$\frac{dQ}{dt} = c_p * \beta + \Phi_{\text{kinetic}}(T, t) \quad (1)$$

Wobei dQ/dt den Wärmestrom der Probe, c_p die Wärmekapazität, β die Heizrate und Φ_{kinetic} die erzeugte Reaktionswärme abbildet. Beim Durchlaufen des Glasübergangs verändert sich die Wärmekapazität c_p von Polymeren [19], was bei der DSC als typische Stufe im Wärmestrom erkennbar ist. Bei Überlagerung mit anderen Effekten ist eine Auswertung des Glasübergangs oftmals nicht möglich. Durch eine sinusförmige Temperaturmodulierung wird Gleichung 1 zu

$$\frac{dQ}{dt} = c_p * (\beta + T_A \omega \cos(\omega t)) + \Phi_{\text{kinetic}}(T, t) \quad (2)$$

erweitert. Dadurch kommen mit der Temperaturamplitude T_A und der Kreisfrequenz ω zwei Messparameter bei der TMDSC dazu. Die TMDSC kann je nach Wahl der Messparameter in den Modi quasi-isotherm, heat-only, heat-iso und heat-cool betrieben werden [5]. Für die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse wurde der heat-iso Modus gewählt, für den

$$\beta = T_A \omega \quad (3)$$

gilt. Daraus folgt, dass die minimale Heizrate 0 ist und die maximale Heizrate bei

$\beta + T_A \omega$ liegt. Wenn sich nun bei Erreichen des Glasübergangsbereichs die Wärmekapazität verändert, hat das unterschiedlichen Einfluss auf den Wärmestrom der Probe bei minimaler und maximaler Heizrate. Während die Änderung der Wärmekapazität bei einer Heizrate von 0 keinen Einfluss hat, ist der Einfluss der Wärmekapazitätsänderung bei maximaler Heizrate am größten. Als Folge entsteht ein Amplitudensprung im Wärmestromsignal, der mittels Fouriertransformation zum „reversing“ Signal umgewandelt und der Glasübergang ausgewertet werden kann. Aus dem gleitenden Mittelwert des Gesamtwärmestroms ergibt sich der Wärmestrom, den die DSC ohne Temperaturmodulation ermitteln würde. Durch Abzug des „reversing“ Signals vom gemittelten Wärmestrom erhält man das „nonreversing“ Signal. Bild 7 zeigt den modulierten Wärmestrom sowie den „reversing“ und „nonreversing“ Anteil anhand eines unvollständig ausgehärteten Bauteils. Die Auswertung der Glasübergangstemperaturen erfolgte mit Hilfe der Mittenpunkttemperatur-Methode.

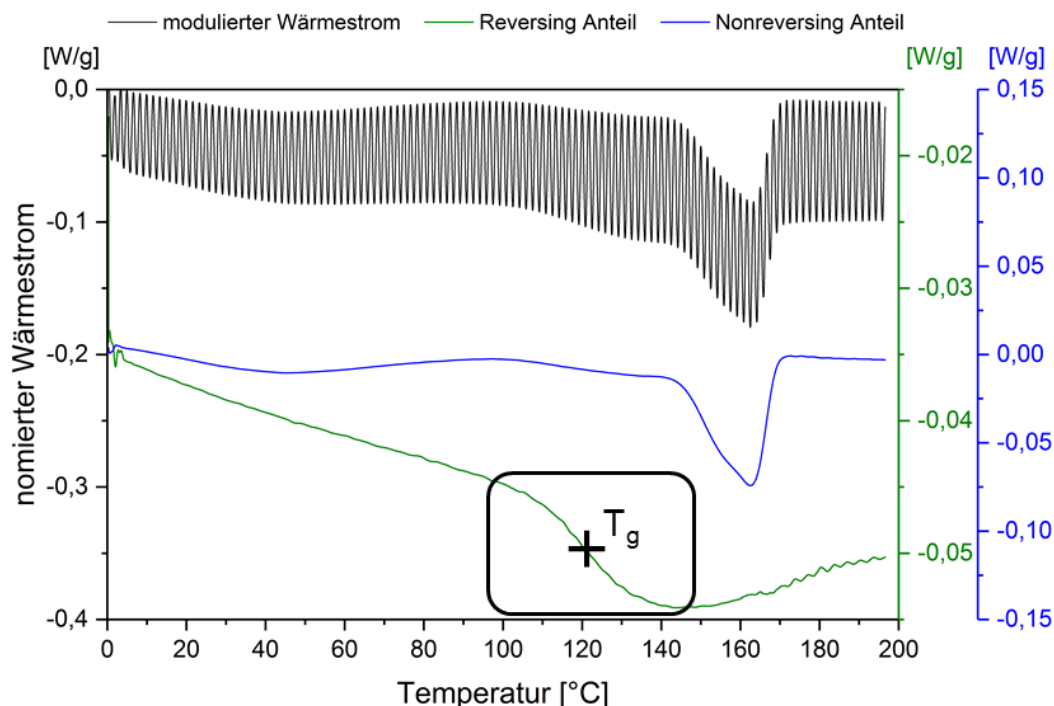


Bild 7: Modulierter Wärmestrom (oben), „nonreversing“ Anteil (Mitte) und „reversing“ Anteil (unten) aus dem Kern eines nicht komplett ausgehärteten Bauteils

Der Glasübergang ist ein Phasenwechsel der zweiten Ordnung, der auf der sprunghaften Zunahme der Wärmekapazität beruht [19]. Die Kettenbeweglichkeit von vernetzenden Polymeren ist ein wichtiger Einflussfaktor dafür, ab welcher Temperatur ein Stoff einen Phasenwechsel vom glasartigen zu einem flüssigen oder gummiartigen Zustand erfährt [20-27]. Beim Vernetzen von Polymeren ändern sich die Molmassen und somit auch die Beweglichkeit der Moleküle. Daraus lässt sich schließen, dass mit steigender Vernetzungsdichte die Beweglichkeit sinkt und der Glasübergang zu höheren Temperaturen verschoben wird [28]. DiBenedetto [9] konnte mittels Theorem der übereinstimmenden Zustände den Zusammenhang zwischen Vernetzungsgrad und Glasübergangstemperatur herleiten. Die DiBenedetto-Gleichung beschreibt den Zusammenhang wie folgt:

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda x}{1 - (1 - \lambda)x} \quad (4)$$

Wobei T_{g0} den Glasübergang im unvernetzten Zustand, $T_{g\infty}$ den Glasübergang bei vollständiger Vernetzung darstellt. λ ist ein materialspezifischer Parameter, T_g und x beschreiben die zueinander gehörigen Glasübergangstemperaturen und Vernetzungsgrade. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen beschränken sich auf den Vergleich der Glasübergangstemperaturen, da diese direkt aus der TMDSC gewonnen werden können.

Messkneteter

Der Messkneteter dient dazu, das Fließhärungsverhalten von aushärtenden Formmassen zu analysieren. Hierzu wird eine Drehmomentüberwachung eingesetzt, die Rückschlüsse auf das Fließverhalten zulässt. Das benötigte Drehmoment ist proportional zur Viskosität des Materials. Das Fließverhalten wiederum ist von mehreren Faktoren wie Füllstoffart, Füllstoffgrad, Harzart, Fließhilfen, Vorvernetzungsgrad und Reaktivität/Vernetzungsfortschritt abhängig [29-31]. Für die Auswertung des Fließhärungsverhaltens stehen unterschiedliche charakteristische Merkmale zur Verfügung. Darunter fallen Einfüllmaximum, Drehmomentminimum, -maximum und Verweilzeit. Zu den Merkmalen werden Drehmoment, Zeiten und Kammertemperatur aufgezeichnet. Die Untersuchungen wurden bei isotherm temperierter Messkammer durchgeführt. Allerdings wird dadurch keine isotherme Materialtemperatur während der Prüfung gewährleistet. Durch das Einfüllen des zunächst kalten Materials sinkt die gemessene Kammertemperatur, sie steigt jedoch durch die eingebrachte mechanische Energie und die exotherme Reaktionsenergie wieder über die eingestellte Kammertemperatur an. Besonders die gewählte Prüfdrehzahl hat Einfluss auf die Temperaturentwicklung im Material. Um ein schnelles Übersteigen der gewählten Kammertemperatur zu vermeiden, wurde eine Drehzahl von 15 U/min gewählt. Die Kammertemperatur betrug 130°C. Zur Auswertung wurde das minimale Drehmoment herangezogen, welches die Grundfließfähigkeit einer Formmasse wiedergibt. Wird bei einer Formmasse durch vorherige Energiezuführung, beispielsweise durch die Extrusion, eine teilweise Vernetzung induziert, muss dies auch zu einer Erhöhung im minimalen Drehmoment führen. Bild 8 zeigt exemplarisch das Drehmomentverlauf der Formmasse vor der Extrusion und nach der Extrusion.

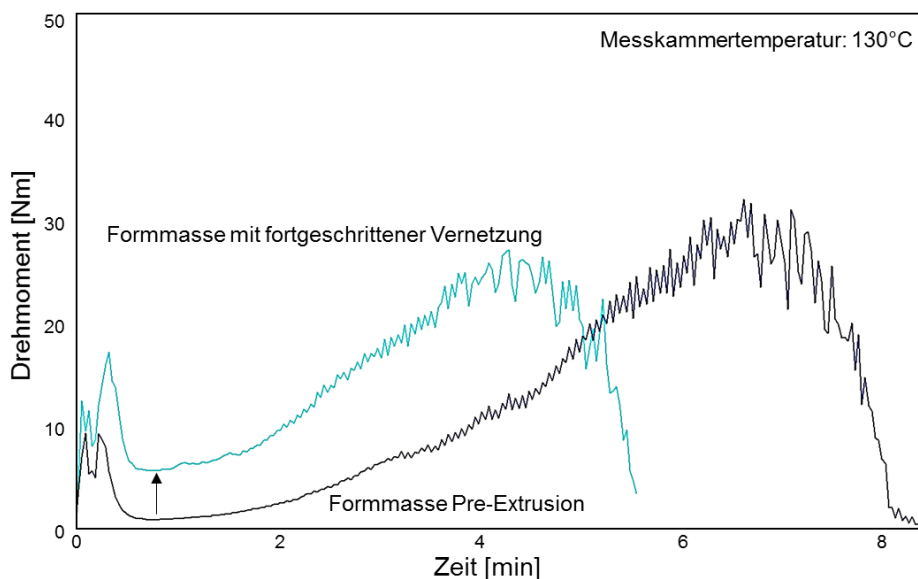


Bild 8: Drehmomentvergleich von der Formmasse FoamSet 18135 vor und nach der Extrusion

3 ERGEBNISSE

3.1 Prozessüberwachung

Durch das aufgenommene Drehmoment des Extruders kann der spezifische mechanische Energieeintrag mittels folgender Gleichung bestimmt werden [32]:

$$e = 2 * \frac{2 * \pi * n * M_D}{\dot{M}} \quad (5)$$

M_D ist das gemessene Drehmoment an einer Schnecke, n die Drehzahl und \dot{M} der Massedurchsatz. Bild 9 zeigt die spezifischen mechanischen Energieeinträge der unterschiedlichen Schneckenkonfigurationen bei variierender Schneckendrehzahl. Zunächst ist zu erkennen, dass die Position der Knetelemente einen deutlichen Einfluss auf den spezifischen mechanischen Energieeintrag hat. Schneckenkonfiguration 1 und 2 besitzen ähnliche niedrige mechanische Energieeinträge. Schneckenkonfiguration 3 und 4 besitzen dagegen größere mechanische Energieeinträge, was darauf zurückzuführen ist, dass das Granulat im kälteren Zustand 5-6 D hinter dem Einzug durch die Knetzone plastifiziert wird. Schneckenkonfigurationen 1 und 2 sorgen für einen längeren Feststofftransport, bei dem ein höherer Energieeintrag durch Wärmeleitung in das Granulat erfolgt. Durch Einsatz von mehr Knetelementen (Konfigurationen 2 und 4) kam es zu geringen spezifischen mechanischen Energieeinträgen, obwohl Knetelemente höhere dispersive Scherwirkung besitzen als Förderelemente. Eine Erklärung dafür könnte darin liegen, dass im Extruder zwei Aufstauzonen existieren, einmal vor dem rückstauenden Knetelement und einmal vor dem Werkzeug. Der mechanische Energieeintrag findet hauptsächlich in den vollgefüllten Aufstauzonen statt. Hierbei hat die Viskosität einen entscheidenden Einfluss auf das Rückstauverhalten und darauf, wieviel Energie eingebracht werden kann. Die Viskosität der Formmasse sinkt deutlich im Verarbeitungsfenster mit steigender Massetemperatur, die durch steigende Drehzahlen verursacht wird. Dies kann durch das Absinken des benötigten Drehmoments bei steigender Drehzahl beobachtet werden. Das Drehmoment sinkt beispielsweise bei Konfiguration 1 um 76 %, wenn die Drehzahl von 100 auf 200 rpm erhöht wird. Wenn nun durch mehr Knetelemente das Material in der ersten Aufstauzone mehr geschert wird, dann sinkt die Viskosität im Bereich der darauffolgenden Aufstauzone, und ein geringerer Energieeintrag dort wäre die Folge. Weiterhin ist zu beobachten, dass Konfiguration 1 und 2 eine degressive Steigung aufweisen, was auf ein scherverdünnendes Verhalten ähnlich wie Thermoplaste hindeutet. Eine Erhöhung der benötigten Leistung, aufgrund von steigender Viskosität durch eine Vernetzungsreaktion im Extruder, ist bei steigender Drehzahl nicht zu beobachten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die erste Aufstauzone erst ca. 21D nach dem Einzug ist und somit die Verweilzeit des Materials im Extruder bei Temperatur über Vernetzungsstarttemperatur sehr gering ist. Letztlich ist nur ein direkter Vergleich zwischen Konfigurationen mit gleicher Position der ersten Aufstauzone möglich.

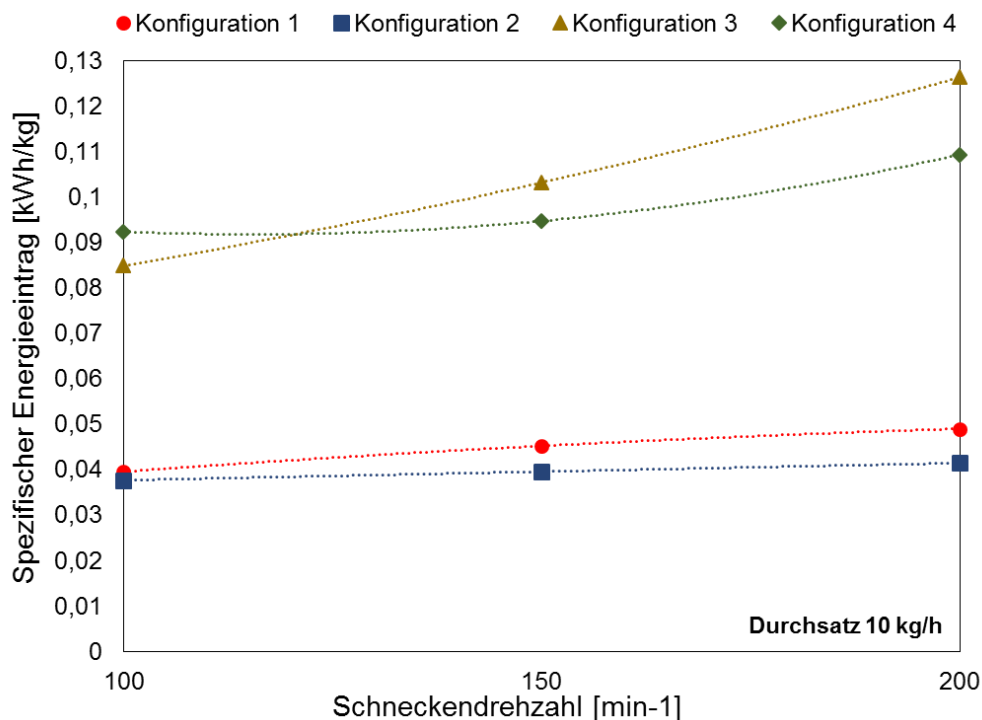


Bild 9: Spezifischer mechanischer Energieeintrag für unterschiedliche Schneckenkonfigurationen und Schneckendrehzahlen bei gleichbleibenden Massedurchsatz

3.2 Vernetzungsfortschritt nach Extruderaustritt

Mittels TMDSC kann der Reaktionsfortschritt ermittelt und ein direkter Vergleich zwischen Schneckenkonfigurationen und Prozesspunkten durchgeführt werden. Aufgrund der Übersichtlichkeit werden im Folgenden auszugsweise Ergebnisse dargestellt. Bild 10 zeigt die Glasübergangstemperaturen im Kern des Schmelzestrangs nach Austritt aus dem Extruder bei einer Schneckendrehzahl von 150 rpm. Zum Vergleich ist die Glasübergangstemperatur des Grundmaterials als gestrichelte Linie dargestellt. Zunächst ist zu sehen, dass bei diesem Prozesspunkt unabhängig von der Schneckenkonfiguration die Schmelzen direkt bei Austritt aus dem Extruder höhere Glasübergangstemperaturen aufweisen und somit die Vernetzung im Extruder begonnen hat. Mit längerer Abkühlzeit steigen auch die ermittelten Glasübergänge an, was auf eine Weiterreaktion im Schmelzestrangkern schließen lässt. Vergleicht man die Schneckenkonfigurationen miteinander, zeigt sich bei diesem Prozesspunkt, dass die Konfiguration 1 den meisten Reaktionsfortschritt verursacht. Bild 9 zeigt, dass die Konfigurationen 1 und 3 mit weniger Knetelementen mehr spezifische mechanische Energie eintragen, was zu höheren Schmelztemperaturen und somit zu höherem Vernetzungsfortschritt führt. Allerdings zeigt sich, dass Konfigurationen 3 und 4 mit einer vorgezogenen Aufstauzone geringeren Vernetzungsfortschritt hervorrufen, obwohl der spezifische mechanische Energieeintrag deutlich höher ist. Daher wird bei diesen Schneckenkonfigurationen mehr mechanische Energie benötigt,

um das Material aufzuschmelzen, ohne die Formmasse so stark anreagieren zu lassen wie bei Konfiguration 1.

Wird der Prozesspunkt geändert, in dem die Drehzahl erhöht wird, kann sich der Vernetzungsfortschritt, verursacht durch die jeweiligen Schneckenkonfigurationen, anders ausprägen, wie in Bild 11 dargestellt. Bei einer Schneckendrehzahl von 200 rpm zeigt der Schmelzestrangkern von Schneckenkonfiguration 3 den höchsten Vernetzungsfortschritt, wohingegen Schneckenkonfiguration 4 den geringsten Vernetzungsfortschritt verursacht. Bei direktem Vergleich der Prozesspunkte zeigt sich, dass die Schneckendrehzahl einen maßgeblichen Einfluss auf den Vernetzungsfortschritt hat. So kann je nach Schneckenkonfiguration die Glasübergangstemperatur im Schmelzestrangkern bei Erhöhung der Schneckendrehzahl von 150 auf 200 rpm nach einer Abkühlzeit von 360 s zwischen 5 und 12 K angehoben werden. Um den Einfluss der Schneckendrehzahl zu verdeutlichen, sind in Bild 12 die Schneckendrehzahlen bei Verwendung der Schneckenkonfiguration 1 dargestellt. So erhöht sich der Vernetzungsfortschritt im Schmelzestrangkern mit steigender Drehzahl zu allen Abkühlzeiten. Generell ist eine vom Extruder induzierte Vernetzung im Schmelzestrangkern vorteilhaft für die nachgeschaltete Aushärtung.

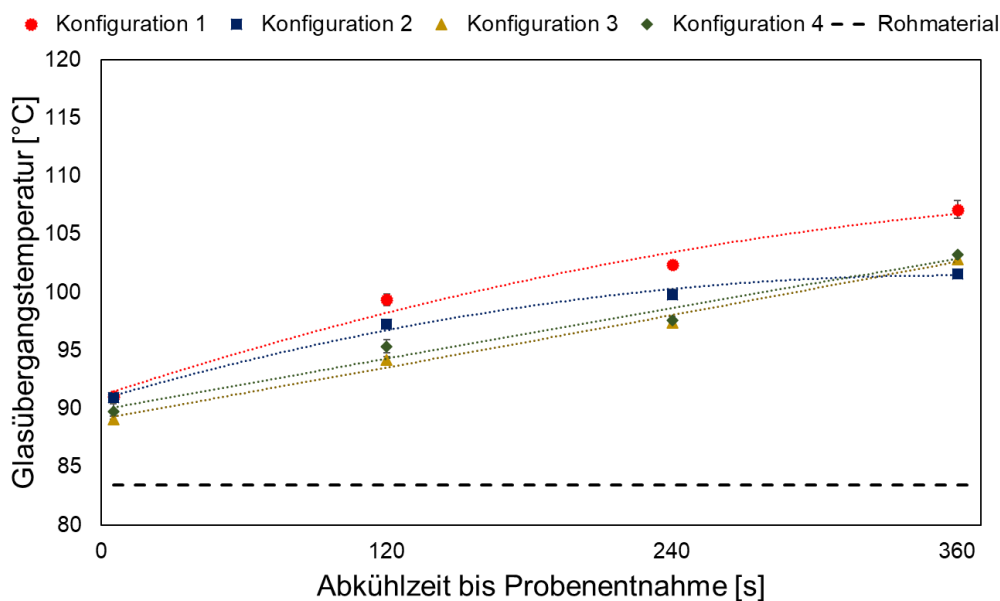


Bild 10: Glasübergangstemperaturen im Kern des Schmelzestrang nach Verlassen des Extruders bei unterschiedlichen Schneckenkonfigurationen mit einer Schneckendrehzahl von 150 rpm

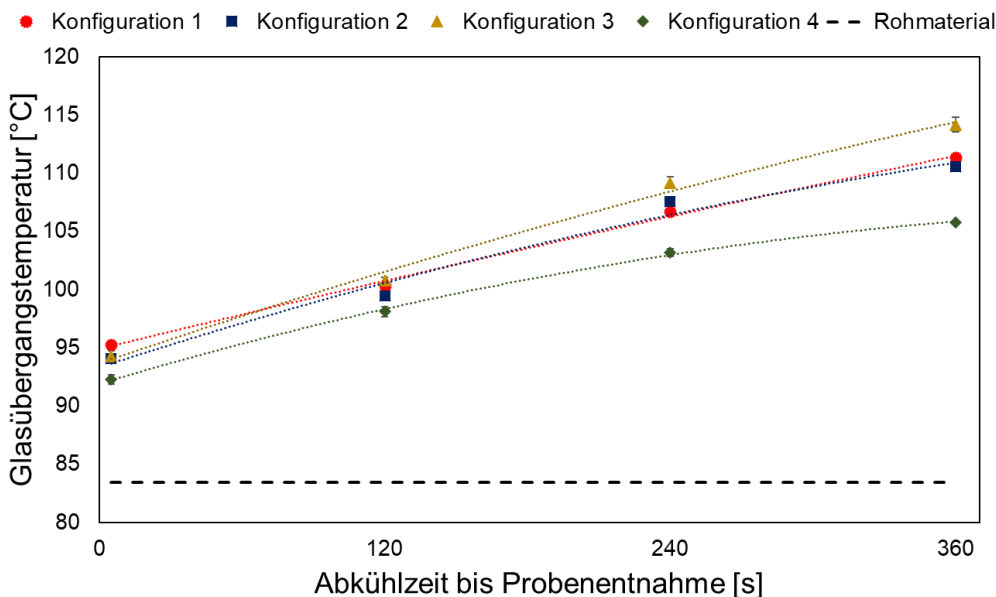


Bild 11: Glasübergangstemperaturen im Kern des Schmelzestrang nach Verlassen des Extruders bei unterschiedlichen Schneckenkonfigurationen mit einer Schneckendrehzahl von 200 rpm

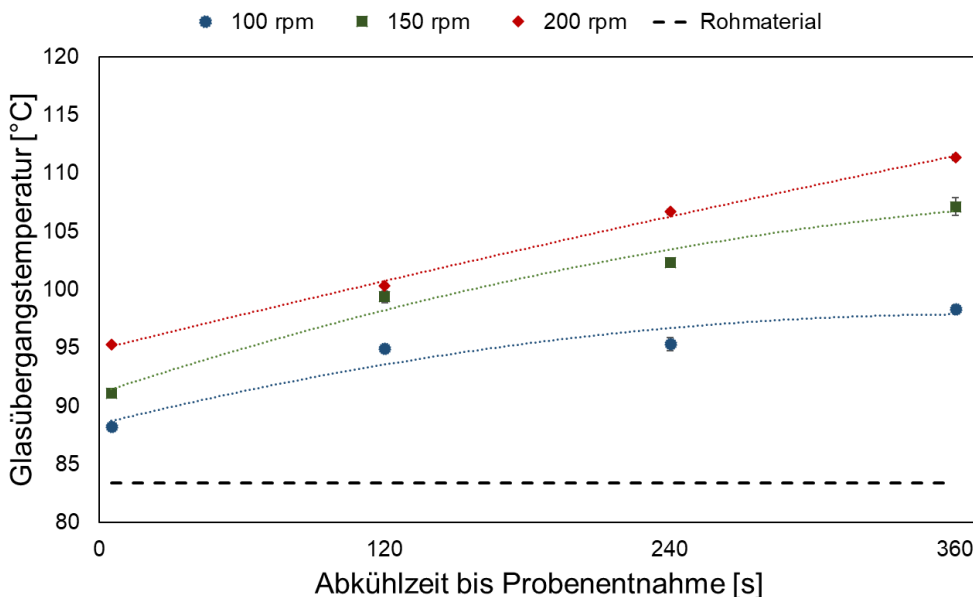


Bild 12: Glasübergangstemperaturen im Kern des Schmelzestrang nach Verlassen des Extruders bei unterschiedlichen Schneckendrehzahlen mit Schneckenkonfiguration 1

Durch die induzierte Vernetzung muss weniger Energie durch Wärmeleitung von außen in einen isolierenden Schaum transportiert werden, was zu kürzeren Aushärtestrecken und Energieersparnis führt oder im Umkehrschluss es ermöglicht, Halbzeuge größer dimensionieren zu können, ohne Gefahr zu laufen, dass die Halbzeuge am Prozessende nicht ausreichend ausgehärtet sind. Allerdings

stellt die durch den Extruder induzierte Vernetzung große Herausforderungen an den Extrusionsprozess und ist nicht beliebig steigerbar, ohne die Prozessstabilität zu gefährden. Die Limitierung liegt dabei hauptsächlich im Werkzeug. Das Material neigt mit steigender Masstemperatur und ungünstiger Fließkanalgeometrie dazu, sich an der Fließkanaloberfläche abzulagern, und über die Zeit baut sich die Ablagerung weiter auf, bis der Prozess zum Erliegen kommt. Um Ablagerungen zu verhindern, ist unter anderem eine genaue Temperierung des Werkzeugs notwendig, die für eine Verbesserung der Fließfähigkeit sorgt. Als Konsequenz wird allerdings die Randschicht des Schmelzestrangs heruntergekühlt. Daher ist ein Gradient des Vernetzungsgrads über den Querschnitt des Schmelzestrangs zu detektieren, der in Bild 13 dargestellt ist. Zusätzlich könnte sich durch den exothermen Charakter der Vernetzung die freigesetzte Wärme im Schmelzekern sammeln. Somit verläuft dort die Vernetzungsreaktion am schnellsten ab und sinkt zum Rand hin ab, wenn keine Energie von außen in das System eingebracht wird. Der Randbereich zeigt aufgrund der Abkühlung im Werkzeug keine weitere Vernetzung nach Austritt aus dem Extruder, was an der konstanten Glasübergangstemperatur oberhalb der des Ausgangsmaterials erkennbar ist. Das erhöhte Niveau der Glasübergangstemperatur ist daher auf eine Vernetzungsreaktion im Extruder zurückzuführen. Das Verhalten ist auf alle Prozesspunkte zu übertragen und muss für die Formgebung beachtet werden, bei der die restliche Schäumung und Aushärtung stattfindet.

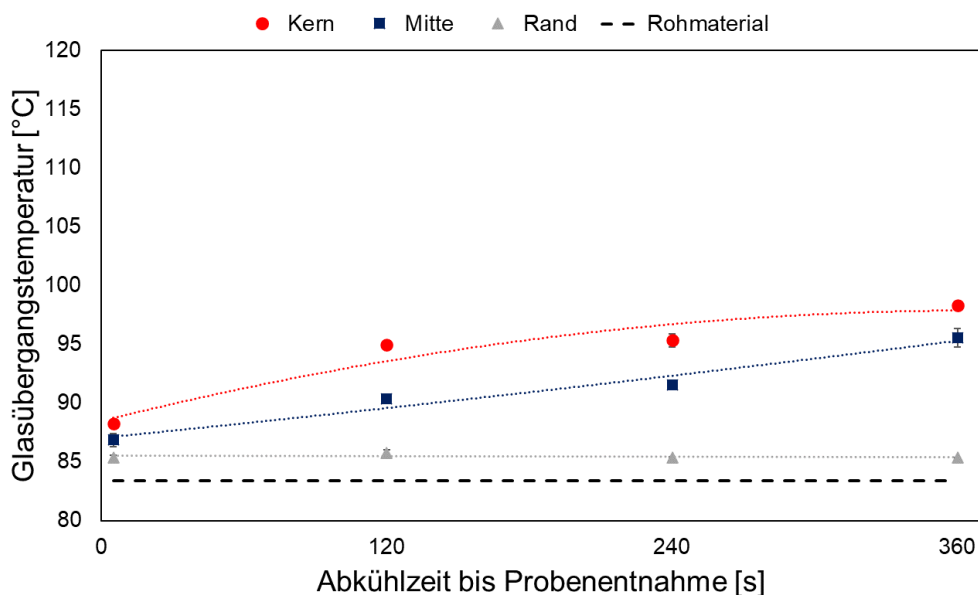


Bild 13: Glasübergangstemperaturen über den Querschnitt des Schmelzestrangs nach Verlassen des Extruders bei einer Schneckendrehzahl von 100 rpm mit Schneckenkonfiguration 1

3.3 Fließfähigkeit nach Extruderaustritt

Trotz fortschreitender Vernetzung im Kern des Schmelzestrangs nach Austritt aus dem Extruder sind alle untersuchten Proben aufschmelzbar und zeigen ein charakteristisches minimales Drehmoment im Messknetter, das vom Vernetzungsfortschritt abhängt. Somit sollte sich mit steigendem Vernetzungsgrad auch das minimale Drehmoment erhöhen. In Bild 13 wurde gezeigt, dass der Vernetzungsgrad über den Querschnitt des Schmelzestrangs einen Gradienten aufweist. Für die Bestimmung der Fließfähigkeit kann bei der Probenentnahme nicht zwischen unterschiedlichen Querschnittsabschnitten unterschieden werden. Daher gibt das minimale Drehmoment eine über den Querschnitt gemittelte Fließfähigkeit wieder, weswegen sich andere Kurvenverläufe ausbilden können. Dennoch sollte die Tendenz ähnlich zu denen der Glasübergangstemperaturen sein. Im folgenden Abschnitt werden die Fließfähigkeiten den Glasübergangstemperaturen aus Bild 10, Bild 11, Bild 12 gegenüber gestellt. Bild 14 zeigt das minimale Drehmoment für die unterschiedlichen Schneckenkonfigurationen bei einer Schneckendrehzahl von 150 rpm. Wie bei den Glasübergangstemperaturen ist an jedem Messpunkt das Drehmoment im Vergleich zum Rohmaterial erhöht. Weiterhin steigt das minimale Drehmoment auch mit längerer Abkühlzeit an, was die bisherigen Ergebnisse weiter bestätigt und auf eine Verringerung der Fließfähigkeit auf Grund eines steigenden Vernetzungsgrads schließen lässt. Da die Streuung sehr gering ist, können bereits kleine Abweichungen als signifikant bezeichnet werden. Im direkten Vergleich zwischen Glasübergangstemperatur aus dem Schmelzekern (Bild 10) und den minimalen Drehmomenten an gleicher Messposition zeigen sich qualitativ sehr gute Übereinstimmungen.

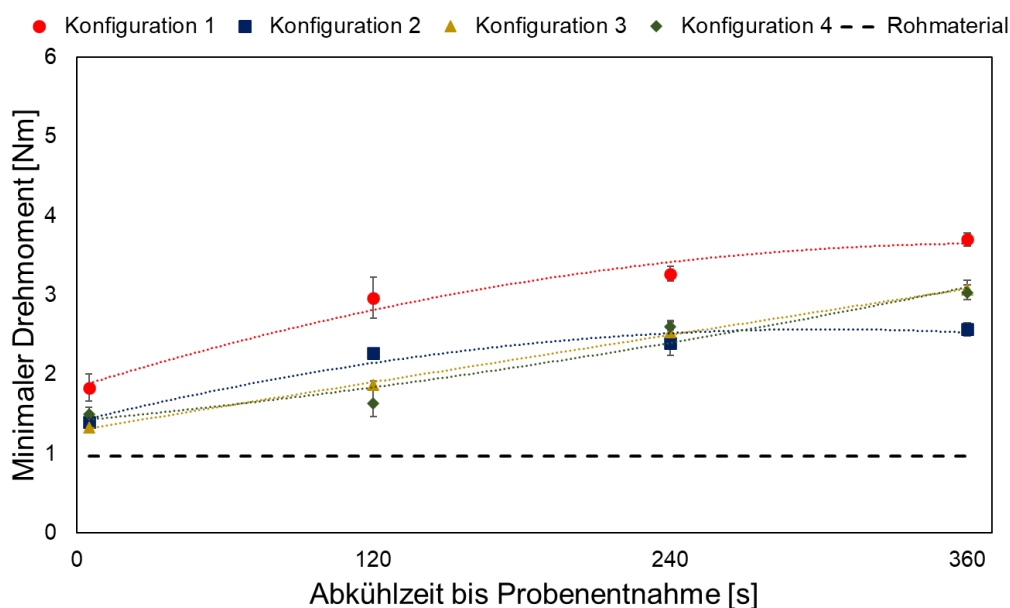


Bild 14: Minimales Drehmoment des Schmelzestrangs nach Verlassen des Extruders bei unterschiedlichen Schneckenkonfigurationen mit einer Schneckendrehzahl von 150 rpm

Bei Veränderung des Prozesspunkts durch Erhöhung der Schneckendrehzahl auf 200 rpm, dargestellt in Bild 15, ist eine qualitative Übereinstimmung zwischen minimalen Drehmoment und den Glasübergangstemperaturen in Bild 11 auch vorhanden.

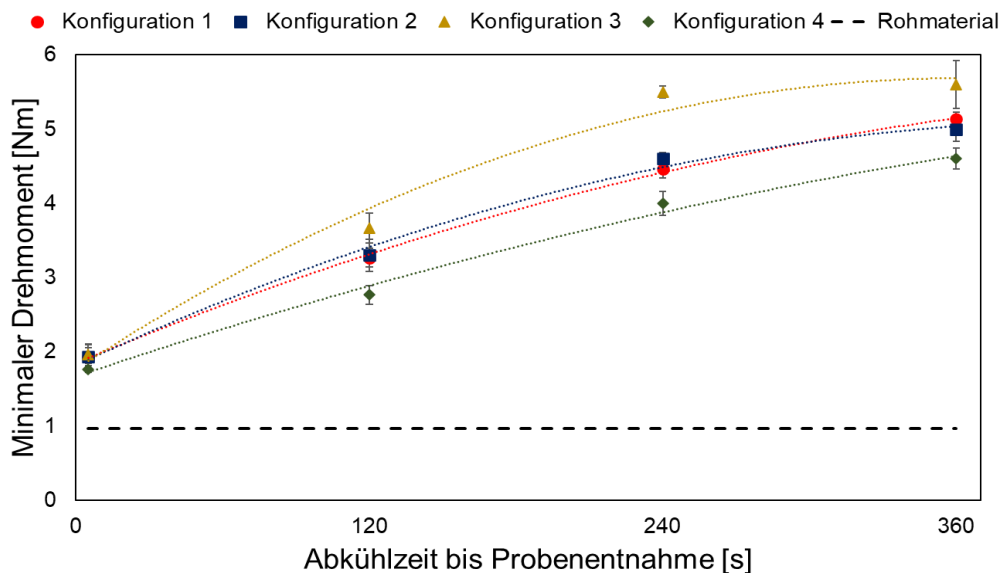


Bild 15: *Minimales Drehmoment des Schmelzestrangs nach Verlassen des Extruders bei unterschiedlichen Schneckenkonfigurationen mit einer Schneckendrehzahl von 200 rpm*

Bild 16 zeigt den Vergleich der minimalen Drehmomente zwischen unterschiedlichen Prozesspunkten, welche die Ergebnisse der Analyse der Glasübergangstemperaturen in Bild 12 bestätigen. Eine genaue Zuordnung von Fließfähigkeit zu Vernetzungsgraden ist allerdings nicht möglich, um eine Aussage zu treffen, bis zu welchem Vernetzungsgrad die Formmasse fließfähig ist. Dazu müssen kontrollierte Temperatur-Zeit-Verläufe mit gleichmäßigen Vernetzungsgraden erzeugt und die Fließfähigkeit analysiert werden.

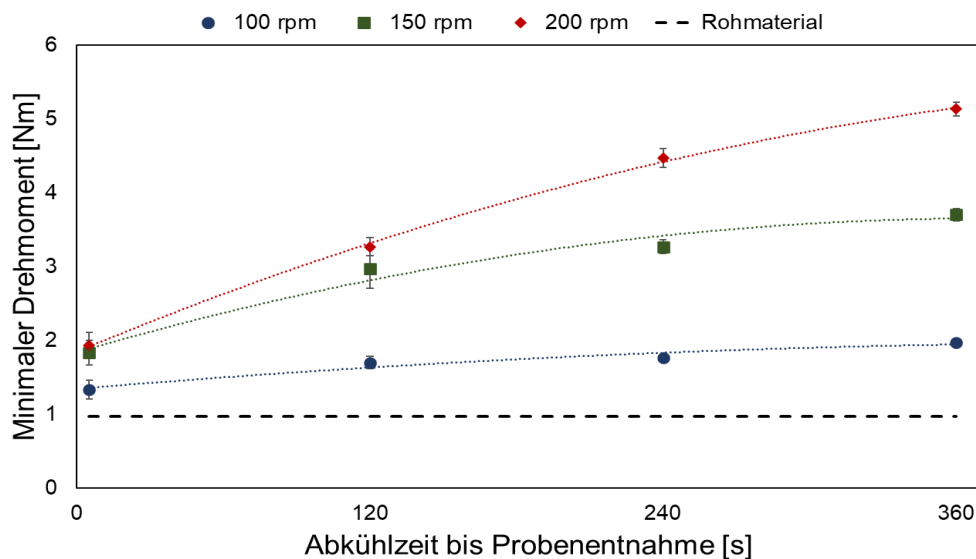


Bild 16: Minimales Drehmoment des Schmelzestrangs nach Verlassen des Extruders bei unterschiedlichen Schneckendrehzahlen mit Schneckenkonfiguration 1

3.4 Übertragung auf die Halbzeugherstellung

Der Einfluss unterschiedlicher Schneckendrehzahlen und somit unterschiedlicher Vernetzungsgrade aus dem Extruder kann an den hergestellten Probekörpern ermittelt werden. So werden sowohl die Dichte als auch die mechanischen Eigenschaften der Bauteile durch Variation der Schneckendrehzahl signifikant beeinflusst. In Bild 17 sind die Dichten und Druckfestigkeiten über die Schneckendrehzahlen abgebildet. Bei Vergleich der Dichten zeigt sich, dass mit steigender Schneckendrehzahl die Dichte von $0,69 \text{ g/cm}^3$ bei 100 rpm auf $0,79 \text{ g/cm}^3$ bei 200 rpm ansteigt. Dies kann auf die unterschiedlichen Vernetzungszustände vor Einlegen in die Kalibrierpresse zurückgeführt werden, welche denen in Bild 12 bei einer Abkühlzeit von 360 s entsprechen. Durch den steigenden Vernetzungsgrad mit steigender Schneckendrehzahl steigt auch die Viskosität der Formmasse. Bei Einlegen in die beheizte Kalibrierpresse bildet die höhere Viskosität einen höheren Widerstand gegen weiteres Aufschäumen, und der endgültige Schaumgrad im Halbzeug sinkt. Es ist zwar davon auszugehen, dass mehr Treibmittel bei steigender Schneckendrehzahl umgesetzt wird, allerdings sollte dies vernachlässigbar sein, da selbst bei Bauteilen noch ein Treibmittelzerfall detektiert werden kann (siehe Bild 7). Die mechanischen Eigenschaften des Halbzeugs zeigen anisotropes Verhalten für diese Verfahrensvariante auf. Zunächst ist zu erkennen, dass deutlich höhere Druckfestigkeiten in Breitenrichtung vorliegen als in Dickenrichtung und diese mit steigender Schneckendrehzahl zunehmen, während die Druckfestigkeiten in Dickenrichtung tendenziell abnehmen.

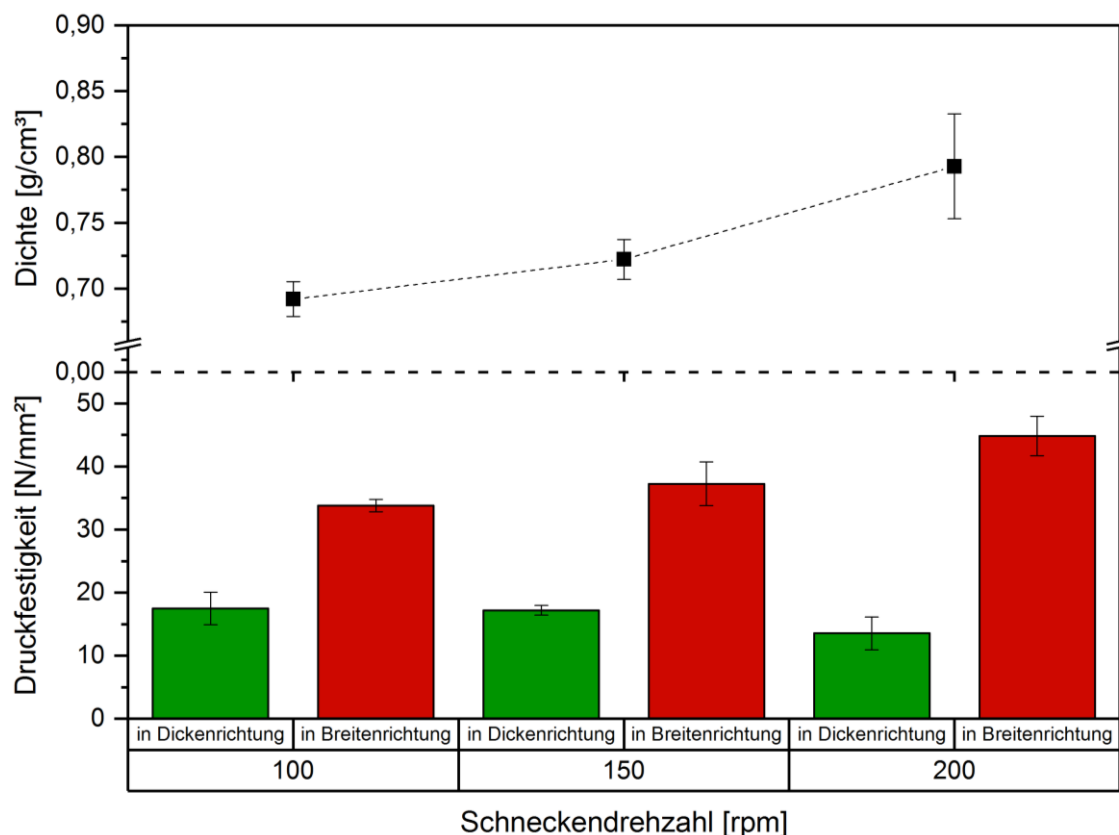


Bild 17: Dichte und Druckfestigkeit bei unterschiedlichen Schneckendrehzahlen mit Schneckenkonfiguration 1 in Dicken- sowie Breitenrichtung

So steigen die Druckfestigkeiten in Breitenrichtung von 34 MPa bei 100 rpm Schneckendrehzahl auf 45 MPa bei 200 rpm. Die Druckfestigkeiten in Dickenrichtung sinken dagegen mit steigender Schneckendrehzahl von 17,5 MPa auf 13,5 MPa ab. Die steigende Anisotropie der Druckeigenschaften ist mit der Ausbildung unterschiedlicher Schaumstrukturen zu begründen, dargestellt in Bild 18. Während geringere Schneckendrehzahlen homogenere Schaumstrukturen über die gesamte Bauteildicke erzeugen, bildet sich bei Verwendung von höheren Drehzahlen ein Gradient über die Bauteildicke aus. Es entstehen gröbere Schaumstrukturen im Kern und feinporige Randbereiche, was ein Absinken der Druckfestigkeit in Dickenrichtung durch die schwächere Kernstruktur erklärt. Dagegen steigt die Druckfestigkeit in Breitenrichtung durch die höhere Stützwirkung der Randbereiche an.

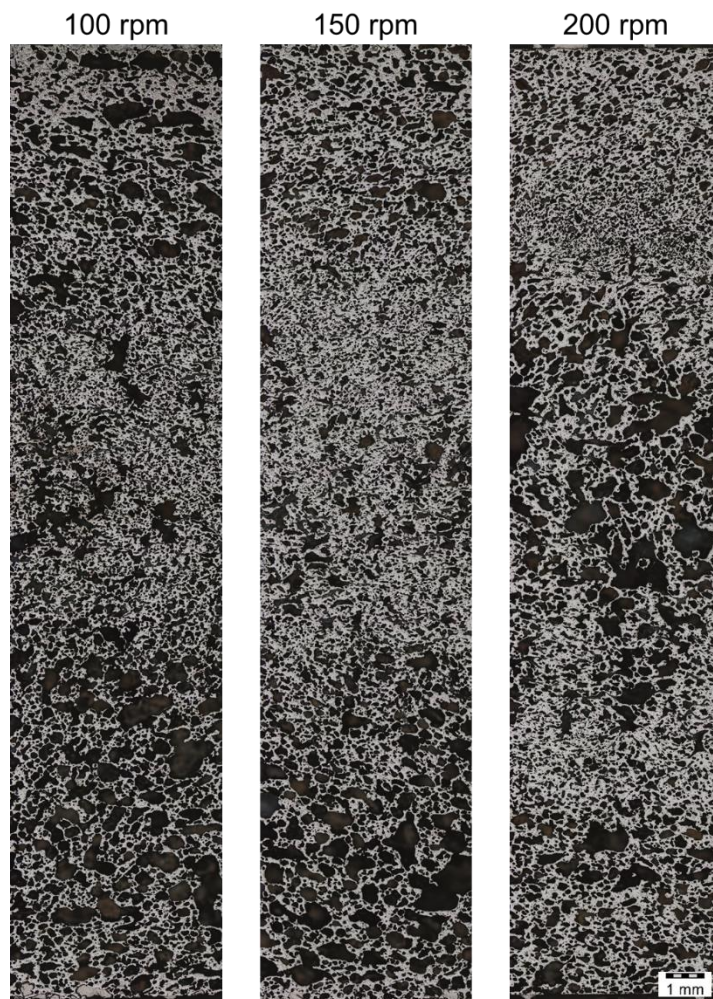


Bild 18: Schaumstruktur über die Bauteildicke bei unterschiedlichen Schneckendrehzahlen mit Schneckenkonfiguration 1

4 ZUSAMMENFASSUNG

Die vorgestellte Analysenmethodik, bestehend aus TMDSC und Messkneter, ermöglicht die empirische Ermittlung des Glasübergangs, welcher in direktem Zusammenhang mit dem Vernetzungsgrad steht, und der dazugehörigen Fließfähigkeit von Phenol-Formmassen mit chemischen Treibmitteln nach Austritt aus dem Extruder. Dabei wird nicht nur der Zustand direkt nach Verlassen der Extruderdüse ermittelt, sondern auch der Vernetzungsfortschritt mit längeren Abkühlzeiten außerhalb des Extruders.

Es konnte gezeigt werden, dass mittels gleichlaufendem Doppelschneckenextruder mit unterschiedlichen Schneckenkonfigurationen die Formmasse im Prozess mit der Vernetzung beginnt. Dies kann bei einem Novolak-Hexamethylentetramin-System nur damit begründet werden, dass die Zerfalls-

temperatur von Hexamethylentetramin im Extruder überschritten wird. Aufgrund von geringen Verweilzeiten im Extruder findet ein Großteil der Vernetzung allerdings nach Austritt aus dem Extruder statt.

Durch die Analysenmethodik ist es möglich, unterschiedliche Schneckenkonfigurationen und Schneckendrehzahlen auf ihren Einfluss auf den Vernetzungsverlauf direkt zu vergleichen, was mit üblicher Prozessüberwachung alleine nicht möglich wäre. Generell gilt mit steigender Schneckendrehzahl, dass die Scherrate und folglich die Massetemperaturen ansteigen. Dadurch steigt der Vernetzungsgrad schon im Extruder und nach Austritt aus dem Extruder im Schmelzestrang an. Der Einfluss der Schneckenkonfigurationen auf den Vernetzungsgrad ist deutlich komplexer und hängt auch von der Schneckendrehzahl ab. Die Untersuchungen zeigten, dass im direkten Vergleich der Einsatz von mehr Knetelementen in der Rückstauzone zu einer Verringerung der eingebrachten spezifischen mechanischen Energie und auch zu geringeren Vernetzungsgraden führt. Die Veränderung der Position der Rückstauzone hin zum Materialeinzug führt trotz erhöhten mechanischen Energieeintrags nicht zu höheren Vernetzungsgraden, sondern zu einer Verringerung. Der gewählte Prozesspunkt kann dabei unterschiedlichen Einfluss auf die jeweiligen Konfigurationen haben, was dazu führt, dass eine Schneckenkonfiguration bei niedrigen Schneckendrehzahlen höhere Vernetzungsgrade erzeugt, während eine andere Schneckenkonfiguration bei höheren Schneckendrehzahlen höhere Vernetzungsgrade erzeugt. Daher sollten neu gewählte Schneckenkonfigurationen auf ihren Einfluss auf das Vernetzungsverhalten der Formmasse stets geprüft werden.

Die extrudierten Schmelzestränge weisen aufgrund der niedrigeren Werkzeugtemperierung, die für eine stabile Prozessführung notwendig ist, einen Gradienten im Vernetzungsgrad über ihren Querschnitt auf. Dies bedeutet, dass der Vernetzungsgrad nach Austritt aus dem Werkzeug im Randbereich einfriert, während deutlich höhere Temperaturen, unterstützt durch den exothermen Charakter der Formmasse im Schmelzestrangkern, zu steigenden Vernetzungsgraden führen.

Die Fließfähigkeit, welche mittels Auswertung des minimalen Drehmoments untersucht wurde, folgt qualitativ den Verläufen der gemessenen Glasübergangstemperaturen und bestätigt den Zusammenhang zwischen Vernetzungsgrad und Fließfähigkeit.

Es konnte mittels mechanischer Prüfung nachgewiesen werden, dass der Vernetzungszustand eine wichtige Rolle für die nachgelagerte Restschäumung und Aushärtung spielt. So steigen mit steigendem Vernetzungsgrad vor der Restschäumung die Dichte und das anisotrope mechanische Verhalten für die gewählte Verfahrensvariante an, was mit einer zunehmenden Sandwichstruktur erklärt werden kann.

Die aus den Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse sollen dazu dienen, mittels geeigneter Prozessführung die Schaumstruktur und die Endeigenschaften gezielt zu beeinflussen. Somit kann im Vergleich zu Thermoplasten die Ver-

netzung von duroplastischen Formmassen als weiterer Freiheitsgrad in der Verarbeitung dienen, um gewünschte Bauteileigenschaften einzustellen, ohne eine Rezepturanpassung der Formmasse vornehmen zu müssen.

5 DANKSAGUNG

Das dieser Veröffentlichung zugrundeliegende Vorhaben „Energieeffizient gefertigte naturbasierte duroplastische Phenol-Hartschäume zur Reduktion von Endenergieverlusten im Hochbau und in technischen Anlagen (FoamSet)“ wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie unter dem Förderkennzeichen 03ET1424A gefördert und vom Projektträger Jülich betreut. Die Autoren bedanken sich für die finanzielle Unterstützung. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Literatur

- [1] Rauwendaal, C. Polymer Extrusion
Carl Hanser Verlag, München, 2014
DOI: 10.3139/9781569905395.fm
- [2] Kohlgrüber, K Der gleichläufige Doppelschneckenextruder
Carl Hanser Verlag, München, 2016
DOI: 10.3139/9783446435971.fm
- [3] Vyazovkin, S. Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes
Springer International Publishing, Switzerland, 2015
DOI: 10.1007/978-3-319-14175-6
- [4] Bianchi, O.;
Oliveira, R. V. B.;
Fiorio, R.;
et al. Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami–Ozawa equations for determination of EVA crosslinking kinetics from DSC measurements
Polymer Testing 27 (2008), S. 722 – 729
DOI: 10.1016/j.polymertesting.2008.05.003
- [5] Wunderlich, B. Thermal Analysis of Polymeric Materials
Springer-Verlag, Berlin, 2005
- [6] Ehrenstein, G. W.;
Riesel, G.;
Trawiel, P. Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen
Carl Hanser Verlag, München, 2003
- [7] McHugh, J.;
Fideu, P.;
Herrmann, A.;
Stark, W. Determination and review of specific heat capacity measurements during isothermal cure of an epoxy using TM-DSC and standard DSC techniques
Polymer Testing 29 (2010), S. 759 – 765
DOI: 10.1016/j.polymertesting.2010.04.004
- [8] Schawe, J. E. K.;
Hütter, T.;
Heitz, C.;
et al. Stochastic temperature modulation: A new technique in temperature-modulated DSC
Thermochimica Acta 446 (2006), S. 147 – 155
DOI: 10.1016/j.tca.2006.01.031
- [9] DiBenedetto, A. T. Prediction of the Glass Transition Temperature of Polymers: A Model Based on the Principle of Corresponding States
Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Phys-

- ics 26 (1987), S. 1949 - 1969
DOI: 10.1002/polb.1987.090250914
- [10] Limper, A. Verfahrenstechnik der Thermoplastextrusion
Carl Hanser Verlag, München, 2013
DOI: 10.3139/9783446428669
- [11] Mayorga, O. L.;
van Osdol, W. W.;
Lacomba, J. L.;
Freire, E. Frequency spectrum of enthalpy fluctuations
associated with macromolecular transitions
Proceedings National Academy of Sciences of the
United States of America 85 (1988), S. 9514 –
9518
DOI: 10.1073/pnas.85.24.9514
- [12] van Osdol, W. W.;
Mayorga, O. L.;
Freire, E. Multifrequency calorimetry of the folding/unfolding
transition of cytochrome c
Biophysical Journal 59 (1991), S. 48 – 54
DOI: 10.1016/S0006-3495(91)82197-X
- [13] Androsch, R.;
Wunderlich, B. Temperature-modulated DSC using higher har-
monics of the Fourier transform
Thermochimica Acta 333 (1999), S. 27 – 32
DOI: 10.1016/S0040-6031(99)00090-8
- [14] Merzlyakov, M.;
Schick, C. Step response analysis in DSC – a fast way to
generate heat capacity spectra
Thermochimica Acta 380 (2001), S. 5 – 12
DOI: 10.1016/S0040-6031(01)00631-1
- [15] Höhne, G. W. H.;
Hemminger, W. F.;
Flammersheim,
H.-J. Differential Scanning Calorimetry
Springer-Verlag, Berlin, 2003
- [16] Reading, M.;
Hoursten, D. J. Modulated Temperature Differential Scanning
Calorimetry - Theoretical and Practical Applications
in Polymer Characterisation
Springer-Verlag, Dordrecht, 2006
- [17] Thomas, L. C. Modulated DSC® Paper #1 Why Modulated
DSC®? ; An Overview and Summary of
Advantages and Disadvantages Relative to
Traditional DSC
Firmenschrift von TA Instruments, 2005

- [18] Thomas, L. C. Modulated DSC® Paper #2 Modulated DSC® Basics; Calculation and Calibration of MDSC® Signals
Firmenschrift von TA Instruments, 2005
- [19] Hoursten, D. J.;
Song, M.;
Pollock, H.M.;
Hammiche, A. MODULATED DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY III. Applications to measurements of the glass transition temperature and increment of heat capacity
Journal of Thermal Analysis 49 (1997), S. 209 – 218
DOI: 10.1007/BF01987441
- [20] Adabbo, E. H.;
Williams, R. J. J. The Evolution of Thermosetting Polymers in a Conversion-Temperature Phase Diagram
Journal of Applied Polymer Science 27 (1982), S.1327 – 1334
DOI: 10.1002/app.1982.070270422
- [21] Feger, C.;
MacKnight, W. J. Properties of Partially Cured Networks. 2. The Glass Transition
Macromolecules 18 (1985), S. 280 – 284
DOI: 10.1021/ma00144a028
- [22] Kamal, M. R.;
Sourour, S. Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure
Polymer Engineering and Science 13 (1973), S. 59 – 64
DOI: 10.1002/pen.760130110
- [23] Hale, A.;
Macosko, W.;
Bair, E., H. Glass Transition Temperature as a Function of Conversion in Thermosetting Polymers
Macromolecules 24 (1991), S. 2610 – 2621
DOI: 10.1021/ma00009a072
- [24] Stutz, H.;
Illers, K.H.;
Mertes, J. A Generalized Theory for the Glass Transition Temperature of Crosslinked and Uncrosslinked Polymers
Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 28 (1990), S. 1483 – 1498
DOI: 10.1002/polb.1990.090280906

- [25] Núñez, L.;
Taboada, J.;
Fraga, F.;
Núñez, M. R. Kinetic Study and Time–Temperature-Transformation Cure Diagram for an Epoxy-Diamine System
Journal of Applied Polymer Science 66(1997), S. 1377 - 1388
- [26] Jost, N. Vernetzung und Chemorheologie von Duromeren mit hybrider und interpenetrierender Struktur
Dissertation am Insitut für Verbundwerkstoffe, TU Kaiserslautern, 2004
- [27] Wenzel, M. Spannungsbildung und Relaxationsverhalten bei der Aushärtung von Epoxidharzen
Dissertation am Fachbereich der Physik, TU Darmstadt, 2005
- [28] Pascault, J. P.;
Williams, R. J. J. Relationships between glass transition temperature and conversion
Polymer Bulletin 24 (1990), S. 115 – 121
DOI: 10.1007/BF00298330
- [29] Becker, G. W.;
Braun, D. Kunststoffhandbuch 10 – Duroplaste
Carl Hanser Verlag, München, 1988
- [30] Tungare, A. V.;
Martin, G. C.;
Gotro, T., J. Chemorheological Characterization of Thermoset Cure
Polymer Engineering and Science (1988), S. 1071 – 1075
DOI: 10.1002/pen.760281610
- [31] Mijović, J.;
Lee, C. H. A Comparison of Chemorheological Models for Thermoset Cure
Journal of Applied Polymer Science 38 (1989), S. 2155 – 2170
DOI: 10.1002/app.1989.070381201
- [32] Schuler, W. Der Doppelschneckenextruder: Grundlagen- und Anwendungsgebiete
VDI-Verlag, Düsseldorf, 1998

Bibliography

DOI 10.3139/O999.04052020
Zeitschrift Kunststofftechnik / Journal of Plastics
Technology 16 (2020) 5; page 227–254
© Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG
ISSN 1864 – 2217

Stichworte:

Phenol-Formmasse, Extrusion, Hartschaum, TMDSC, Vernetzung, Fließhärungsverhalten

Keywords:

Phenolic molding compound, extrusion, rigid foam, TMDSC, crosslinking, flow-cure behavior

Autor / author:

Dipl.-Ing. Daniel Methe
Prof. Dr.-Ing. Michael Gehde
Institut für Fördertechnik und Kunststoffe,
Professur Kunststoffe
Technische Universität Chemnitz
Reichenhainer Str. 70
09126 Chemnitz

E-Mail: kunststoffe@mb.tu-chemnitz.de
Webseite: www.kt-chemnitz.de
Tel.: +49 (0) 371 531 23130
Fax: +49 (0) 371 531 23139

Herausgeber / Editors:Editor-in-Chief

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

Europa / Europe

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

Amerika / The Americas

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

Verlag / Publisher:

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

Redaktion / Editorial Office:

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

Beirat / Advisory Board:

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