



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna | Austria



Diplomarbeit

Upcycling von expandierbarem Polystyrol (EPS) mittels Reaktivextrusion

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades einer Diplom-Ingenieurin
(Dipl.-Ing. oder DI)

eingereicht an der TU Wien, Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften, von

Filiz ULUCAN, BSc

Mat.Nr.: 01647707

unter der Leitung von

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Vasiliki-Maria Archodoulaki

und mitbetreut von

Univ. Ass. Dipl.-Ing. Jessica Schlossnikl

Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie, E308-02-1

Wien, Juli 2023

Ich nehme zur Kenntnis, dass ich zur Drucklegung dieser Arbeit nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Ich nehme zur Kenntnis, dass die vorgelegte Arbeit mit geeigneten und dem derzeitigen Stand der Technik entsprechenden Mitteln (Plagiat-Erkennungssoftware) elektronisch-technisch überprüft wird. Dies stellt einerseits sicher, dass bei der Erstellung der vorgelegten Arbeit die hohen Qualitätsvorgaben im Rahmen der geltenden Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis „Code of Conduct“ an der TU Wien eingehalten wurden. Zum anderen werden durch einen Abgleich mit anderen studentischen Abschlussarbeiten Verletzungen meines persönlichen Urheberrechts vermieden.

Stadt und Datum

Unterschrift

Danksagung

An dieser Stelle gebührt mein Dank zuerst Frau Ao.Univ.Prof.in Dipl.-Ing.in Dr.in mont. Archoudoulaki, die meine Masterarbeit betreut und begutachtet hat. Ich möchte mich herzlich dafür bedanken, dass sie mich in jeder Phase meiner Diplomarbeit mit ihren hilfreichen Anregungen und ihrer konstruktiven Kritik unterstützt hat. Darüber hinaus möchte ich Herrn Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Mayrhofer meinen aufrichtigen Dank für seine Unterstützung während meines Masterstudiums aussprechen.

Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Dipl.-Ing. Dr. Andreas Moser und Herrn Dipl.-Ing. Dr. Gernot Peer, die sich die Zeit genommen haben, mir bei der Weiterentwicklung meiner Diplomarbeit mit Ideen und Vorschlägen beizustehen.

Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Dr. techn. Thomas Koch, von dessen vielfältigen Erfahrungen im Labor ich profitiert habe, sowie bei Dipl.-Ing.in Jessica Schlossnikl, die einen großen Beitrag zur Realisierung dieser Arbeit geleistet hat.

Ebenfalls möchte ich mich bei meiner Cousine Gamze, meiner Oma, Berrin und allen anderen Familienmitgliedern für ihre Unterstützung, ihre Liebe und ihr Verständnis während meines Studiums bedanken.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Mutter Zeycan, meiner Schwester Duygu und meinem Onkel Prof. Dr. Doğan, die mir in jeder Phase meines Lebens mit ihrer materiellen und moralischen Unterstützung zur Seite gestanden sind, bedanken. Ohne sie wäre ich nicht jetzt, wo ich bin.

Abstract

It is known that the consumption of polymer foams has increased in recent years. Polystyrene (PS) foams are indispensable materials for thermal and acoustic insulation in buildings, packaging industry and many other applications.

This scientific work deals with two different types of polystyrene granules, namely Styrolution PS 153F and 156F from the company SUNPOR Kunststoff GmbH. Both have very different properties. Due to the preferred properties, such as higher molar mass, PS 153F is used as a reference material. This contrasts with PS 156F, which does not perform particularly well as an EPS raw material due to its low molecular weight. This was also chosen in view of its similarity to the property profile of EPS recyclates.

It is known that linear polymers can be crosslinked when organic peroxides are used. Therefore, this approach was also investigated for PS 156F. Different additives such as various peroxides, trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA) and divinylbenzene 80% were used. Furthermore, the influence of temperature on the results of the rheological tests was considered in preliminary tests.

According to the obtained results, it was decided to perform most of the experiments at a temperature of 180°C.

The rheological results lead to the conclusion that PS 156F cannot be adjusted to the property profile of PS 153F, by various additives. In conclusion, this topic is open for further research.

Kurzfassung

Es ist bekannt, dass der Verbrauch an Polymerschäumen in den letzten Jahren zugenommen hat. Schaumstoffe aus Polystyrol (PS) sind unverzichtbare Materialien für die Wärme- und Schalldämmung in Gebäuden, der Verpackungsindustrie und vielen anderen Anwendungen.

Diese wissenschaftliche Arbeit beschäftigt sich mit zwei verschiedenen Polystyrol-Granulaten, nämlich Styrolution PS 153F und 156F von der Firma SUNPOR Kunststoff GmbH. Beide Materialien weisen sehr unterschiedliche Eigenschaften auf. Aufgrund der bevorzugten Eigenschaften, wie zum Beispiel eine höhere Molmasse, wird PS 153F als Referenzmaterial verwendet. Im Gegensatz dazu steht PS 156F, welches als EPS-Rohstoff aufgrund seines niedrigen Molekulargewichts nicht besonders gute Leistungen zeigt. Dieses wurde auch in Hinsicht dessen gewählt, da es dem Eigenschaftsprofil von EPS-Rezyklaten ähnelt.

Es ist bekannt, dass lineare Polymere vernetzt werden können, wenn organische Peroxide verwendet werden. Daher wurde dieser Ansatz auch für PS 156F untersucht. Es wurden unterschiedliche Additive wie verschiedene Peroxide, Trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA) und Divinylbenzol 80% verwendet. Weiters wurde in Vorversuchen der Einfluss der Temperatur auf die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen beachtet.

Gemäß den erhaltenen Ergebnissen wurde beschlossen, die meisten Versuche bei einer Temperatur von 180°C durchzuführen.

Die rheologischen Ergebnisse führen zu der Schlussfolgerung, dass PS 156F durch verschiedenste Additivierung nicht auf das Eigenschaftsprofil von PS 153F angeglichen werden kann. Abschließend lässt sich festhalten, dass dieses Thema offen für weitere Forschungsarbeit ist.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	4
1.1	Zielsetzung.....	4
1.2	Einführung in die Kunststoffe.....	5
1.3	Kunststoffe in einer Kreislaufwirtschaft.....	7
1.4	Daten und Fakten zu Kunststoffen.....	8
1.5	Upcycling von Kunststoffen.....	9
1.6	Kettenstrukturen von Polymeren.....	10
1.7	Klassifizierung von Kunststoffen	13
1.7.1	Thermoplaste	13
1.7.2	Elastomere.....	14
1.7.3	Duroplaste	14
1.8	Polystyrol (PS).....	15
1.9	Polystyrolschaum	16
1.9.1	Das Extrusionsschaumverfahren.....	16
1.9.2	Das Strukturschaumverfahren	17
1.9.3	Das Partikelschaumverfahren	17
1.10	Peroxide, TMPTMA und Divinylbenzol.....	18
2	Werkstoffe und Methoden	22
2.1	Styrolution PS 153F	22
2.2	Styrolution PS 156F	23
2.3	Additive	23
2.3.1	Peroxide.....	23
2.3.2	Trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA)	27

2.3.3	Divinylbenzol 80%	28
2.4	Mahlgutherstellung.....	29
2.5	Plattenherstellung Presse	30
2.6	Rheologie.....	31
2.6.1	Schmelze-Massefließrate (MFR)	31
2.6.2	Scherrheologie	33
2.6.3	Dehnrheologie.....	36
2.7	Prüfparameter Zusammenfassung.....	37
2.8	Granulatherstellung SUNPOR Kunststoff GmbH.....	44
2.9	Aufschäumtest SUNPOR Kunststoff GmbH.....	46
3	Ergebnisse	47
3.1	Vorversuche.....	47
3.1.1	Extrusion 170°C	47
3.1.2	Extrusion 180°C	49
3.1.2.1	Plattenherstellung 200°C	49
3.1.3	Extrusion 200°C	52
3.1.3.1	Plattenherstellung 180°C	52
3.1.3.2	Plattenherstellung 200°C	53
3.2	Versuchsreihen finale Temperatur	57
3.2.1	Extrusion 180°C	57
3.2.1.1	Peroxide.....	57
3.2.1.2	TMPTMA.....	59
3.2.1.3	Divinylbenzol 80%	65
3.2.1.4	Aufschäumtests.....	66
4	Zusammenfassung.....	67
5	Ausblick	70

6	Literatur	71
A	Anhang	V
	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	V
	Messergebnisse	VII
	Abbildungsverzeichnis.....	ix
	Tabellenverzeichnis	xi

1 Einleitung

1.1 Zielsetzung

In dieser wissenschaftlichen Abschlussarbeit liegt der Hauptfokus auf zwei Ausgangsmaterialien der Firma SUNPOR Kunststoff GmbH. Diese sind Styrolution PS 153F und 156F. Sie unterscheiden sich sehr in ihren Eigenschaften. Im Vergleich zum PS 156F, weist PS 153F eine höhere Molmasse, eine breitere Molmassenverteilung und eine niedrigere Schmelze-Volumenfließrate auf und ist als Referenzmaterial zu bevorzugen [1], [2].

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die rheologischen Eigenschaften von PS 156F an die von PS 153F anzupassen. Die Wahl des zu modifizierenden Materials fiel auf PS 156F, weil es als Äquivalent zu einem degradierten PS-Rezyklat gesehen werden kann und so der Umgang mit einem solchen erprobt werden könnte. Dementsprechend soll im Zuge einer Reaktivextrusion PS 156F modifiziert werden. Dafür werden verschiedenste Additive in Betracht gezogen.

Um die rheologischen Eigenschaften der reinen Materialien und der Formulierungen zu ermitteln, werden Untersuchungen am Rheometer, Dehnrheometer und Schmelzindex-Prüfgerät durchgeführt. Die gewonnenen Daten werden ausgewertet und sowohl untereinander als auch mit dem Referenzmaterial PS 153F verglichen.

Diese Arbeit wurde in Kooperation mit der Firma SUNPOR Kunststoff GmbH durchgeführt.

1.2 Einführung in die Kunststoffe

Polymere sind Substanzen, die aus vielen Polymermolekülen entstehen. Kunststoffe beschreiben synthetische, organische Werkstoffe, die in ihrer Struktur Makromoleküle enthalten. Neben Makromolekülen, besitzen sie auch eine Menge von Substanzen und Zusatzstoffen, die allgemein Additive genannt werden [3]. Additive und Füllstoffe spielen eine große Rolle bei den Eigenschaften von Kunststoffen, weil die meisten Kunststoffe ohne Additive nicht die gewünschten Eigenschaften erfüllen und daher ohne Additive für gewisse Anwendungsbereiche nicht geeignet wären. Nachweislich kann durch die Zugabe von Additiven eine Verbesserung der Eigenschaften von Kunststoffen bewirkt werden. Additive gelten als wichtige Stoffe, die für Kunststoffe genutzt werden [4].

Aufgrund einiger Eigenschaften von Kunststoffen, wie zum Beispiel geringer Dichte und billiger Herstellung, kommen diese in vielen Anwendungsbereichen gegenüber Metallen bevorzugt zum Einsatz [5]. Wie in **Abbildung 1** zu sehen ist, hat die steigende Komplexität einen Einfluss auf die Kosten der Materialien. Um Metalle verformen zu können, können viele Prozesse wie zum Beispiel Schweißen, Schleifen oder Biegen usw. von Nöten sein. Dies führt dazu, dass einerseits die benötigte Zeit für die Produktion ansteigt, andererseits die Aufwendungen. Diese Situation gilt nicht nur für Metalle, sondern auch für die Kunststoffe. Allerdings, aufgrund der direkten Integration komplexer Designs, Formen, Brandings und Oberflächentexturen ins Werkzeug, sind Kunststoffe vorteilhafter als Metalle. Es folgen kurze Arbeitsvorgänge, welche die Produktionskosten positiv beeinflussen [6].

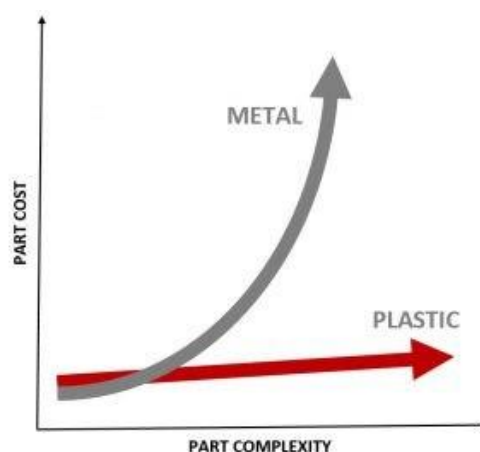


Abbildung 1: Komplexitätseffekt der Kosten von Kunststoffen und Metallen [6]

Wenn allgemein Vor- und Nachteile der Kunststoffe gegenüber metallischen und keramischen Werkstoffen zusammengefasst werden sollen, sind einige Vorteile die folgenden [5]:

- ✓ Aufgrund der geringeren Dichte der Kunststoffe werden leichte Materialien produziert.
- ✓ Kunststoffe haben eine hohe Formbarkeit.
- ✓ Kunststoffe zeigen große Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion und Verrottung.
- ✓ Sie haben eine große elektrische Isolationsfähigkeit.
- ✓ Sie ermöglichen durchsichtige Produkte [5].

Kunststoffe sind nicht nur hinsichtlich verschiedenartiger technischer Eigenschaften vorteilhaft, sondern auch ökologisch. Im Gegensatz zu anderen Werkstoffen werden Kunststoffe mit einem geringen Energieaufwand produziert und sie belasten weniger stark Luft, Wasser und Endlagerstätte, wenn der ganze Lebenszyklus von Kunststoffen berücksichtigt wird [7].

Trotz mancher Vorteile besitzen Kunststoffe auch einige Nachteile. Diese sind [5]:

- Metalle und Keramiken sind belastbarer bei hohen Kräften und Frequenzen als Kunststoffe.
- Ausbesserungsarbeit ist komplizierter.
- Unverstärkte Thermoplaste richten sich aus, sie schwinden und kriechen.
- Die Entsorgung von Kunststoffen ist aufwendig.
- Kunststoffe besitzen eine hohe Brennbarkeit.
- Die Eigenschaften von Kunststoffen ändern sich, wenn sie von Wärme und Licht beeinflusst werden [5].

1.3 Kunststoffe in einer Kreislaufwirtschaft

Kunststoffe sind eine Gruppe von Materialien, die im Vergleich zu anderen von Menschenhand hergestellten Materialien einen großen Fortschritt darstellen [8].

Die Kreislaufwirtschaft ist ein Modell von Produktion und Konsum, welches auf Teilung, Wiederherstellung, Reparatur, Aufarbeitung und Recycling der Werkstoffe und Produkte beruht. Dieses Modell hilft, den Produktlebenszyklus zu verlängern [9].

Für die Kreislaufwirtschaft liegt der Schwerpunkt einer effizient-ökonomischen Nutzung von Rohmaterialien im Fokus, da im Idealfall durch eine emissions- und abfallfreie Verwertung Energie- und Rohstoffkonsum gleichsam reduziert werden können [10].

Aufgrund der weltweit steigenden Population werden Ressourcen abnehmen, der Bedarf von Rohstoffen wird sich jedoch erhöhen. Dies gilt im Besonderen für seltene und sowieso schon schwer abbaubare und knappe Güter. Gewinnung und Gebrauch von Ausgangsmaterialien wirken sich enorm auf die Umwelt und die Atmosphäre aus und deshalb nehmen die Kohlenstoffdioxid-Emissionen und der Energiebedarf zu. Mit der kreativen Anwendung der Kunststoffe ist es möglich, die Kohlenstoffdioxid-Emissionen zu verringern [9].

Der Green Deal ist als ein strategisches Programm der Europäischen Kommission bekannt, das darauf abzielt, das Handeln der EU grün zu gestalten und die Politik und Gesetze für die kommenden Jahre in Bereichen wie Klima, Energie und Dienstleistungen und in vielen anderen Bereichen neu auszurichten [11].

Kunststoffe haben eine große Bedeutung für den europäischen "Green Deal", weil Europa bis 2050 klimaneutral werden will. Um einen Beitrag zur Wirtschaft zu leisten, werden Recycling und die Verwendung von Biokunststoffen unterstützt [12].

1.4 Daten und Fakten zu Kunststoffen

Im Jahr 2021 wurden auf der ganzen Welt 390,7 Millionen Tonnen (Mt) Kunststoffe hergestellt. Es wurde festgestellt, dass von den weltweit hergestellten Kunststoffen, die aus fossilen Rohstoffen produziert werden, mit einem Anteil von 90,2% den ersten Platz einnehmen, gefolgt von Post-Verbraucher recycelten Kunststoffen auf dem zweiten Platz. Biobasierte Kunststoffe haben im Jahr 2021 eineinhalb Prozent der weltweit produzierten Kunststoffe gebildet [13].

Das folgende Diagramm (siehe **Abbildung 2**) gibt Auskunft darüber, in welchen Anteilen die unterschiedlichen Kunststoffe vorkommen, die im Jahr 2021 weltweit erzeugt wurden. Aus der Grafik zu entnehmen ist, dass Polypropylen (PP) Polyethylen mit niedriger Dichte (PE-LD) und lineares Polyethylen mit niedriger Dichte (PE-LLD) und Polyvinylchlorid (PVC) die am häufigsten produzierten Kunststoffe sind. Polystyrol (PS) und expandiertes PS (PS-E) haben einen Anteil von 5,3% [13].

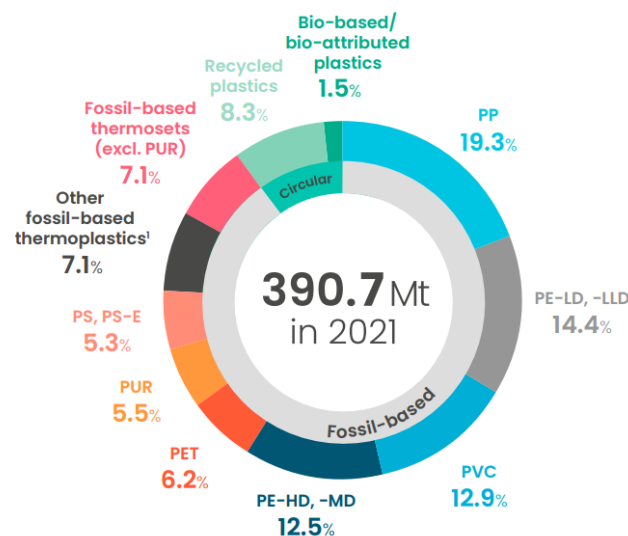


Abbildung 2: Verteilung der weltweit produzierten Kunststoffe im Jahr 2021 [13]

Aus dem Kreisdiagramm (siehe **Abbildung 3**) wird ersichtlich, dass die Kunststoffe in verschiedenen Anwendungsgebieten beispielsweise in der Automobilindustrie, Elektronik und Elektrotechnikindustrie, im Baubereich und vielen mehr eingesetzt werden. Mittels der Diagramme wird ersichtlich, dass die häufigsten Einsatzgebiete von Kunststoffen Verpackungen sind. Es folgt der Bausektor mit 18% und der Automobilbereich mit 8% [13].

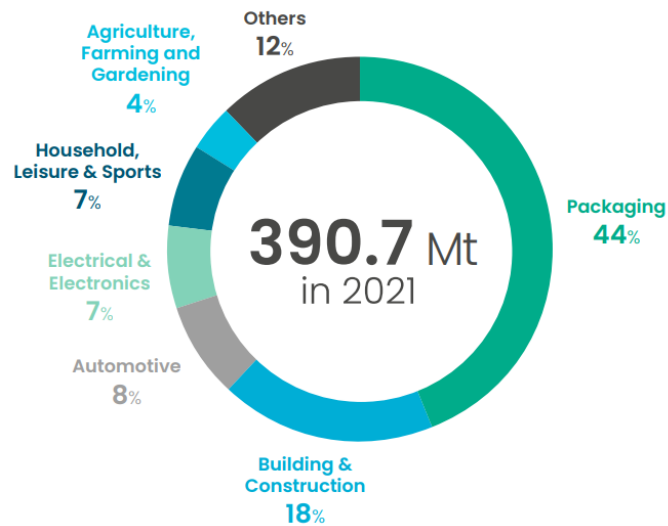


Abbildung 3: Einsatzgebiete der Kunststoffe [13]

1.5 Upcycling von Kunststoffen

Polymermaterialien können von ihren ursprünglichen Monomeren, Brennstoffen oder chemischen Ausgangsmaterialien eine Verwandlung erfahren. Das chemische Recycling und Upcycling beschäftigen sich mit diesem Thema. Obwohl sie zu den teuersten Methoden gehören, sind sie vielversprechend, um den Wert von Polymeren zu steigern [14].

Mit der Methode des Upcyclings wird das Produkt zum erneuten Funktionieren in einen neuen Lebenszyklus („cycling“) gebracht. Weiters soll das Produkt in einen höherwertigen Zustand gebracht („up“) werden, ohne dass hierbei eine genaue Begrenzung möglich ist. Mittels des Upcyclings ist es möglich, zum einen Ressourcen zu sparen, sowie weniger Müll zu erzeugen und zum anderen, nachhaltiges Konsumverhalten zu optimieren [15].

In den vergangenen Jahren wurden Entwicklungen im Bereich von Upcycling gemacht, damit die Kunststoffe in wertvollere oder chemische Rohmaterialien umgewandelt werden [16].

Obwohl im Bereich von Upcycling der Kunststoffe gewisse Fortschritte erzielt wurden, gibt es noch Herausforderungen zu bewältigen. Mit der Entwicklung einer nächsten Generation an Polymeren zum Beispiel Polylactide, die den wachsenden Anforderungen einer Kreislaufwirtschaft entsprechen, wird sich der Markt für Kunststoffe und deren Anwendungen verändern [17].

1.6 Kettenstrukturen von Polymeren

Die atomaren Bausteine von Kunststoffen sind gleichartig, dennoch resultieren meistens daraus nicht dieselben Eigenschaften. Die Regelmäßigkeit vom Kettenaufbau spielt eine wichtige Rolle für die Eigenschaften von Kunststoffen [18].

Die Bedingungen für die Reaktion und den Monomertyp bewirken die Bildung von Makromolekülen mit unterschiedlichen Kettenstrukturen. Folglich besteht die Möglichkeit, lineare, verzweigte oder vernetzte Makromoleküle zu erzeugen [3].

In **Abbildung 4** werden diese Kettenstrukturen von Polymeren dargestellt [19].

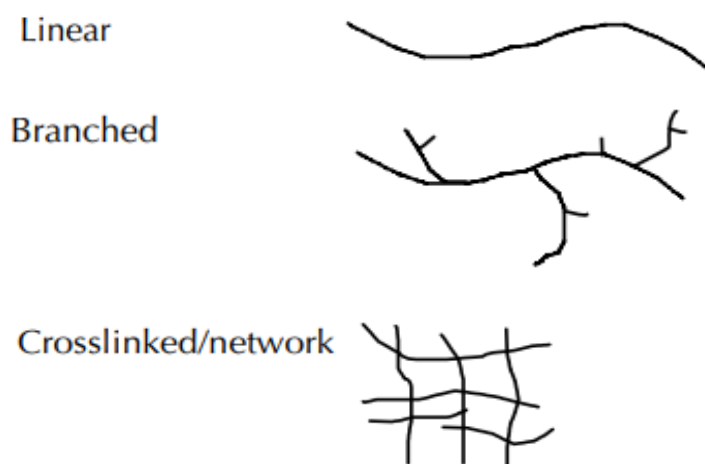


Abbildung 4: Kettenstrukturen von Polymeren [19]

Lineare Polymere können verzweigen, in Form von Kurz- und Langkettenverzweigungen [18]. Verzweigungen mit nur wenigen Kohlenstoffatomen werden als Kurzkettenverzweigungen bezeichnet. Die erforderliche Mindestlänge einer Seitenkette, damit eine Verzweigung als Langkettenverzweigung definiert werden kann, ist wie folgt: zum Beispiel bei „*nuclear magnetic resonance*“ (NMR), bei denen alle Seitenketten die gleiche Antwort geben müssen, die mit einer Mindestlänge von 6 Monomereinheiten vorkommen. Auch die Verschlaufungsmasse nimmt großen Einfluss auf das Materialverhalten in der Schmelze [20]. Beispielsweise konnte in den Studien von Lagendijk et al. [21] und von Gotsis et al. [22] gezeigt werden, dass Langkettenverzweigungen in ursprünglich linearen PP in Anwesenheit von Peroxydicarbonat durch Reaktivextrusion generiert werden können.

Die Bestrahlung von festen Polymeren mit Gamma Strahlen oder energiereichen Elektronen führt zur Vernetzung von Makromolekülen oder zum Abbau der Hauptketten von Makromolekülen. Obwohl beide Prozesse bei vielen Polymeren gleichzeitig ablaufen, können die Polymere in zwei Gruppen eingeteilt werden, die vernetzen oder abbauen [23].

Hier muss ergänzt werden, dass mit der Verwendung organischer Peroxide lineare Polymere vernetzt werden können. Diese betrifft Ungesättigte Polyesterharze und bestimmte Thermoplaste sowie Elastomere. Inaktive Substanzen müssen ermöglichen, dass die Peroxide nicht frühzeitig zerfallen. Das Benzoylperoxid, das als 50%ige Paste verkauft wird, ist in vielen Anwendungsgebieten der bevorzugte Peroxidtyp [24].

S.-Q. Liu et al. [25] haben festgestellt, dass PE-LD mit Dicumylperoxid (DCP) vernetzt werden kann. Sie haben bereits die Auswirkungen verschiedener DCP-Konzentrationen auf die Eigenschaften von PE-LD mit DCP untersucht. Laut S.-Q. Liu et al. [25] variiert die Vernetzungsdichte abhängig von der DCP-Konzentration. Das bedeutet, dass die Vernetzungsdichte zunimmt, wenn die Konzentration von DCP erhöht wird.

Eine weitere Studie von C. J. Pérez et al. [26] hat gezeigt, dass „high density polyethylene“ (PE-HD) durch Verwendung verschiedener Konzentrationen von organischem Peroxid modifiziert werden kann. C. J. Pérez et al. [26] führten ihre Untersuchungen an vier verschiedenen PE-HD durch und hatten somit die Möglichkeit, die Ergebnisse miteinander zu vergleichen. Laut C. J. Pérez et al. [26] hat die Peroxid-Konzentration einen Einfluss auf die gewichtsmittlere Molmasse (M_w) und die Molmassenverteilung (MMV) bei modifizierten PE-HD Proben. Es wurde festgestellt, dass mit steigender Konzentration des Peroxids die M_w zunimmt und MMV breiter wird.

Polyfunktionelle Methacrylate und Acrylate sind reaktionsfreudig für Vernetzung [27]. In einer Studie von Karbalaeei et al. [28] wurde dargelegt, dass es durch Reaktivextrusion möglich ist, in Gegenwart von Trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA) und DCP die Langkettenverzweigungen für PP/Polybuten-1 Blends zu erhalten.

Bei Untersuchungen in Bezug auf die Acrylate konnten Su und Huang [29] zeigen, dass die modifizierten PPs in Anwesenheit von DCP und Trimethylolpropantriacylate (TMPTA) Langkettenverzweigungen aufweisen.

Divinylbenzol wirkt als Vernetzungsmittel und verbessert die Polymereigenschaften [30]. Laut Literatur [31] sollte die Konzentration von Peroxid und Kopplungsmittel optimiert werden, um eine negative Beeinflussung der Eigenschaften von PP zu vermeiden.

Das Vernetzen von Styrol-Polymeren ist einzig durch Peroxide oder nur durch Vernetzungsverstärker nicht möglich. Für die Verwendung als Vernetzungsverstärker eignen sich Verbindungen mit mindestens zwei, bevorzugt mit mindestens drei aktiven, das heißt polymerisierbaren, C-C- Doppel- oder C-C-Dreifachbindungen [32].

Die Studie von van der Goot et al. [33] hat gezeigt, dass es bei der radikalischen Copolymerisation von Styrol und n-Butylmethacrylat mit Hilfe eines Doppelschneckenextruders möglich ist, das Copolymer mit Divinylbenzol zu vernetzen.

Kim et al. [34] haben in ihrer Arbeit zur Modifikation von PS gezeigt, dass die Molmasse von PS durch Reaktivextrusion in Anwesenheit von TMPTA und DCP erhöht werden kann. Die Untersuchungen von Kim et al. [34] wurden bei unterschiedlichen TMPTA/DCP-Verhältnissen durchgeführt, und sie sind zu folgendem Ergebnis gekommen: Die modifizierte PS-Probe mit den höchsten Konzentrationen von TMPTA und DCP weist die höchste M_w auf. Bei der Entscheidung, TMPTMA für diese vorliegende Studie zu verwenden, hat die Literatur [34] eine Rolle gespielt.

Eventuell Styrol-Polymere können durch die Zuhilfenahme von nachträglichem Aufpfropfen funktionalisiert werden, um Verzweigungen zu bilden [3].

Mit Polymeren, die lange Kettenverzweigungen haben, kann eine neue Perspektive für praktische Anwendungen eröffnet werden [35].

1.7 Klassifizierung von Kunststoffen

Kunststoffe werden in Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste eingeteilt [36].

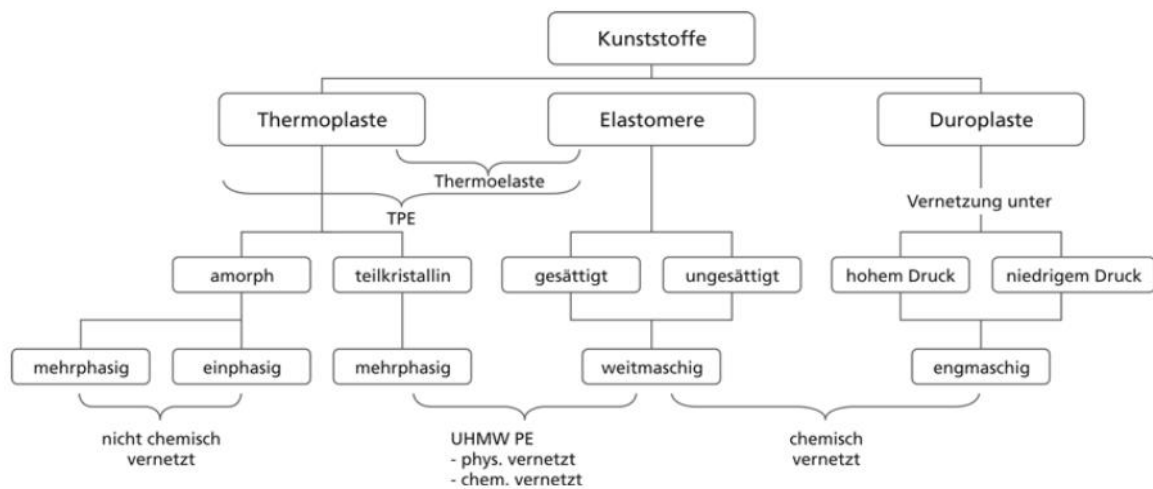


Abbildung 5: Allgemeine Einteilung der Kunststoffe (TPE: thermoplastische Elastomere) [36]

1.7.1 Thermoplaste

Thermoplaste enthalten die Polymere, die anhand der sogenannten "Van der Waals"- Bindungen untereinander verknüpft sind. Thermoplaste zeigen erst bei höheren Temperaturen ein Erweichungsverhalten und Schmelzverhalten [37].

Wegen ihrer Formen werden die Thermoplaste in zwei Kategorien unterteilt [37]:

- Amorphe Thermoplaste
- Teilkristalline Thermoplaste

Wenn amorphe Thermoplaste aufgeheizt werden, besteht die Möglichkeit, dass diese sich plastisch verformen, weil die Molekülfäden sich aneinander vorbei bewegen. Die physikalischen Eigenschaften von amorphen Thermoplasten sind richtungsunabhängig (isotrop). Falls die Temperatur ausreichend gering ist, zeigen sie ein sprödes Verhalten. Sobald eine höhere Temperatur erreicht wird, erweichen sie und beginnen zu fließen. Als Beispiel für dieses Verhalten können PS und PVC gegeben werden [36].

Das Leerstellenvolumen bietet die Möglichkeit den Molekülketten eine gewisse Bewegungsfreiheit zu geben. Die Temperatur, bei der dieses Leerstellenvolumen einfriert, wird als die Glasübergangstemperatur bezeichnet [37].

Zwischen der Glasübergangstemperatur (T_g) und der Kristallitschmelztemperatur (T_s) hängen die teilkristallinen Thermoplaste von der Temperatur ab, allerdings nur geringfügig. Über der T_s fangen die teilkristallinen Thermoplaste an, zu schmelzen. Teilkristalline Thermoplaste weisen meist eine hohe Reißdehnung und einen relativ niedrigen Elastizitätsmodul auf [37].

Bei Temperaturen, die über der T_g liegen, ist der Festigkeitsgrad von amorphen Thermoplasten niedrig und mit der Temperatur senkt sich ihr Elastizitätsmodul ab [37].

1.7.2 Elastomere

Elastomere sind weitmaschig vernetzte Kunststoffe, die unterhalb von 0°C bis zu ihrer Zersetzungstemperatur gummielastisches Verhalten zeigen. Die Ketten im Molekül können nicht abgleiten aufgrund der weitmaschigen Vernetzung des Elastomers. Zwischen -80°C und 20°C können sich die Kettensegmente allerdings bewegen. Die Temperatur, je nachdem, um welchen Kunststoff es sich handelt, variiert. Daher sind bei, von außen wirkenden Belastungen, in Abhängigkeit von der Temperatur, Verformungen möglich. Im Gegensatz zu den Thermoplasten sind Elastomere außer der TPE nicht schmelzend [18]. Der Elastizitätsmodul von den Elastomeren ist viel niedriger als der von Thermoplasten [38].

1.7.3 Duroplaste

Duroplaste sind Kunststoffe, die bis zur Zersetzungstemperatur durch chemisch engmaschige Strukturen gekennzeichnet und nicht schmelzend sind. Im Allgemeinen sind sie amorph und aufgrund ihrer Vernetzung tritt keine Mikro-Brownsche Bewegung auf. Bei diesen Kunststoffen können sich die Kettensegmente oberhalb der Glas temperatur bewegen, obwohl die Bewegung begrenzt ist. Nachdem Duroplaste vernetzt sind, ist keine Verarbeitung durchführbar [18].

1.8 Polystyrol (PS)

Die Polystyrole sind Kunststoffe, die aus Styrol bestehen und sie sind einer der wichtigsten Thermoplaste. Wenn Vinylbenzol polymerisiert wird, werden die Phenylgruppen statistisch verteilt. Als Ergebnis bildet sich das sogenannte Polystyrol, das sowohl amorph, transparent als auch ataktisch ist [5].

Die Polymerisation von Styrol verläuft in zwei Stufen. Der erste Schritt ist die Vorpolymerisation von Styrol. In diesem Schritt wird Styrol mit einem Radikalinitiator in Wasser bei 80°C für etwa zwei Tage vorpolymerisiert. Der Vorpolymerisationsprozess wird bis zur Abreaktion von 35% des Styrols zum PS fortgesetzt [39].

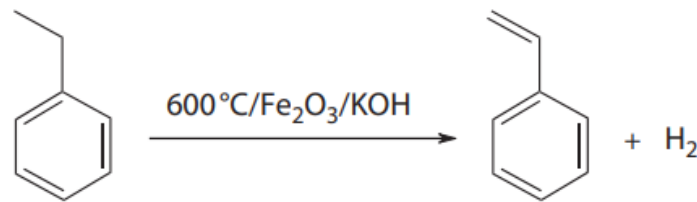


Abbildung 6: Ausbildung von Styrol [39]

Anschließend folgt ein Durchpumpen des viskosen Präpolymers in einen Turmreaktor. Dies geschieht im Laufe eines Tages und die Temperatur wird von 110°C auf 220°C gesteigert. Dadurch erhöht sich der Umwandlungsgrad auf fast 100% [39].

Schließlich werden Wasser und nicht umgesetztes Styrol unter Vakuum bei 230°C abdestilliert, woraufhin das verbleibende amorphe Polymer nacheinander zerkleinert und granuliert wird [39].

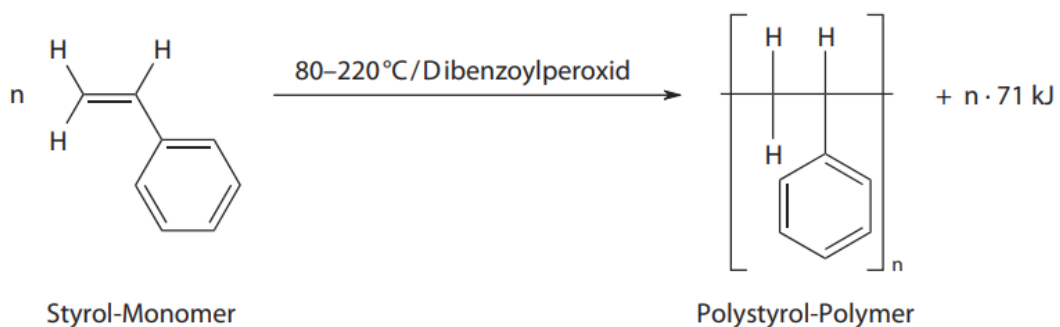


Abbildung 7: Entstehung von Polystyrol-Polymer aus Styrol-Monomer [39]

Je nach Benutzung der unterschiedlichen Katalysatoren werden verschiedene Polystyrol-Sorten erhalten. Mit der Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren werden Polystyrol-Typen erzielt, die opak und isotaktisch sind. Wenn statt der Ziegler-Natta-Katalysatoren die Metallocen-Katalysatoren verwendet werden, werden syndiotaktische Typen des Polystyrols erzielt [5].

Ataktisches PS hat eine harte und verhältnismäßig spröde Struktur. Neben diesen Eigenschaften ist es lichtdurchlässig. Nachdem es verarbeitet wird, werden Produkte mit einwandfreier Oberfläche von hoher Qualität erhalten [36]. Dank der einzigartigen Eigenschaften wird PS bevorzugt in Einsatzbereichen wie Gehäusen, Verpackungsmaterial und Kühlgeräte-Inlinern eingesetzt, wenn die Eigenschaften wie Durchsichtigkeit und/oder Steifigkeit gebraucht werden [40].

1.9 Polystyrolschaum

Polystyrol zeigt die Fähigkeit, gut schäumbar zu sein. Die Verfahren zur Erzeugung von Schäumen werden in drei verschiedene Gruppen unterteilt [24]:

- Das Extrusionsschaumverfahren
- Das Strukturschaumverfahren
- Das Partikelschaumverfahren auch Expandiertes Polystyrol (EPS) genannt [24].

1.9.1 Das Extrusionsschaumverfahren

Die Polystyrol-Schaumstoffe sind für ihre guten Eigenschaften von Wärmeisolierung bekannt. Sie sind zäh, aber trotz dieser positiven Eigenschaften ist ihre Tragfähigkeit niedrig. Extrusionsgeformte Polystyrol-Hartschaumstoffe, die als XPS abgekürzt werden, haben feine Poren. Sie können je nach Produzenten verschiedene Farben wie Grün, Rosa oder Blau aufweisen [4]. Obwohl XPS bessere mechanische Eigenschaften als EPS besitzt, sind seine Dämmwerte und sein Wärmespeichervermögen etwas schlechter als jene von EPS [4].

1.9.2 Das Strukturschaumverfahren

TSG steht für thermoplastischer Strukturschaumspritzguss. Bei dieser Methode werden die geschäumten Formteile an der Spritzgießmaschine durch die Zugabe von chemischem Treibmittel erzeugt. Die hergestellten Formteile haben eine Dichte zwischen 0,5 und 0,9 g/cm³. Die Treibmittel können auf zwei Arten angewandt werden [24]:

- durch Auftrommeln auf das Granulat,
- oder durch Zuführung im Direktbegasungsverfahren der Plastifiziereinheit [24].

1.9.3 Das Partikelschaumverfahren

Um die Schaumkugeln zu erzielen, wird zunächst ein Perlgranulat, welches ein Treibmittel beinhaltet, mit Hilfe eines Dampfstoßes vorgeschäumt. Anschließend werden die erbsengroßen Perlen weiter aufgeschäumt und zum Zweck des Verschweißens werden sie in Verbindung gebracht. Daraufhin folgen Platten oder Formteile, die eine gute Festigkeit, ein sehr gutes thermisches Isoliervermögen und ziemlich niedrige Wasseraufnahme und Wasserdurchlässigkeit besitzen [24].

Im Allgemeinen haben EPS-Werkstoffe eine sphärische Form. Sie besitzen einen Kohlenwasserstoff, welcher einen niedrigen Siedepunkt hat, beispielsweise Pentan. Die Struktur von EPS-Schaumprodukten ist geschlossenzellig [41]. Die geschlossene Struktur enthält Luft 96-98% des Volumens der Perlen [42].

EPS ist preislich sehr günstig und halbdurchlässig und EPS hat die Fähigkeit, Wasser zu absorbieren. Bei der Erzeugung von Luftraum werden Treibmittel wie Pentan oder Fluorchlorkohlenwasserstoffe verwendet. Weil die Hohlräume durch die eingeschlossene Luft gefüllt werden, wird das Material leichter und weist eine geringere Wärmeleitfähigkeit auf. Deshalb wird EPS als Dämmstoff in Form von Platten eingesetzt [43].

EPS steht für verschiedene Anwendungsgebiete zur Verfügung zum Beispiel: für Wärmedämmung der Gebäude und für die Verpackungsindustrie. Die Einsatzgebiete von EPS-Schaumstoffen sind allerdings nicht darauf beschränkt, sondern sie werden auch als Produkte im Kunsthandwerk verwendet [41].

1.10 Peroxide, TMPTMA und Divinylbenzol

Im Folgenden werden Informationen über die Reaktionswege und die Einsatzgebiete der verwendeten Additive erläutert.

Peroxide wie Diacylperoxide, Dialkylperoxide, Peroxyester und Peroxydicarbonat werden als Initiatoren eingesetzt [19].

Laut einer Studie von Buback et al. [44] verläuft der Mechanismus der Zersetzung von Dialkylperoxydicarbonaten, wie in **Abbildung 8** dargestellt ist. Der erste Schritt erfolgt durch die homolytische Spaltung der Bindung O-O, und führt zur Radikalbildung. Besteht ein ausreichendes Zeitintervall vor der Addition der Primärradikale (V, X, Y, Z) an ein Monomermolekül, können diese decarboxylieren. Das bedeutet, dass Kohlendioxid eliminiert wird und v, x, y, z erzeugt werden. R steht für C₂H₅ (V, v), X, x für n-C₁₄H₂₉, Y, y für n-C₁₆H₃₃, Z, z für CH₂C(C₂H₅)C₄H₉ [44].

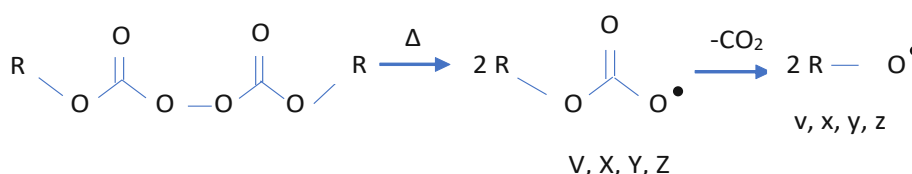


Abbildung 8: Zersetzungsmechanismus von Peroxan C126 nach Buback et al. [44]

Peroxan C126 und LP werden für die (Co)Polymerisation von Vinylchlorid und Vinylidenchlorid eingesetzt, zudem wird Peroxan LP auch für die (Co)Polymerisation von Acrylaten und Methacrylaten eingesetzt [45], [46].

M. Takamura et al. [47] haben die Peroxidgruppen je nach Zersetzungsrate in drei verschiedene Gruppen unterteilt. Die Untersuchung basiert auf dem Einfluss der Art von Peroxiden auf die Vernetzung. Die erste Gruppe besteht aus Peroxiden mit hoher Zersetzungsrate wie zum Beispiel Diacylperoxide, während die zweite Gruppe Peroxide wie Peroxyester mit mäßiger Zersetzungsrate wie zum Beispiel TBEC (BEC) enthält. Die dritte Gruppe umfasst Peroxide wie Dialkylperoxide mit der niedrigen Zersetzungsrate. Der Zersetzungsmechanismus von Peroxan LP nach M. Takamura et al. [47] wird in **Abbildung 9** dargestellt.

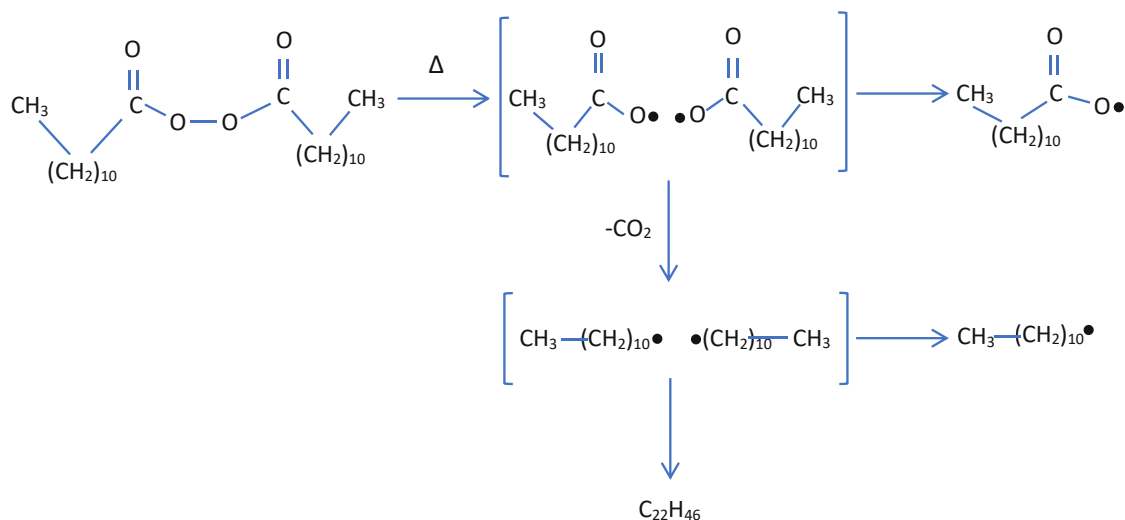


Abbildung 9: Zerfallsmechanismus von Peroxan LP nach M. Takamura et al. [47]

Peroxan DB (Di-tert-butylperoxid) wird für die (Co)Polymerisation von Ethylen, Styrol, Acrylaten und Methacrylaten eingesetzt [48]. In der Studie von Yip und Pritchard [49] wurde bereits angenommen, dass die Reaktionen für die Zersetzung von Di-tert-butylperoxid in der Gasphase ablaufen, siehe **Abbildung 10**.

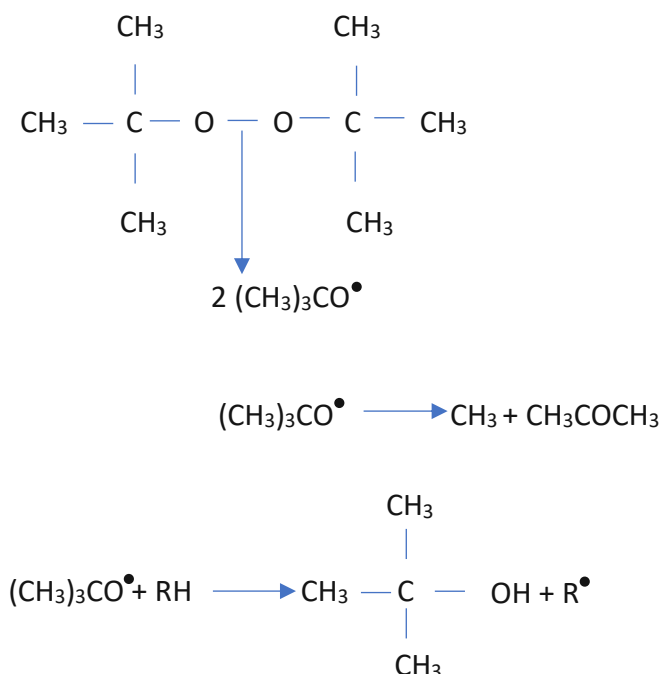


Abbildung 10: Zerfallsmechanismus von Di-tert-butylperoxid nach Yip und Pritchard [49]

Peroxan AEC wird für die (Co)Polymerisation von Styrol, Acrylaten und Methacrylaten angewendet [50]. Ausgehend von den Zersetzungsreaktionen, die bei den Arbeiten von Buback et al. [44], M. Takamura et al. [47], Yip und Pritchard [49] für andere Peroxide gezeigt wurden, läuft vermutlich der Hauptmechanismus der Zersetzungsreaktion von Peroxan AEC wie in folgender Abbildung ab.

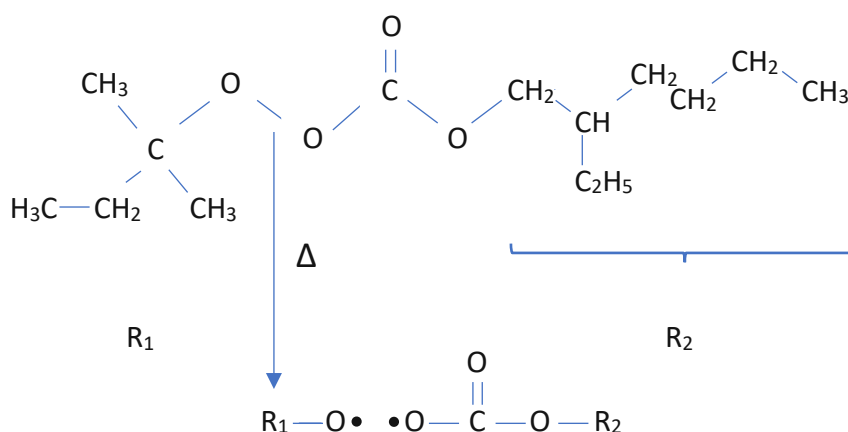


Abbildung 11: Zersetzungsmechanismus von Peroxan AEC

Peroxan BIC und BEC können für die (Co)Polymerisation von Styrol, Acrylaten und Methacrylaten gebraucht werden, außerdem Peroxan BEC auch für die (Co)Polymerisation von Ethylen [51], [52].

In der folgenden Abbildung ist zu sehen, wie ein reines flüssiges Peroxid (Luperox BEC) zersetzt wird. Dieses Peroxid ist vorzuziehen, wenn eine gute Vernetzungseffizienz erreicht werden soll [53].

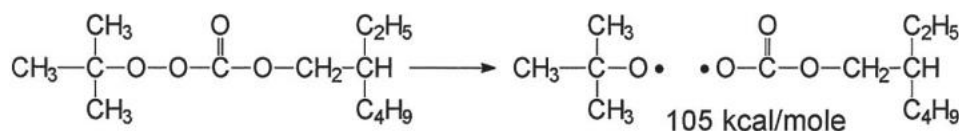


Abbildung 12: Zersetzungsmechanismus von Peroxan BEC [53]

Bee et al. [54] haben in ihrer Studie gezeigt, dass mit zunehmender Menge an TMPTMA der Gelgehalt aller Acrylnitril-Butadien-Styrol Proben nämlich allmählich erhöht wurde, was darauf hindeutet, dass TMPTMA durch die Elektronenbestrahlung die Bildung von Netzwerken in der ABS-Matrix fördert. Diese Netzwerke erfolgen durch die Freisetzung des Monomers von TMPTMA durch die Elektronenbestrahlung (siehe **Abbildung 13**).

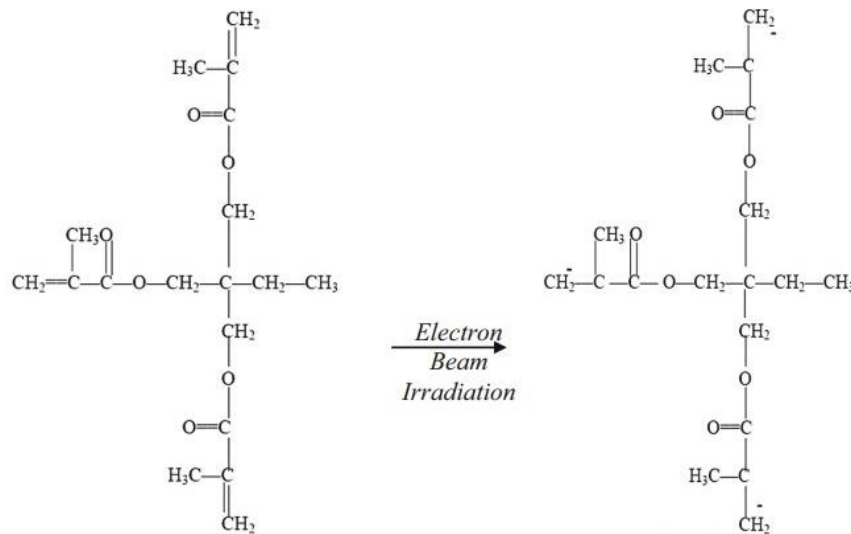


Abbildung 13: Die realisierten Reaktionen von TMPTMA durch die Elektronenbestrahlung nach Bee et al. [54]

Divinylbenzol 80% ist hitzeempfindlich und kann bei längerer Lichteinwirkung zu einer Zersetzungsreaktion führen [55].

Styrol ist weniger reaktiv als Divinylbenzol. Divinylbenzol hat die Fähigkeit, mit vielen anderen Monomeren zu homopolymerisieren und copolymerisieren und erhaltene Polymere werden vernetzt, weil Divinylbenzol zwei Vinyl Gruppen enthält [30]. In der folgenden Abbildung wird die Copolymerisation von Styrol und Divinylbenzol dargestellt [56].

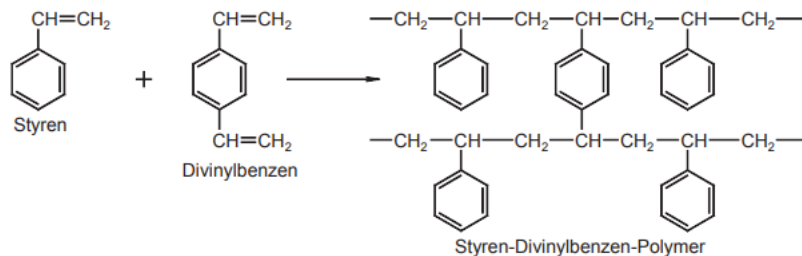


Abbildung 14: Copolymerisation von Styrol und Divinylbenzol [56]

2 Werkstoffe und Methoden

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den verwendeten Werkstoffen und den durchgeführten Testmethoden.

Für die Laborexperimente werden zwei unterschiedliche Materialien als Grundmaterialien verwendet. Diese sind PS 153F und PS 156F. Wegen seiner guten Eigenschaften wird PS 153F als Referenzmaterial verwendet und für Vergleiche herangezogen [1]. PS 156F soll in seinen Eigenschaften an PS 153F angenähert werden. Im Weiteren folgen die Eigenschaften dieser Ausgangsmaterialien.

2.1 Styrolution PS 153F

Aus **Tabelle 1** können die Eigenschaften von PS 153F, dem Referenzmaterial, entnommen werden. Laut der Experimente an der TU Wien hat PS 153F einen MFR-Wert von 6 g/10 min.

Tabelle 1: Eigenschaften von PS 153F [1]

Eigenschaften	Werte	Einheit	Testmethode
Schmelze-Volumenfließrate, MVR (200°C, 5 kg)	7,5	cm ³ /10 min	ISO 1133
Zugmodul	3050	MPa	ISO 527
Streckdehnung	1,5	%	ISO 527
Dichte	1040	kg/m ³	ISO 1183

2.2 Styrolution PS 156F

In **Tabelle 2** sind die Eigenschaften von PS 156F zu finden, dieses Material galt es zu modifizieren im Zuge dieser wissenschaftlichen Arbeit. Im Gegensatz zu PS 153F besitzt PS 156F einen höheren MFR-Wert von 25 g/10 min, welcher in den Laborexperimenten der TU Wien ermittelt wurde.

Tabelle 2: Eigenschaften von PS 156F [2]

Eigenschaften	Werte	Einheit	Testmethode
Schmelze-Volumenfließrate, MVR (200°C, 5 kg)	30	cm ³ /10 min	ISO 1133
Zugmodul	3200	MPa	ISO 527
Nominelle Bruchdehnung	1,5	%	ISO 527
Dichte	1040	kg/m ³	ISO 1183

2.3 Additive

Für die Laborexperimente wurde mit verschiedenen Additiven gearbeitet. Auf diese soll in den nachfolgenden Kapiteln kurz eingegangen werden.

Um das Ziel die Molmasse des PS 156F zu erhöhen, wurden zwei Strategien verfolgt: Einerseits wurde versucht, Langkettenverzweigungen zu initiieren und andererseits eine leichte Vernetzung zu erzeugen. Zum einen wurden verschiedene Peroxide verwendet, zum anderen wurde TMPTMA allein und in Kombination mit verschiedenen Peroxiden sowie Divinylbenzol 80% eingesetzt.

2.3.1 Peroxide

Peroxidverbindungen enthalten Peroxidgruppen (-O-O-), die sehr temperaturlabil sind und sie damit zu sehr reaktiven chemischen Verbindungen machen. Daher muss bei der Lagerung von Peroxiden sehr auf die Lagertemperatur geachtet werden, um keine unerwünschten Zerfallsreaktionen hervorzurufen [39].

Peroxidverbindungen werden als Radikalstarter für Polymerisationsreaktionen verwendet. Dabei ist vor allem deren Halbwertszeittemperatur von Bedeutung. Die Halbwertszeit ist jene Zeit, bei der die Hälfte der Peroxide bei einer definierten Temperatur zerfallen ist [39].

Zur Modifizierung des Materials PS 156F wurden verschiedene Peroxide verwendet, welche nachfolgend angeführt werden.

Tabelle 3: Eigenschaften von Peroxan LP fein [57]

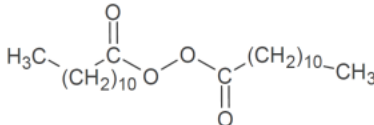
Peroxan LP fein	
Dilauroylperoxid	
Struktur:	
Aussehen:	weißes Pulver
Peroxidgehalt:	min. 98%
Aktivsauerstoffgehalt:	min. 3,97%
Löslichkeit:	unlöslich in Wasser

Tabelle 4: Eigenschaften von Peroxan C126 [45]

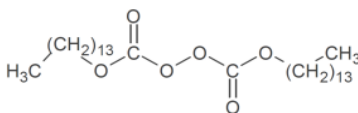
Peroxan C126	
Dimyristylperoxydicarbonat	
Struktur:	
Aussehen:	weiße Flakes
Peroxidgehalt:	min. 95%
Aktivsauerstoffgehalt:	min. 2,95%
Halbwertszeit in Chlorbenzol:	100°C (1min)

Tabelle 5: Eigenschaften von Peroxan LP [46]

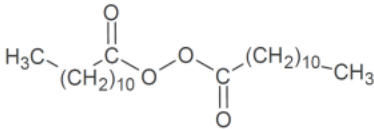
Peroxan LP	
Dilauroylperoxid	
Struktur:	 <chem>CCCCCCCCCCCC(=O)OOC(=O)CCCCCCCCCCCC</chem>
Aussehen:	weiße Flakes
Peroxidgehalt:	min. 99%
Aktivsauerstoffgehalt:	min. 3,97%
Halbwertszeit in Chlorbenzol:	117°C (1min)

Tabelle 6: Eigenschaften von Peroxan DB [48]

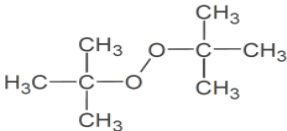
Peroxan DB	
Di-tert-butylperoxid	
Struktur:	 <chem>CC(C)(C)OC(C)(C)C</chem>
Aussehen:	klare Flüssigkeit
Peroxidgehalt:	min. 98%
Aktivsauerstoffgehalt:	min. 10,72%
Halbwertszeit in Chlorbenzol:	183°C (1min)

Tabelle 7: Eigenschaften von Peroxan AEC [50]

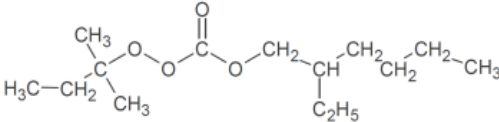
Peroxan AEC	
Tert-Amyl peroxy 2-ethylhexyl carbonat	
Struktur:	
Aussehen:	klare Flüssigkeit
Peroxidgehalt:	min. 94%
Aktivsauerstoffgehalt:	min. 5,78%
Halbwertszeit in Chlorbenzol:	151°C (1min)

Tabelle 8: Eigenschaften von Peroxan BIC [51]

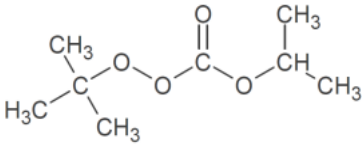
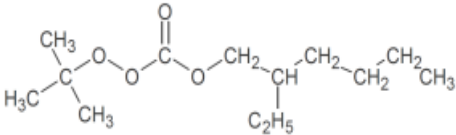
Peroxan BIC	
Tert-Butyl peroxyisopropylcarbonat	
Struktur:	
Aussehen:	klare Flüssigkeit
Peroxidgehalt:	ca. 75%
Aktivsauerstoffgehalt:	ca. 6,81%
Halbwertszeit in Chlorbenzol:	155°C (1min)

Tabelle 9: Eigenschaften von Peroxan BEC [52]

Peroxan BEC	
Tert-Butyl peroxy 2-ethylhexyl carbonat	
Struktur:	
Aussehen:	klare Flüssigkeit
Peroxidgehalt:	min. 97%
Aktivsauerstoffgehalt:	min. 6,3%
Halbwertszeit in Chlorbenzol:	154°C (1min)

2.3.2 Trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA)

Weiters wurden auch Mischungen mit verschiedenen Konzentrationen an TMPTMA durchgeführt. Diese wurden mit und ohne unterschiedliche Konzentrationen an Peroxiden zusammen eingesetzt.

Tabelle 10: Eigenschaften von TMPTMA [58]

Trimethylolpropane trimethacrylate	
TMPTMA	
Formel:	C ₁₈ H ₂₆ O ₆
Molekulargewicht:	338,40 g/mol
Aussehen:	klar, viskose Flüssigkeit

2.3.3 Divinylbenzol 80%

Um PS 156F zu modifizieren, wurde auch Divinylbenzol 80% verwendet. Dieses wurde mit Peroxan LP zusammen eingesetzt. In **Tabelle 11** sind die Eigenschaften von Divinylbenzol 80% zusammengefasst.

Tabelle 11: Eigenschaften von Divinylbenzol 80% [55]

Divinylbenzol 80%	
Warenname:	Divinylbenzol 80% (stabilisiert mit 4-tert-Butylbrenzcatechin) zur Synthese
Formel:	$C_{10}H_{10}$
Aussehen:	Gelb, flüssig
Dichte:	0,915 – 0,921 g/cm ³ (bei 20°C)
Flammpunkt:	70°C – ASTM D 56

2.4 Mahlgutherstellung

Für die Herstellung des reinen Granulats und der Formulierungen wird im Labor ein drei Zonen Einschneckenextruder vom Typ *Extron EX 18-26-1.5* eingesetzt. Es wurden unterschiedliche Temperaturprogramme verwendet (siehe **Tabelle 12**). Die Schneckendrehzahl wird mit 70 1/min eingestellt.

Tabelle 12: Prozessparameter beim Laborextruder

Versuchsreihe	Zone 1 (°C)	Zone 2 (°C)	Zone 3 (°C)
1)	165	170	170
2)	165	180	180
3)	165	200	200

Nach dem Extrusionsverfahren werden Stränge von unterschiedlicher Größe erhalten. Diese werden nach Zerkleinerung mittels einer Zange der Mühle *Fritsch Pulverisette 19* zugeführt. Die verwendete Mühle wird in **Abbildung 15** angegeben.



Abbildung 15: Die verwendete Mühle Fritsch Pulverisette 19

2.5 Plattenherstellung Presse

Die Proben, die für die dehn rheologischen und scherrheologischen Untersuchungen erforderlich sind, werden mittels Pressen gewonnen. Die Pressevorgänge werden auf der Presse *Collin P 200 P* realisiert. Für die Untersuchungen von Dehn rheologie und Scherrheologie stehen unterschiedliche Schablonen zur Verfügung. Die Schablonen mit quadratischen Platten (siehe **Abbildung 16**), welche die Länge einer Seite 60 mm und 0,8 mm Dicke besitzen, werden für die dehn rheologischen Untersuchungen verwendet. Die nach dem Pressvorgang erhaltenen Proben werden mit Hilfe eines Stanley messers in kleine Stücke von 20 mm Länge und 8 mm Breite zerteilt. Die Schablone mit kreisförmigen Plättchen werden für die scherrheologischen Untersuchungen gebraucht (siehe **Abbildung 17**). Sie haben einen Durchmesser von 25 mm und eine Dicke von 1,2 mm. Das Mahlgut wird auf der jeweiligen Schablone verteilt und wird einem Pressvorgang unterzogen.

Dabei wurden die Parameter der Presse zugrunde gelegt, die Bittner [59] in den vergangenen Jahren in seiner Studie am Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie, E308 verwendet hat.

Tabelle 13: Eingesetzte Parameter der Presse

	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Phase 5
Temperaturprofil 1 [°C]	170	170	170	170	30
Temperaturprofil 2 [°C]	180	180	180	180	30
Temperaturprofil 3 [°C]	180	200	200	180	30
Zeit [min]	10	4	5	1	12
Druck [bar]	1	5	30	30	40
Heizrate [K/min]	0	0	0	0	15

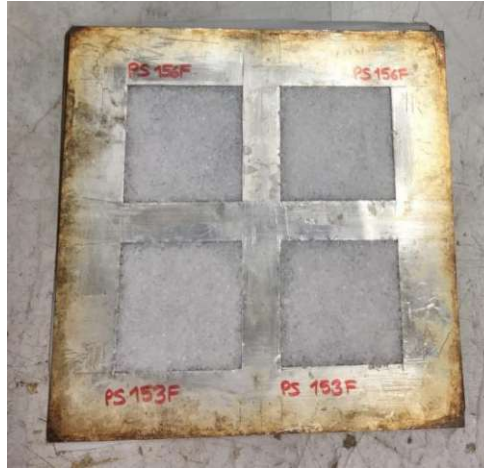


Abbildung 16: Quadratische Platten befüllt mit Mahlgut



Abbildung 17: Kreisförmige Plättchen befüllt mit einer Formulierung

2.6 Rheologie

Im weiteren Verlauf werden die verwendeten rheologischen Testmethoden erklärt.

2.6.1 Schmelze-Massefließrate (MFR)

Auf Englisch ist die Schmelze-Massefließrate als “melt mass-flow rate” (MFR) bekannt. Die MFR kann als die Masse des Materials definiert werden, die unter materialabhängigen bestimmten Bedingungen innerhalb eines bestimmten Zeitraums extrudiert wird [60].

Zur Bestimmung der MFR wird das Gerät *Melt Flow Basic 3100.000* von Karg Industrietechnik (siehe **Abbildung 18** li.) verwendet. Es wird nach DIN EN ISO 1133 [60] vorgegangen. In Anlehnung der Angaben am Datenblatt [1], [2] wird immer mit einer Temperatur von 200°C gearbeitet und zur Messung wird die 5 kg Masse der Auflagegewichte verwendet. Die Messzeit pro Abschnitte wird für alle Versuche mit 10 Sekunden gewählt.



Abbildung 18: Messgerät von MFR Melt Flow Basic 3100.000 (li.) und die Auflagemasse von 5 kg (re.)

Die Massen der erhaltenen Abschnitte werden in einer Waage verwogen. Zur Berechnung der MFR aus den Massen wird folgende Formel verwendet [60]:

$$\text{MFR}(T, m_{\text{nom}}) = \frac{600 * m}{t} \text{ [g/10 min]} \quad 2.1$$

T [°C]: die Prüftemperatur

m_{nom} [kg]: die Masse, welche die Nennlast ausdrückt

m [g]: der Mittelwert der Masse der Abschnitte

t [s]: das Zeitintervall für das Abschneiden

Für die Laboruntersuchungen entspricht die Formel 2.2:

$$\text{MFR}(200^{\circ}\text{C}, 5 \text{ kg}) = \frac{600 \text{ s} * m}{10 \text{ s}} \text{ [g/10 min]} \quad 2.2$$

2.6.2 Scherrheologie

Die Rheologie gibt Auskunft über das rheologische Verhalten von Kunststoffen, die sich in der Schmelze befinden. Sowohl rotatorische als auch oszillatorische Verfahren sind möglich. Durch diese Verfahren werden die Schmelzviskosität und viskoelastischen Eigenschaften der Schmelzen festgestellt [61].

Um die Schmelzviskosität der Kunststoffe zu ermitteln, werden Platten-Rheometer eingesetzt. Platten-Rheometer enthalten eine feststehende Platte und in einiger Entfernung kann ein flacher Stempel angebracht werden oder einer mit Kegel, der beim Platten-Rheometer schwingt [61].

Im Platte-Platte Rheometer sind zwei zueinander parallel stehende Platten vorhanden, die einen Radius R und einen Abstand H besitzen. Der Radius von der rotierenden Platte, die oben steht und die Höhe vom Spalt haben eine Einwirkung auf das Geschwindigkeitsgefälle. Wenn eine Veränderung im Plattenabstand oder in der Winkelgeschwindigkeit auftritt, können großräumige Änderungen der Schergeschwindigkeit in einer Platte-Platte Anordnung beobachtet werden. In folgender Abbildung wird der Aufbau eines Platte-Platte Rheometers veranschaulicht [62].

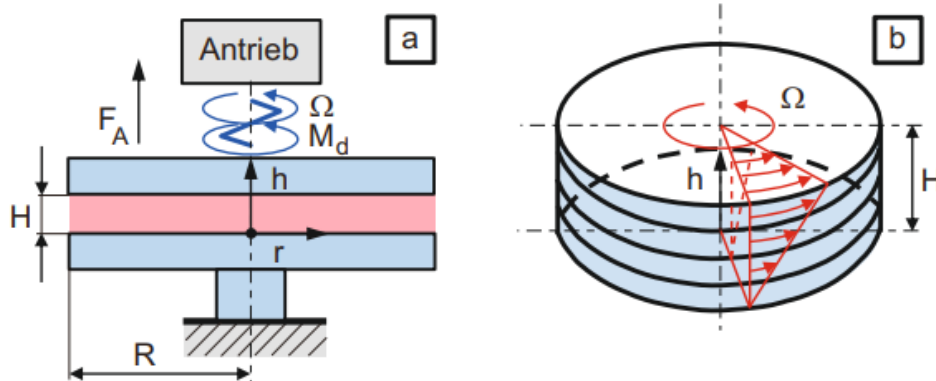


Abbildung 19: Der Aufbau eines Platten-Platten Rheometers [62]

Es werden Speicher- und Verlustmodul dargestellt. Unter dem Cross-Over-Punkt (COP) wird ein Schnittpunkt von diesen Kurven verstanden, der sich in einem Speichermodul & Verlustmodul- Kreisfrequenz Diagramm befindet. Der COP gibt Auskunft über die Molmasse und Molmassenverteilung von einem Probekörper [63].

Der COP bewegt sich nach oben, wenn die Molmassenverteilung eng ist und bei einer weiten Molmassenverteilung nach unten. Wenn ein Kunststoff lange Polymerketten oder verzweigte Molekülketten aufweist, ändert sich die Position vom COP nach links. Geht es um die kurzen Polymerketten oder jene, die nicht so verzweigt sind, so ändert sich die Position des COP nach rechts. Das vorliegende Diagramm (siehe **Abbildung 20**) zeigt diese erwähnten Änderungen [63].

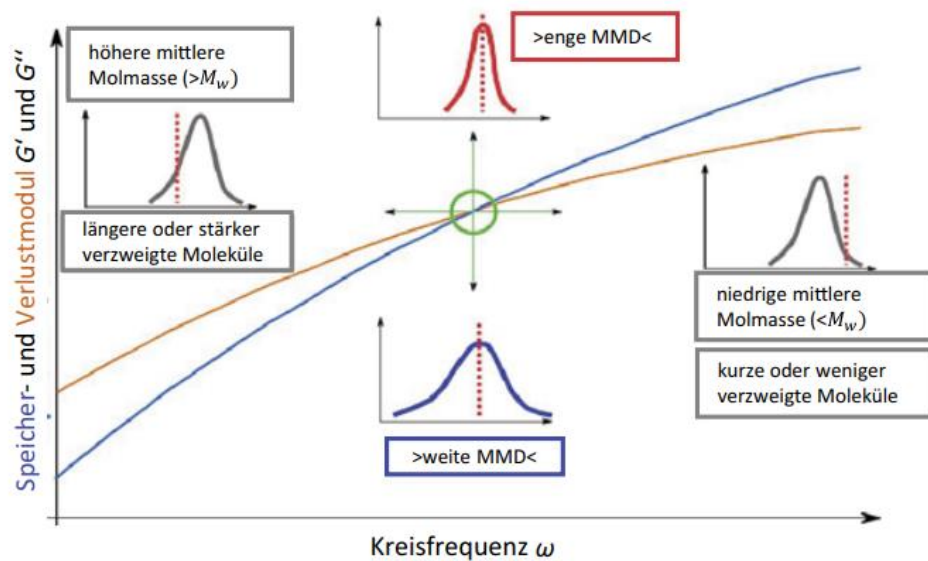


Abbildung 20: Schlussfolgerungen von Positionsänderungen des Cross-Over-Punktes auf die Eigenschaften [63]

Mit der Erfassung der Werte vom Speicher- und Verlustmodul wird außerdem ein Diagramm erhalten, in dem die komplexe Viskosität entsprechend der Kreisfrequenz aufgezeigt wird. Die komplexe Viskosität wird als $|\eta^*|$, Speichermodul als G' und Verlustmodul als G'' angegeben. Die Werte vom Speicher- und Verlustmodul sind unterschiedlich für den elastischen und viskosen Bereich. Allgemein ist erkennbar, dass sich die Werte der komplexen Viskosität mit der Erhöhung der Temperaturen verringern [63].

Für die scherrheologischen Experimente steht ein *Anton Paar MCR 302* mit einem Messsystem *PP25-SN39840* zur Verfügung. Es wird ein Frequency Sweep durchgeführt. Das dazugehörige Spaltmaß ist 1 mm. Die Messung findet unter Stickstoffatmosphäre statt. Die Untersuchungen im Frequency Sweep werden bei den Temperaturen 200°C, 180°C und 170°C verwirklicht und die Kreisfrequenz wird von 628-0,01 rad/s verringert.

Mittels des Steady Shear Programms werden die Hüllkurven ermittelt. Die Hüllkurven werden benötigt, um den Linearviskoelastischen (LVE) Bereich abzubilden und um damit die erstellten Diagramme auszuwerten [20]. Die Scherrate im Steady Shear Programm wird anfangs als $0,1 \text{ s}^{-1}$ und $0,001 \text{ s}^{-1}$ eingestellt. Da mit dem Wert von $0,1 \text{ s}^{-1}$ stetigere Ergebnisse erzielt werden, ist dieser für weitere Untersuchungen gegenüber der Scherrate $0,001 \text{ s}^{-1}$ zu bevorzugen und für die dazugehörigen Werte für die Diagramme der Dehnrheologie zu verwenden. Die in der Dehnrheologie verwendeten Temperaturen werden an die der Hüllkurven angepasst, d.h. wird bei der Dehnrheologie zum Beispiel eine Temperatur von 180°C eingestellt, so ist dieselbe Temperatur auch bei den Hüllkurven einzustellen.

2.6.3 Dehnrheologie

Aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens der viskoelastischen Flüssigkeiten bei der Scher- und Dehnbeanspruchung, ist es notwendig, ihr Verhalten auch bei der Dehnbeanspruchung zu berücksichtigen. Dieses Vorgehen hat zur Entwicklung der Dehnrheometrie geführt [62]. Die Dehnrheologie zeigt, dass die Schmelzefestigkeit für das Schäumen relevant ist [64].

Der Dehnrheometer, der für Schmelzen, die hochviskos sind, zur Verfügung steht, ist ein Gerät, welches mit zeitlich konstanter Zugspannung oder Dehngeschwindigkeit arbeitet und anhand dessen eine isotherme homogene Dehnung erzielt [62].

Der Proportionalitätsfaktor, welcher als die Dehnaviskosität (η_D) bezeichnet wird, hat einen dreifach höheren Wert im Vergleich zur Scherviskosität (η_S). Die Beziehung zwischen der Dehnaviskosität und der Scherviskosität ist nach Trouton definiert und wird in **Abbildung 21** präsentiert. Diese Beziehung ist gültig nur bei sehr geringen Deformationsgeschwindigkeiten [63].

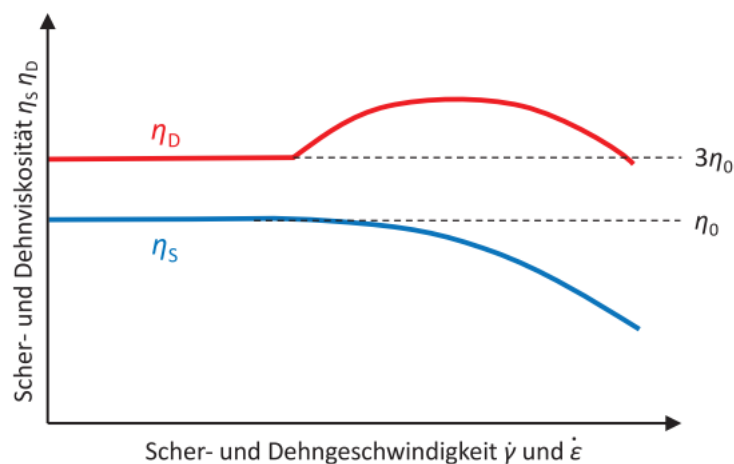


Abbildung 21: Die Beziehung zwischen der Scher- und Dehnaviskosität [63]

Für die Messungen wird ein Typ von *Anton Paar MCR 302* verwendet, dessen Messsystem *SER-HV-P01* ist. Die Messung wird unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Bevor mit der Messung begonnen wird, wird die geeignete Dehnrates 0,1 s⁻¹, 1 s⁻¹ und 5 s⁻¹ gewählt und für jede Dehnrates werden bis zu drei Proben gemessen.

Bei den Experimenten wird mit einer Temperatur von 180°C und für einige Versuche mit 170°C gearbeitet.

Um von einer Verfestigung der Schmelze sprechen zu können, ist es erforderlich, einen Anstieg über LVE-Kurve zu beobachten. Zum Definieren des Dehnungsfließverhaltens einiger Polymerflüssigkeiten wird „strain hardening“ verwendet [20].

„Strain hardening coefficient“ (SH-Koeffizient) wird erhalten, indem der höchste Wert der Dehnviskosität $\eta_e(t)$ bei jeder Hencky Dehnrates durch den Wert der Dehnviskosität von der LVE-Kurve $\eta_e^0(t)$ zum identischen Zeitpunkt dividiert wird. Die Formel lautet [65]:

$$SH = \frac{\eta_e(t)}{\eta_e^0(t)} \quad 2.3$$

In **Abbildung 22** wird ein *Anton Paar MCR 302* mit einem Messsystem *SER-HV-P01*, bei dem die dehn rheologischen Untersuchungen durchgeführt werden, gezeigt.

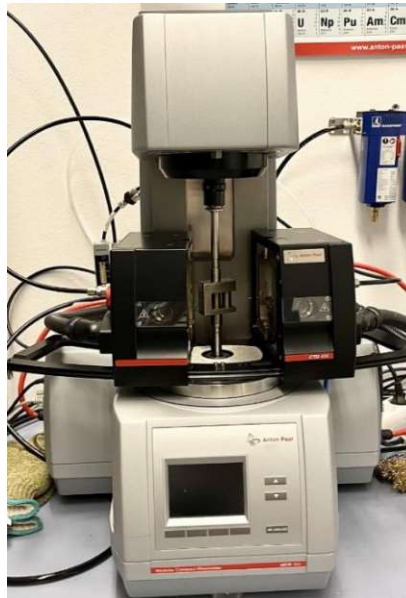


Abbildung 22: Anton Paar MCR 302

2.7 Prüfparameter Zusammenfassung

Die Ausgangsmaterialien (PS 153F und 156F) wurden bei verschiedenen Temperaturen im Laborextruder (*Extron EX-18-26-1.5*) extrudiert, sodass der Einfluss der Extrusionstemperatur untersucht werden kann. Im Laufe der Untersuchungen wurde PS 156F mit unterschiedlichen Additiven im Extruder zusammengeführt, um zu sehen, ob die rheologischen Eigenschaften von PS 153F erreicht werden können.

In folgenden Tabellen wird die Übersicht aller Experimente angegeben. Es wurden insgesamt 6 Peroxide in verschiedenen Konzentrationen ausprobiert, darüber hinaus TMPTMA und Divinylbenzol 80%.

Obwohl die in den Experimenten verwendeten Peroxan LP und LP fein fast identisch sind, sind einige Unterschiede zwischen ihnen vorhanden. Peroxan LP enthält min. 99% Peroxidgehalt, während Peroxan LP fein min. 98% Peroxidgehalt enthält. Außerdem wird Peroxan LP für die (Co)Polymerisation von Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylaten und Methacrylaten eingesetzt, während Peroxan LP fein Einsatzgebiete wie die Härtung von hochgefüllten Methacrylatharzen hat [46], [57].

Tabelle 14: Übersicht der in verschiedenen Geräten verwendeten Temperaturen

Extrusion	Plattenherstellung	Scherrheologie	Dehnrheologie
170°C	170°C	170°C	170°C
180°C	180°C	180°C	180°C
180°C	200°C	180°C	180°C
180°C	200°C	200°C	180°C
200°C	180°C	180°C	180°C
200°C	200°C	180°C	180°C
200°C	200°C	200°C	180°C

Tabelle 15: Zusammenfassung der Prüfparameter bei einer Extrusion mit einer Temperatur von 170°C

Formulierung	Bezeichnung	Extrusion	Plattenherstellung	Scherrheologie	Dehnrheologie
Reines PS 153F	PS 153F-1	170°C	170°C	170°C	170°C
Reines PS 156F	PS 156F-1	170°C	170°C	170°C	170°C
PS 156F + 0,4wt% LP fein	0,4LP fein-1	170°C	170°C	170°C	170°C
PS 156F + 0,8wt% LP fein	0,8LP fein-1	170°C	170°C	170°C	170°C
PS 156F + 0,5wt% C126	0,5PC-1	170°C	170°C	170°C	170°C
PS 156F + 1wt% C126	1PC-1	170°C	170°C	170°C	170°C

Tabelle 16: Zusammenfassung der Prüfparameter bei einer Extrusion und einer Dehnrheologie jeweils mit einer Temperatur von 180°C

Formulierung	Bezeichnung	Extrusion	Plattenherstellung	Dehnrheologie
Reines PS 153F	PS 153F-2	180°C	200°C	180°C
Reines PS 156F	PS 156F-2	180°C	200°C	180°C
PS 156F + 0,4wt% LP	0,4LP-2	180°C	200°C	180°C

Werkstoffe und Methoden

Tabelle 17: Zusammenfassung der Prüfparameter bei einer Extrusion mit einer Temperatur von 180°C und einer Presse mit einer Temperatur von 200°C

Formulierung	Bezeichnung	Extrusion	Plattenherstellung	Scherrheologie
Reines PS 153F	PS 153F-2a	180°C	200°C	180°C
Reines PS 156F	PS 156F-2a	180°C	200°C	180°C
PS 156F + 0,4wt% LP	0,4LP-2a	180°C	200°C	180°C
Reines PS 153F	PS 153F-2b	180°C	200°C	200°C
Reines PS 156F	PS 156F -2b	180°C	200°C	200°C
PS 156F + 0,4wt% LP	0,4LP -2b	180°C	200°C	200°C

Tabelle 18: Zusammenfassung der Prüfparameter bei einer Extrusion und einer Presse jeweils mit einer Temperatur von 180°C

Formulierung	Bezeichnung	Extrusion	Plattenherstellung	Scherrheologie	Dehnrheologie
Reines PS 153F	PS 153F	180°C	180°C	180°C	180°C
Reines PS 156F	PS 156F	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,1wt% LP	0,1LP	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,4wt% LP fein	0,4LP fein	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,8wt% LP fein	0,8LP fein	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 2,4wt% LP	2,4LP	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,5wt% C126	0,5PC	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 1wt% C126	1PC	180°C	180°C	180°C	180°C

Werkstoffe und Methoden

PS 156F + 0,4wt% AEC	0,4AEC	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,4wt% DB	0,4DB	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,4wt% BIC	0,4BIC	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,4wt% TMPTMA	0,4TMPTMA	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,8wt% TMPTMA	0,8TMPTMA	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 1,5wt% TMPTMA	1,5TMPTMA	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 153F + 0,1wt% LP + 0,4wt% TMPTMA	153F+0,1LP+0,4TMPTMA	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,1wt% LP + 0,1wt% TMPTMA	0,1LP+0,1TMPTMA	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,1wt% LP + 0,4wt% TMPTMA	0,1LP+0,4TMPTMA	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,1wt% LP + 0,4wt% TMPTMA-Firma	F-0,1LP+0,4TMPTMA	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,1wt% LP + 0,8wt% TMPTMA	0,1LP+0,8TMPTMA	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,1wt% LP + 2,4wt% TMPTMA	0,1LP+2,4TMPTMA	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,4wt% LP + 0,1wt% TMPTMA	0,4LP+0,1TMPTMA	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,4wt% LP + 0,2wt% TMPTMA	0,4LP+0,2TMPTMA	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,4wt% LP + 0,8wt% TMPTMA	0,4LP+0,8TMPTMA	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,4wt% AEC + 0,1wt% TMPTMA	0,4AEC+0,1TMPTMA	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,1wt% AEC + 0,4wt% TMPTMA	0,1AEC+0,4TMPTMA	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,4wt% BIC + 0,1wt% TMPTMA	0,4BIC+0,1TMPTMA	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,4wt% LP + 0,1wt% Divinylbenzol 80%	0,4LP+0,1Div.	180°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,4wt% LP + 0,4wt% Divinylbenzol 80%	0,4LP+0,4Div.	180°C	180°C	180°C	180°C

Werkstoffe und Methoden

Tabelle 19: Zusammenfassung der Prüfparameter bei einer Extrusion mit einer Temperatur von 200°C und einer Presse mit einer Temperatur von 180°C

Formulierung	Bezeichnung	Extrusion	Plattenherstellung	Scherrheologie	Dehnrheologie
Reines PS 153F	PS 153F-3	200°C	180°C	180°C	180°C
Reines PS 156F	PS 156F-3	200°C	180°C	180°C	180°C
PS 156F + 0,4wt% LP	0,4LP-3	200°C	180°C	180°C	180°C

Tabelle 20: Zusammenfassung der Prüfparameter bei einer Extrusion und einer Presse jeweils mit einer Temperatur von 200°C

Formulierung	Bezeichnung	Extrusion	Plattenherstellung	Dehnrheologie
Reines PS 153F	PS 153F-4	200°C	200°C	180°C
Reines PS 156F	PS 156F-4	200°C	200°C	180°C
PS 156F + 0,1wt% LP + 0,4wt% TMPTMA	0,1LP+0,4TMPTMA-4	200°C	200°C	180°C
PS 156F + 0,4wt% AEC + 0,1wt% TMPTMA	0,4AEC+0,1TMPTMA-4	200°C	200°C	180°C
PS 156F + 0,1wt% AEC + 0,4wt% TMPTMA	0,1AEC+0,4TMPTMA-4	200°C	200°C	180°C
PS 156F + 0,4wt% LP fein	0,4LP fein-4	200°C	200°C	180°C
PS 156F + 0,8wt% LP fein	0,8LP fein-4	200°C	200°C	180°C
PS 156F + 0,5wt% C126	0,5PC-4	200°C	200°C	180°C
PS 156F + 1wt% C126	1PC-4	200°C	200°C	180°C

Werkstoffe und Methoden

Tabelle 21: Zusammenfassung der Prüfparameter bei einer Extrusion mit einer Temperatur von 200°C, einer Scherrheologie mit einer Temperatur von 180°C für die Formulierungen mit der Kategorie von -4a und von 200°C für die Formulierungen mit der Kategorie von -4b

Formulierung	Bezeichnung	Extrusion	Plattenherstellung	Scherrheologie
Reines PS 153F	PS 153F-4a	200°C	200°C	180°C
Reines PS 156F	PS 156F-4a	200°C	200°C	180°C
PS 156F + 0,1wt% LP + 0,4wt% TMPTMA	0,1LP+0,4TMPTMA-4a	200°C	200°C	180°C
PS 156F + 0,4wt% AEC + 0,1wt% TMPTMA	0,4AEC+0,1TMPTMA-4a	200°C	200°C	180°C
PS 156F + 0,1wt% AEC + 0,4wt% TMPTMA	0,1AEC+0,4TMPTMA-4a	200°C	200°C	180°C
Reines PS 153F	PS 153F-4b	200°C	200°C	200°C
Reines PS 156F	PS 156F-4b	200°C	200°C	200°C
PS 156F + 0,4wt% LP fein	0,4LP fein-4b	200°C	200°C	200°C
PS 156F + 0,8wt% LP fein	0,8LP fein-4b	200°C	200°C	200°C
PS 156F + 0,5wt% C126	0,5PC-4b	200°C	200°C	200°C
PS 156F + 1wt% C126	1PC-4b	200°C	200°C	200°C

2.8 Granulatherstellung SUNPOR Kunststoff GmbH

Aufgrund der Ergebnisse, der im TU-Labor durchgeführten Untersuchungen wurden die folgenden Formulierungen entschieden, in der Firma SUNPOR Kunststoff GmbH herzustellen:

1. PS 156F + 0,1wt% LP + 0,4wt% TMPTMA
2. PS 156F + 0,4wt% BIC + 0,1wt% TMPTMA

Ziel war sie in der Firma versuchsweise für die Schaumherstellung einzusetzen. Statt Peroxan BIC wurde aus organisatorischen Gründen das Peroxan BEC verwendet. Dementsprechend beinhaltet die Formulierung 2 der Firma:

- 2*. PS 156F + 0,4wt% BEC + 0,1wt% TMPTMA

Von jeder Formulierung wird eine 10 kg Mischung zum Extrudieren vorbereitet. In den **Tabelle 22** und **Tabelle 23** ist zu sehen, wie viel Gramm von welchen Reinmaterialien, Peroxiden und TMPTMA in den 10 kg Mischungen vorhanden sind.

Tabelle 22: Inhalt der ersten Formulierung in der 10 kg Mischung

	1.Versuchsreihe
PS 156F	9950 g
Peroxan LP	10 g
TMPTMA	40 g

Tabelle 23: Inhalt der zweiten Formulierung in der 10 kg Mischung

	2.Versuchsreihe
PS 156F	9950 g
Peroxan BEC	40 g
TMPTMA	10 g

Diese Formulierungen werden am Extruder der Firma SUNPOR Kunststoff GmbH extrudiert. Es handelt sich um eine reine Compoundierung/ Reaktivextrusion.

Weiters wurde für jede Formulierung ein Versuch durchgeführt, um graphithaltiges EPS Ausgangsmaterial zu produzieren. Der hergestellte Rohstoff, deren Formulierung PS 156F + 0,1wt% LP + 0,4wt% TMPTMA ist, ist in **Abbildung 23** (li.) und dazugehöriges graphithaltiges EPS Ausgangsmaterial (re.) zu sehen.

Es konnte von beiden Formulierungen ausreichend Menge erzeugt werden, um den Aufschäumtest durchzuführen.



Abbildung 23: Der hergestellte Rohstoff (li.) und dazugehöriges graphithaltiges EPS Ausgangsmaterial (re.)

2.9 Aufschäumtest SUNPOR Kunststoff GmbH

Für den Aufschäumtest wird in einem Topf Wasser hinzugefügt und auf 120°C aufgeheizt. Nachdem das Wasser zu kochen begonnen hat, wird eine Handvoll EPS Ausgangsmaterial durch das Sieb und dann in den Topf gegeben. Zuerst wurden nach 30 Sekunden die Schäume herausgenommen. Diese Versuche werden fortgesetzt bis 100 s oder 110 s je nach Kollaps gesehen, indem die Wartezeit in jedem Versuch um 10 s verlängert wird. Dieser Aufschäumtest wird für beide Formulierungen durchgeführt. Um Vergleichbarkeit zu gewährleisten, werden nach jedem Versuch die Massen der Schäume gewogen und ihr Wert erfasst.



Abbildung 24: EPS-Schaum der ersten Formulierung

3 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen berichtet, zunächst für die Vorversuche, dann für die Versuche, die daraus folgend durchgeführt wurden.

3.1 Vorversuche

Um die optimalen Bedingungen zu finden, wurden die Untersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.

3.1.1 Extrusion 170°C

Bei der Verarbeitungstemperatur 170°C weisen die Kurven der Dehnviskosität der Grundmaterialien eine durchwegs hohe Dehnverfestigung bei einer Dehnrate von 5 s^{-1} auf. Im Vergleich zu den anderen Dehnraten, wessen Dehnverfestigung nicht so eindeutig ausfällt. Dies kann durch die SH-Koeffizienten nachgewiesen werden (siehe **Abbildung 25** li. und re.). Bei einer Dehnrate von 1 s^{-1} wird die Dehnverfestigung der Proben mit Peroxan LP fein und C126 nicht merklich gesteigert.

Aus dem Diagramm (siehe **Abbildung 25** re.) wird ersichtlich, dass PS 156F-1 bei allen Dehnraten einen jeweils etwas kleineren Wert als PS 153F-1 erzielt. Es ist erwähnenswert, dass die SH-Koeffizienten von 0,8LP fein-1, 0,5PC-1 und 1PC-1 bei der geringsten Dehnrate im Vergleich zu PS 153F-1 höher sind.

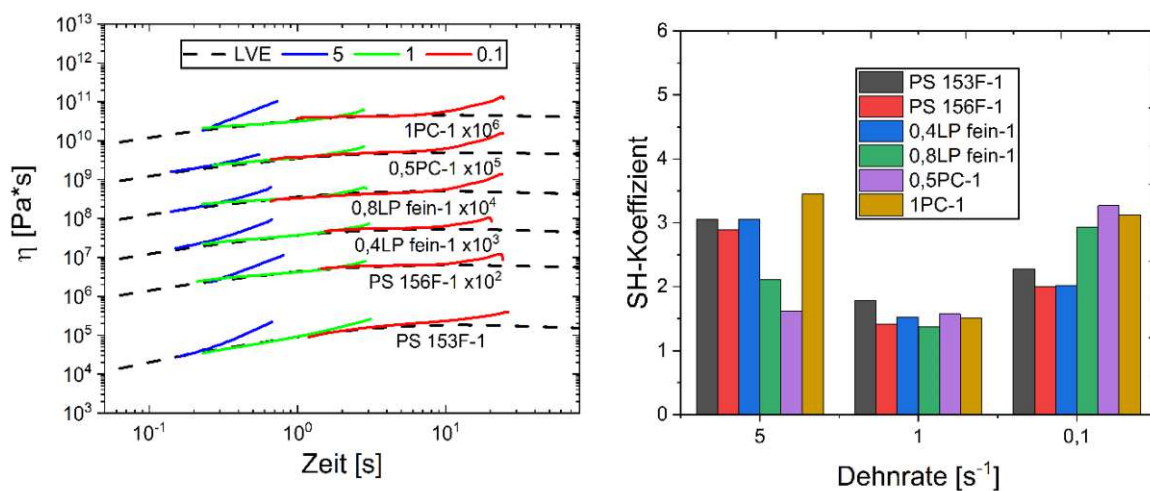


Abbildung 25: Dehnrheologie (li.) und SH-Koeffizienten (re.) bei 170°C

Weiters sollen auch die Ergebnisse der MFR diskutiert werden (siehe **Abbildung 26 li.**). Es zeigen sich keine großen Unterschiede zwischen PS 156F-1 und den weiteren Formulierungen einzig der MFR-Wert von 1PC-1 steigt verhältnismäßig stark gegenüber dem Ausgangsmaterial PS 156F-1. Der MFR-Wert beträgt $6,7 \text{ g}/10 \text{ min}$ für PS 153F-1. Insgesamt sind die MFR-Werte von allen Formulierungen gegenüber dem Referenzmaterial, PS 153F-1, weiterhin hoch. Dies liegt allerdings an den bereits bekannten rheologischen Unterschiede der Ausgangsmaterialien, siehe Kapitel **2.1** [1] und **2.2** [2].

Die komplexe Viskosität als Funktion der Kreisfrequenzen wurde mittels scherrheologischen Messungen ermittelt, wie in Kapitel **2.6.2** [63] beschrieben. Es ist bekannt, dass der Schmelzindexwert einen einzigen Wert aufzeigt, der indirekt proportional zur Viskosität bei niedriger Schergeschwindigkeit ist [62]. Trotz unterschiedlicher MFR-Ergebnisse liegen die Kurven der komplexen Viskosität von 1PC-1 und 0,8LP-1 sehr nah beieinander. Von PS 156F-1 liegen diese am weitesten entfernt (siehe **Abbildung 26 re.**).

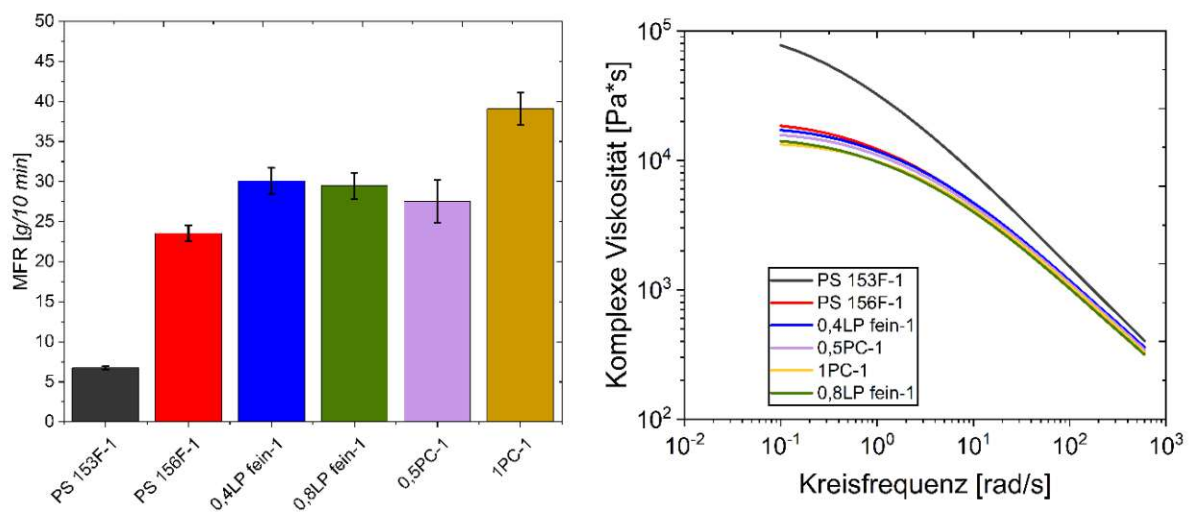


Abbildung 26: MFR-Messung bei 200°C (li.) und Komplexe Viskosität bei 170°C (re.)

3.1.2 Extrusion 180°C

Die folgenden Laborversuche wurden bei einer Extrusion mit einer Temperatur von 180°C durchgeführt.

3.1.2.1 Plattenherstellung 200°C

Das Mahlgut wurde bei einer Temperatur von 200°C (siehe **Tabelle 13** Temperaturprofil 3) gepresst.

3.1.2.1.1 Scherrheologie 180°C

Im Folgenden wird im unteren Diagramm auf die Forschungsergebnisse zum rheologischen Verhalten referiert. Es lässt sich anhand der **Abbildung 20** (siehe in 2.6.2 [63]) interpretieren, dass das Referenzmaterial PS 153F-2a, eine höhere Molmasse und etwas weitere MMV aufweist. Im Vergleich zu PS 153F-2a zeigen PS 156F-2a und 0,4LP-2a eine niedrige Molmasse und eine etwas engere MMV (siehe **Abbildung 27** li.).

Die Kurve der komplexen Viskosität von PS 153F-2a liegt erwartungsgemäß oberhalb der PS 156F-2a und 0,4LP-2a.

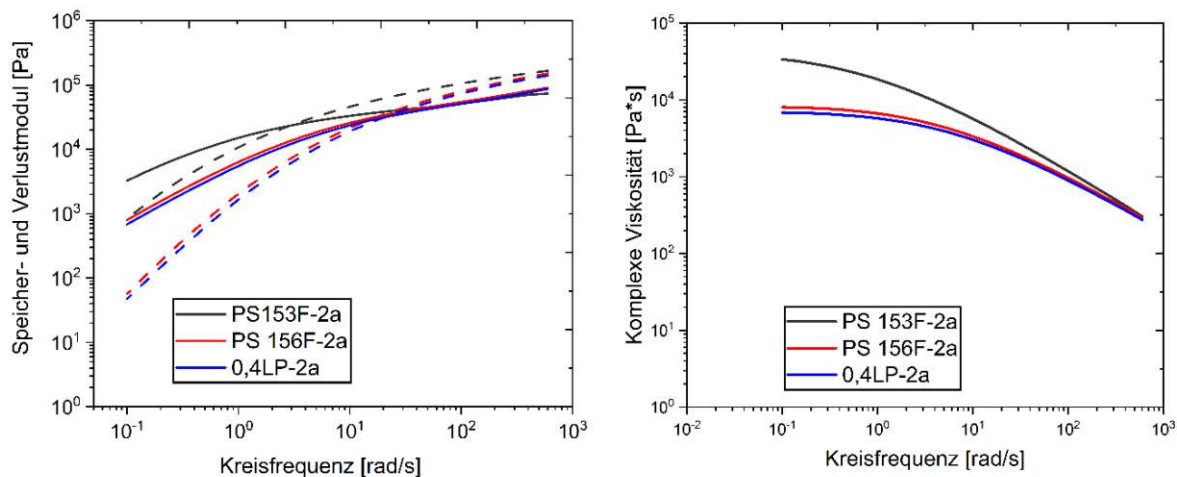


Abbildung 27: Frequency Sweep Analyse (li.) und deren komplexen Viskosität (re.) bei 180°C

In **Tabelle 24** werden die Resultate von der Kreisfrequenz ω_c und komplexer Modul G_c dargestellt. Obwohl sich die Werte von ω_c und G_c von PS 156F-2a und 0,4LP-2a nicht sehr voneinander unterscheiden, unterscheiden sie sich erheblich von PS 153F-2a.

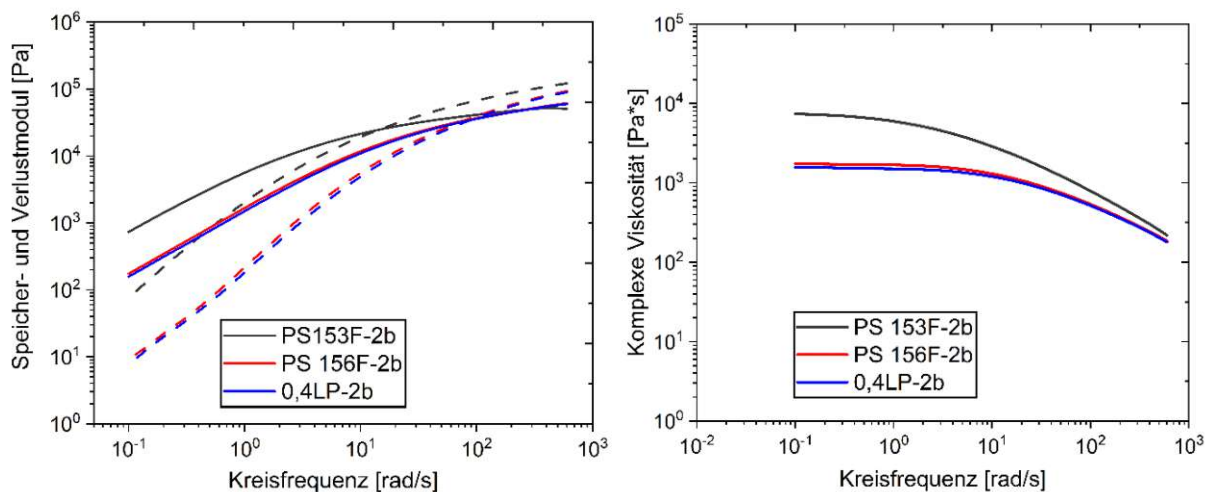
Tabelle 24: Die Ergebnisse von PS 153F-2a, PS 156F-2a und 0,4LP-2a

Bezeichnung	ω_c (rad/s)	G_c (kPa)
PS 153F-2a	2,9	23,4
PS 156F-2a	18,2	32,6
0,4LP-2a	20,3	31,4

3.1.2.1.2 Scherrheologie 200°C

Kim et al. [34] haben gezeigt, dass die Temperaturerhöhung bei einer rheologischen Prüfmethode im Fall von PS dazu führt, dass sich die Kurven der dynamischen Viskosität nach unten verschieben.

Im Fall von dieser wissenschaftlichen Arbeit weisen die Kurven der komplexen Viskosität ein ähnliches Verhalten auf, wenn die Temperatur bei einer Rheologie von 180°C auf 200°C erhöht werden (siehe **Abbildung 27 re.** und **Abbildung 28 re.**). Wie in Kapitel 2.6.2 [63] erwähnt, führt die Erhöhung der Temperatur zu einer Verschiebung der Kurven der komplexen Viskosität nach unten.

**Abbildung 28:** Frequency Sweep Analyse (li.) und deren komplexe Viskosität (re.) bei 200°C

Bernreitner et al. [66] sind in ihrer Arbeit gelungen, eine Korrelation zwischen Molekularstruktur und rheologischem Verhalten der verschiedenen Arten von Polypropylen herzustellen. Sie sind zu dem Ergebnis gekommen, dass M_w/M_n nur in einem sehr beschränkten Bereich mit G_c korreliert werden kann.

Aus den **Tabelle 24** und **Tabelle 25** lässt sich entnehmen, dass PS 156F (-2b,-2a) und 0,4LP (-2b,-2a) deutlich höhere Werte bezüglich ω_c und G_c als PS 153F (-2b,-2a) aufweisen, sowohl bei einer Rheologie mit einer Temperatur von 180°C als auch bei einer Temperatur von 200°C. Die Daten der Frequency Sweep Analyse von den anderen Versuchen werden im Anhang angegeben.

Tabelle 25: Die Ergebnisse von PS 153F-2b, PS 156F-2b und 0,4LP-2b

Bezeichnung	ω_c (rad/s)	G_c (kPa)
PS 153F-2b	14,3	24,5
PS 156F-2b	77,4	33,5
0,4LP-2b	88,8	34,3

In den folgenden Diagrammen werden die Ergebnisse der Dehnrheologie dargestellt, die bei einer Temperatur von 180°C durchgeführt wurden. Alle Proben weisen geringfügige Dehnverfestigungen auf (siehe **Abbildung 29**). Basierend auf den rheologischen Ergebnissen lässt sich folgendes interpretieren: Die Zugabe von 0,4wt% LP zu PS 156F-2 bei einer Extrusion mit einer Temperatur von 180°C und pressen mit einer Temperatur von 200°C, um die Eigenschaften von PS 153F-2 zu erreichen, bietet keinen Vorteil.

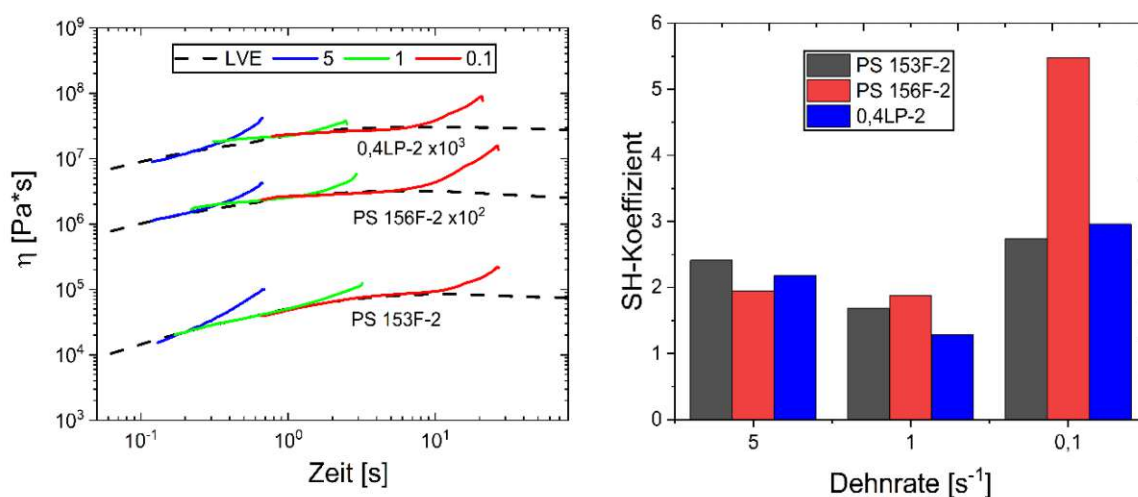


Abbildung 29: Dehnrheologie (li.) und SH-Koeffizienten (re.) von PS 153F-2, PS 156F-2 und 0,4LP-2

3.1.3 Extrusion 200°C

Um die Auswirkungen der Temperaturerhöhung beim Extruder zu untersuchen, wurden die Experimente auch bei 200°C durchgeführt, mit anschließend unterschiedlichen Temperaturen für die Plattenherstellung. Die rheologischen Experimente wurden bei 180°C ausgeführt.

3.1.3.1 Plattenherstellung 180°C

Das Mahlgut wurde zunächst bei einer Temperatur von 180°C (siehe **Tabelle 13** Temperaturprofil 2) gepresst. Anhand der Diagramme in **Abbildung 30** (li.) und (re.) kann man deutlich sehen, dass die Ergebnisse der Dehnviskosität von 0,4LP-3 schlechter sind, als PS 156F-3. Überraschend ist, dass der SH-Koeffizient von PS 156F-3 nicht nur bei einer Dehnrates von $0,1 \text{ s}^{-1}$ höher ist, als PS 153F-3, sondern auch bei einer Dehnrates von 5 s^{-1} . Die Kurven der komplexen Viskosität von PS 156F-3 und 0,4LP-3 liegen sehr nah aneinander (siehe **Abbildung 30** m. u.).

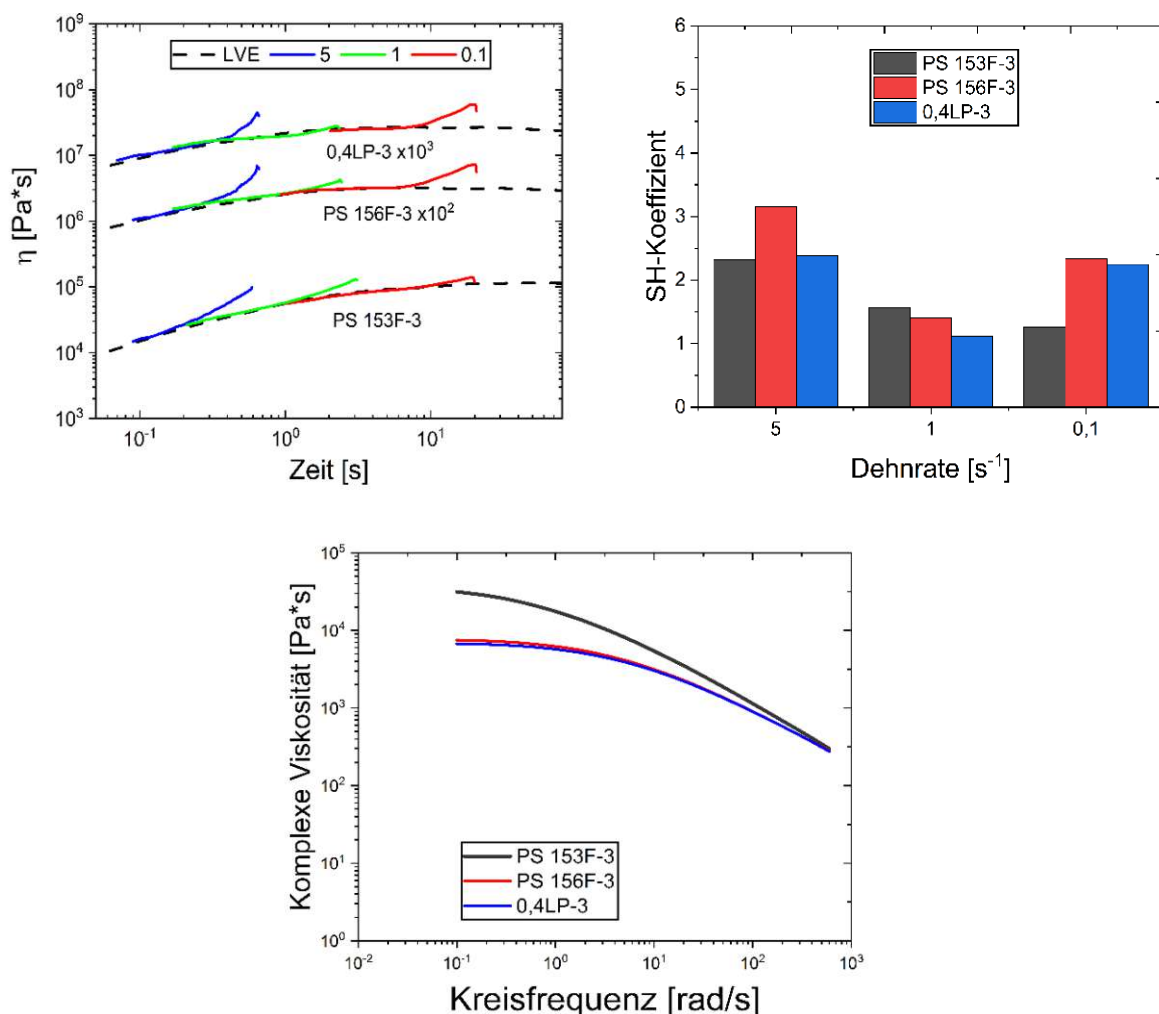


Abbildung 30: Dehnrheologie (li.), SH-Koeffizienten (re.) und Komplexe Viskosität (m. u.) von PS 153F-3, PS 156F-3 und 0,4LP-3

3.1.3.2 Plattenherstellung 200°C

Anschließend wurde das Mahlgut bei einer Temperatur von 200°C gepresst.

3.1.3.2.1 Scherrheologie 180°C

Aus den vorliegenden Diagrammen lässt sich erkennen, dass in **Abbildung 31** links, die oberste Formulierung bei einer Dehnrates von $0,1 \text{ s}^{-1}$ keine Dehnverfestigung aufweist. Im Gegensatz zu den Ausgangsmaterialien (PS 153F-4 und PS 156F-4) zeigen die SH-Koeffizienten von allen Formulierungen (0,1LP+0,4TMPTMA-4, 0,1AEC+0,4TMPTMA-4 und 0,4AEC+0,1TMPTMA-4) einen kleinen Anstieg, wenn eine Dehnrates von $0,1 \text{ s}^{-1}$ auf 1 s^{-1} zunimmt.

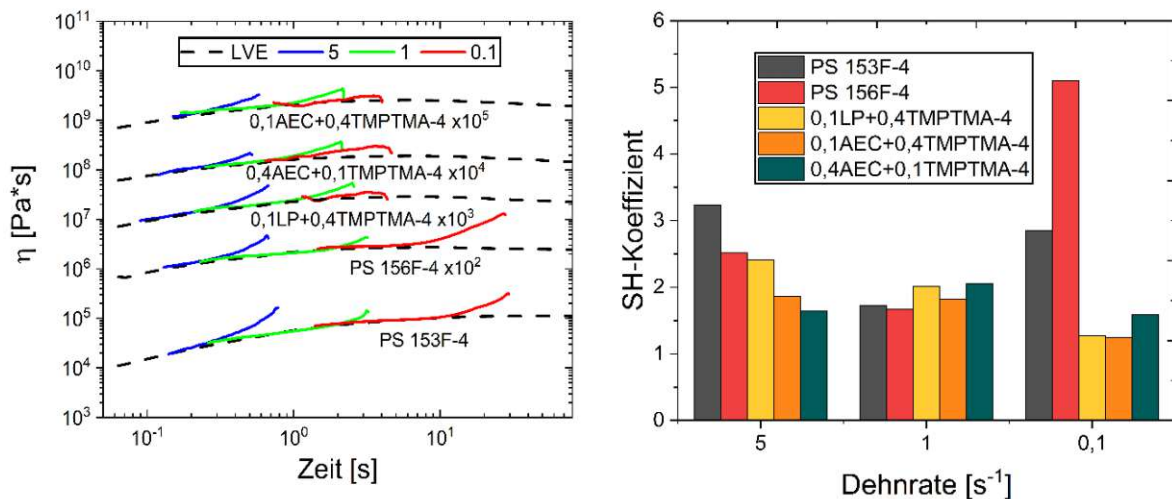


Abbildung 31: Dehnrheologie (li.) und SH-Koeffizienten (re.) der verschiedenen Proben, die bei einer Temperatur von 200°C extrudiert und gepresst wurden

Wenn das MFR-Ergebnis von 0,1AEC+0,4TMPTMA-4a mit 0,4AEC+0,1TMPTMA-4a verglichen wird, wie in **Abbildung 32** (li.) zu sehen, bleibt festzuhalten, dass das MFR-Ergebnis von 0,4AEC+0,1TMPTMA-4a um 32% höher ist als 0,1AEC+0,4TMPTMA-4a. Je höher demnach die Konzentration von AEC und je niedriger die Konzentration von TMPTMA ist, umso höher sind die MFR-Ergebnisse der Formulierungen. Weiters zeigt sich, dass die MFR-Werte der Formulierungen vom MFR-Wert des Referenzmaterials (PS 153F) weit entfernt sind.

Obwohl keinen großen Unterschied zwischen den Kurven der komplexen Viskosität von 0,1LP+0,4TMPTMA-4a und vom Ausgangsmaterial (PS 156F-4a) vorhanden sind, weichen die anderen Kurven etwas mehr ab, die im Diagramm zu sehen sind (siehe **Abbildung 32** re.).

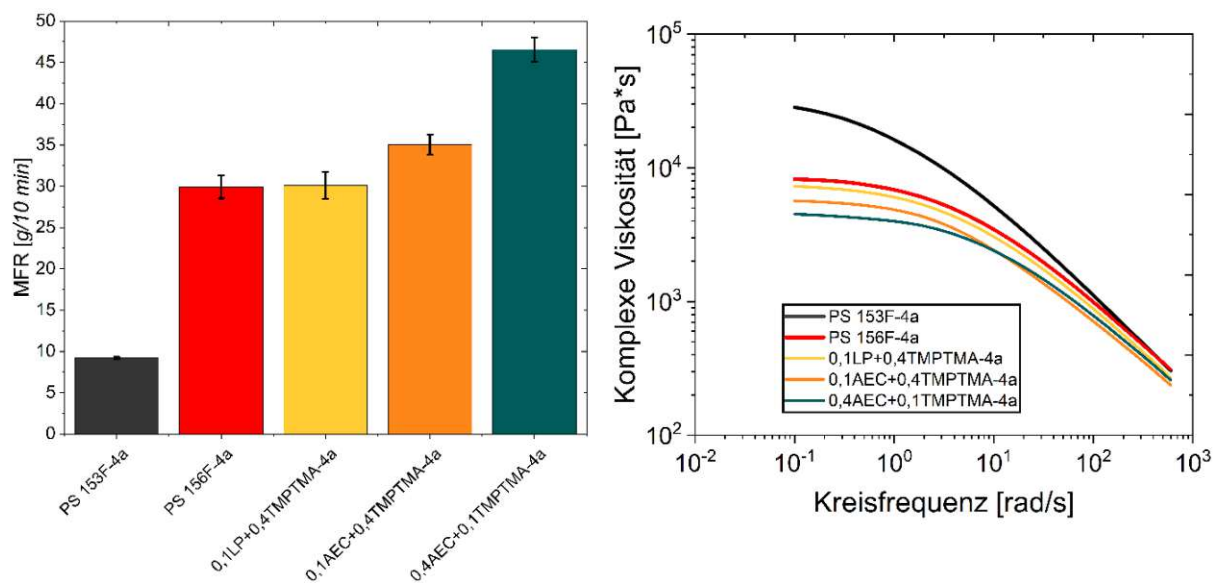


Abbildung 32: MFR-Messung bei 200°C (li.) und Komplexe Viskosität bei 180°C (re.)

3.1.3.2.2 Scherrheologie 200°C

Die dehn rheologischen Experimente wurden bei 180°C und die scherrheologischen Experimente bei 200°C durchgeführt. Das Diagramm (siehe **Abbildung 33**) liefert Informationen über die dehn rheologischen Messergebnisse der durchgeführten Untersuchungen. Anhand des Diagramms kann gesagt werden, dass alle untenstehenden Kurven der Dehnviskosität von der Kurve des LVE-Bereichs leicht erhöht sind.

Das Referenzmaterial, PS 153F-4, weist mit steigender Dehnrate eine Dehnverfestigung auf, die nicht kontinuierlich ansteigt. Dies kann in **Abbildung 33** rechts beobachtet werden. Wenn sich die Dehnrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$ auf 1 s^{-1} erhöht, sinkt der SH-Koeffizient von PS 153F-4 bei einer Dehnrate von 1 s^{-1} ab. Im Vergleich zum PS 153F-4 ist der SH-Koeffizient von PS 156F-4 bei einer Dehnrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$ hoch, obwohl sich dieser Zustand bei einer Dehnrate von 5 s^{-1} umkehrt.

Anhand der gewonnenen Daten wurde Folgendes festgestellt: Die Ergebnisse der SH-Koeffizienten beider Proben, 0,4LP fein-4 und 0,8LP fein-4, bei einer Dehnrate von 1 s^{-1} gegenüber dem Ausgangsmaterial PS 156F-4 höher sind. Jedoch sind die Werte der SH-Koeffizienten bei der Proben bei einer Dehnrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$ etwas geringer als PS 156F-4 (siehe **Abbildung 33** re.).

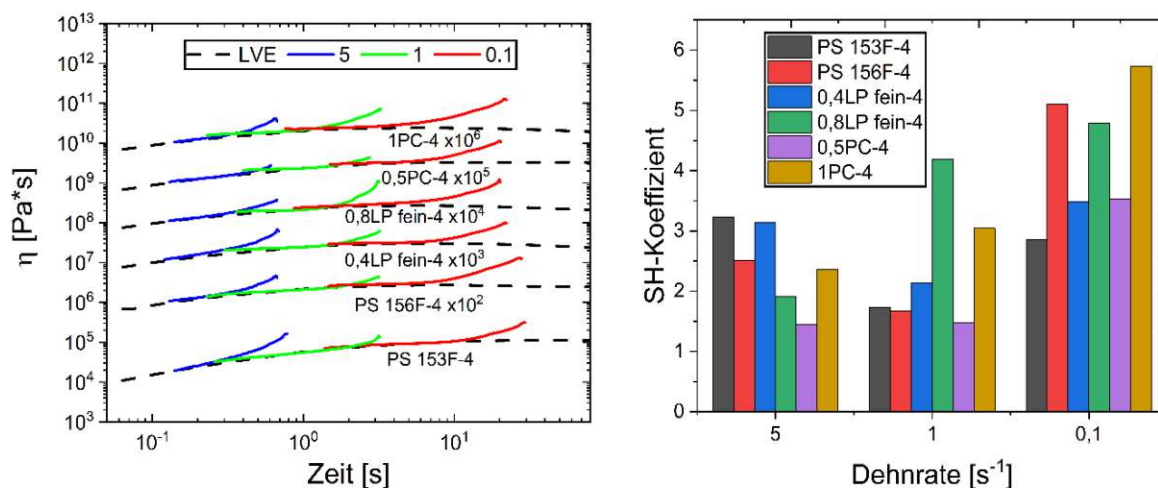


Abbildung 33: Dehn rheologie (li.) und SH-Koeffizienten (re.) der Ausgangsmaterialien und Formulierungen

Die MFR-Ergebnisse zeigen, dass PS 153F-4b einen Wert von ca. $9 \text{ g}/10 \text{ min}$ und PS 156F-4b $30 \text{ g}/10 \text{ min}$ besitzen. Die MFR-Werte von PS 156F-4b und 0,5PC-4b sind ähnlich, aber die MFR-Werte der anderen Formulierungen sind im Vergleich zu PS 156F-4b höher (siehe **Abbildung 34** li.).

In **Abbildung 34** rechts sind die Kurven der komplexen Viskosität gegenüber den Ausgangsmaterialien dargestellt. Die Formulierung, die 0,4wt%LP fein besitzt, überschneidet sich teilweise mit der Kurve des Ausgangsmaterials PS 156F-4b, während die Kurven der anderen Formulierungen im Diagramm weiter von der des Ausgangsmaterials, PS 156F-4b, entfernt sind.

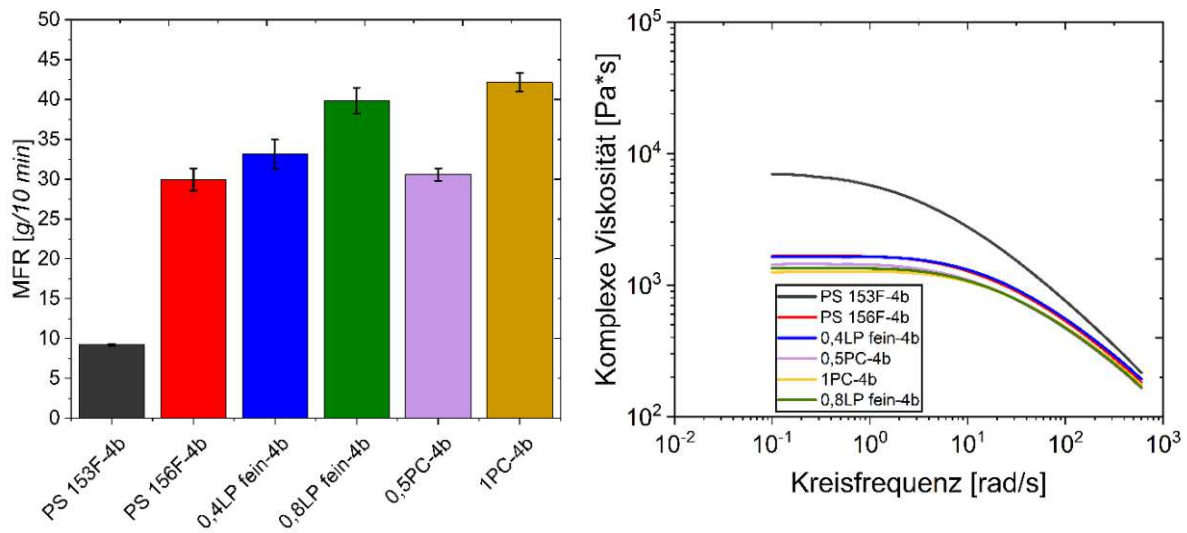


Abbildung 34: MFR-Messung (li.) und Komplexe Viskosität (re.) der Ausgangsmaterialien und Formulierungen bei einer Temperatur von 200°C

3.2 Versuchsreihen finale Temperatur

Aufgrund der erzielten Ergebnisse wurden die restlichen Laborexperimente bei einer Temperatur von 180°C durchgeführt, aber wie bereits erwähnt, wurden alle Messungen am MFR stets bei 200°C verwirklicht [1], [2].

3.2.1 Extrusion 180°C

Die Formulierungen und reine Ausgangsmaterialien wurden bei einer Temperatur von 180°C extrudiert, gepresst. Die scherrheologischen und dehnrheologischen Untersuchungen der erhaltenen Proben wurden ebenfalls bei der gleichen Temperatur durchgeführt.

3.2.1.1 Peroxide

Die Ausgangsmaterialien und die Formulierungen mit PS 156F zeigen ein Dehnverfestigungsverhalten bei einer Extrusion von 180°C (siehe **Abbildung 35**). Es wurde beobachtet, dass 0,1LP bei keiner Dehnrate einen höheren SH-Koeffizienten aufweist als PS 156F.

Nehmen die Konzentration von Peroxan C126 zu, weichen die Kurven von 1PC bei der höchsten und niedrigsten Dehnrate im Vergleich zu 0,5PC weniger stark vom linear viskoelastischen Bereich ab (siehe **Abbildung 35 li.**).

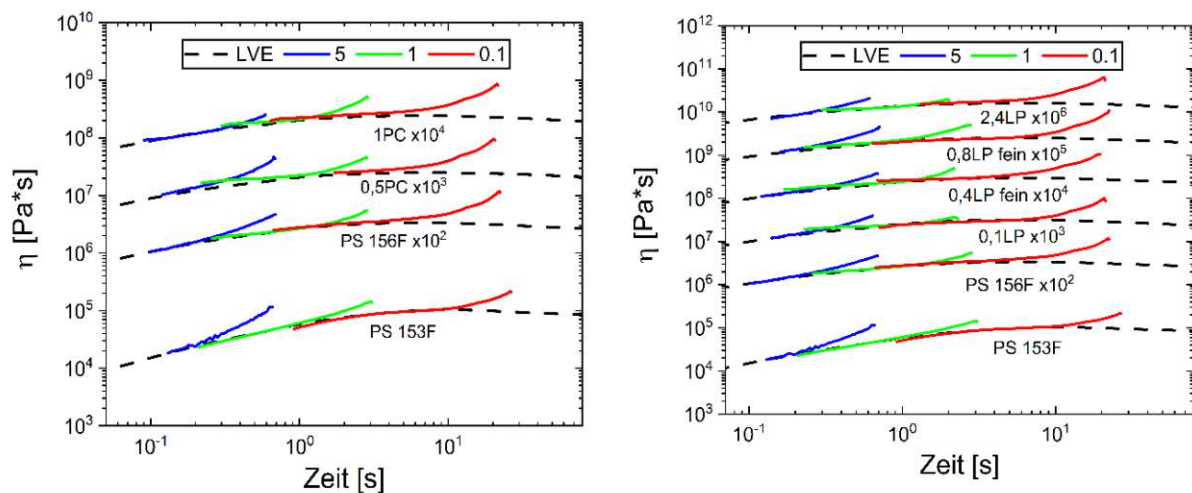


Abbildung 35: Dehnrheologie von PS 156F Mischungen mit den unterschiedlichen Konzentrationen von PC (li.), LP und LP fein (re.) gegenüber den Ausgangsmaterialien

In **Abbildung 36** links werden die Ergebnisse der Dehnrheologie von den durchgeführten Untersuchungen mit unterschiedlichen Peroxiden dargestellt. Zu den erwähnenswerten Ergebnissen gehören die Proben, die Peroxide, wie AEC und BIC beinhalten. Da sie im Gegensatz zu den Proben 0,1LP, 0,4LP fein, 0,8LP fein, 2,4LP, 0,5PC, 1PC und 0,4DB bei den Dehnraten von $0,1 \text{ s}^{-1}$ und 1 s^{-1} eine höhere Dehnverfestigung verursachen können (siehe **Abbildung 36 re.**).

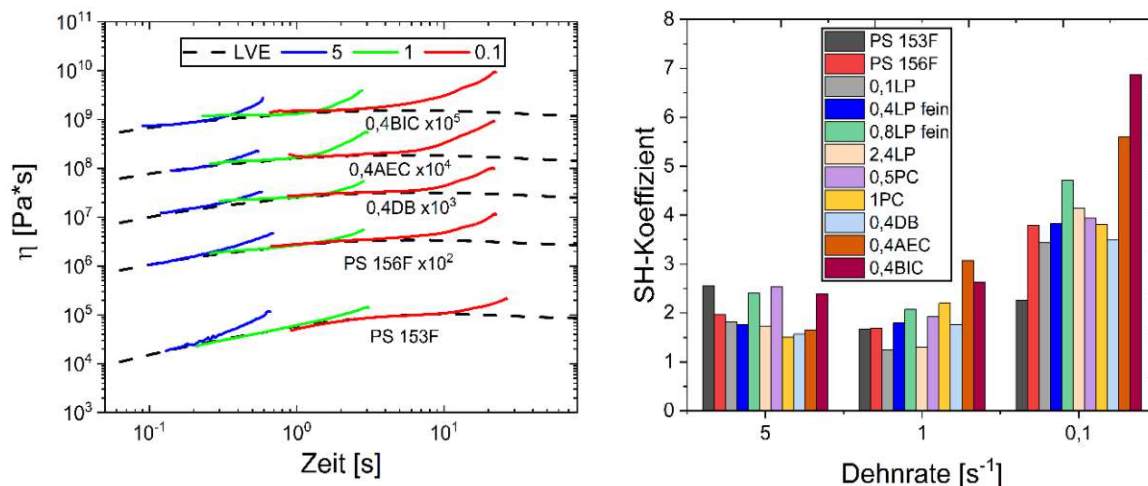


Abbildung 36: Dehnrheologie (li.) und SH-Koeffizienten (re.) von PS 156F Mischungen mit den unterschiedlichen Peroxiden gegenüber den Ausgangsmaterialien

0,4BIC weist den höchsten MFR-Wert von $61,6 \text{ g}/10 \text{ min}$ aller Untersuchungen bei einer Extrusion von 180°C auf, gefolgt von 0,4AEC auf dem zweiten Platz (siehe **Abbildung 37 li.**).

Eine Studie von Stanic et al. [67] zeigte, dass die PP Proben mit AEC und mit BIC mittels Reaktivextrusion höhere MFR Werte und niedrigere komplexe Viskositätskurven verursachen. Um die Ursache dieses Verhaltens besser darstellen zu können, wurden von Stanic et al. [67] Frequency Sweep Analysen und Gel Permeation-Chromatographie Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen von Stanic et al. [67] deuten darauf hin, dass der Abbau mit unsymmetrischen Peroxiden wie AEC, BIC im Vergleich zu den symmetrischen Peroxiden wie Peroxan C126 und LP fortgeschrittener ist.

Die ähnliche Situation gilt auch für PS 156F Proben mit BIC und mit AEC, wie in **Abbildung 37** rechts zu sehen ist. Das Diagramm (siehe **Abbildung 37 li.**) verdeutlicht, dass die MFR-Werte von allen Formulierungen nicht nur gegenüber dem Referenzmaterial, PS 153F, sondern auch PS 156F steigen, obwohl kein großer Anstieg bei 0,5PC und 1PC gegenüber PS 156F beobachtet wird.

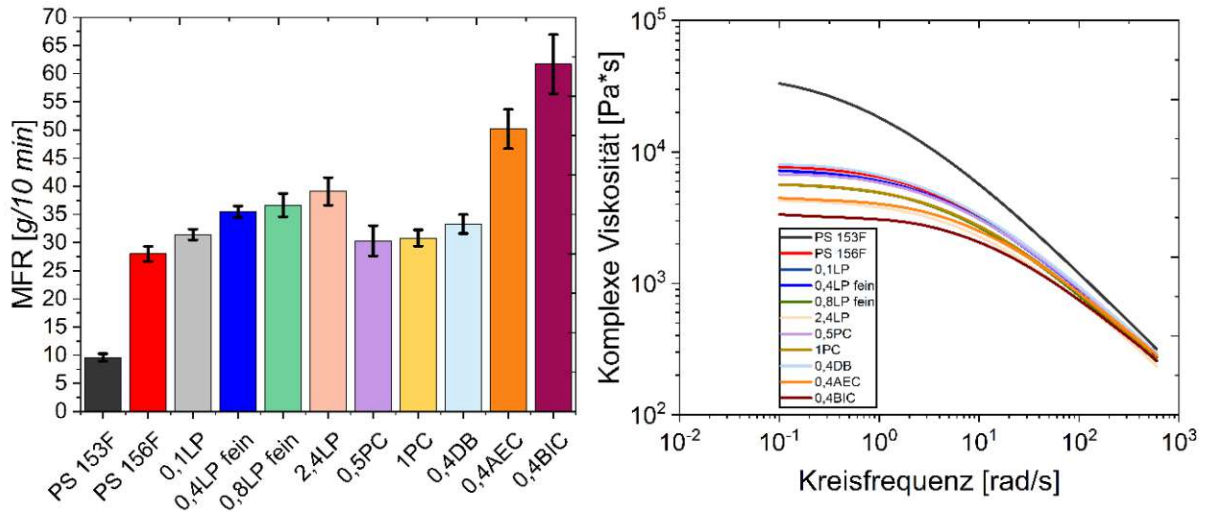


Abbildung 37: MFR (li.) und Komplexe Viskosität (re.) von PS 156F Mischungen mit den unterschiedlichen Peroxiden gegenüber den Ausgangsmaterialien

3.2.1.2 TMPTMA

Bei einem Vergleich der Werte der SH-Koeffizienten mit den Ausgangsmaterialien, ist keinen Unterschied bei einer Dehnraten von 1 s^{-1} zu erkennen. Die Kurven der Dehnviskosität von Proben mit TMPTMA weisen keine Tendenz zur Dehnverfestigung bei den Dehnraten von $0,1 \text{ s}^{-1}$ und 1 s^{-1} auf. Aus den Diagrammen (siehe **Abbildung 38** li. und re.) ergibt sich die Erkenntnis, dass sich die Proben mit TMPTMA (ohne Peroxide) nicht in Richtung von PS 153F bewegen.

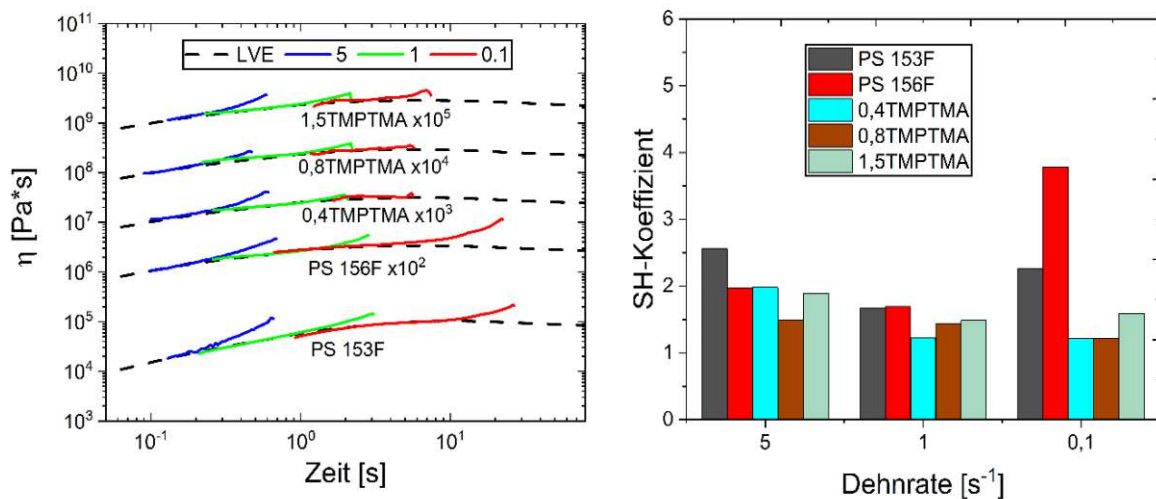


Abbildung 38: Dehnrheologie (li.) und SH-Koeffizienten (re.) von PS 156F Mischungen mit den unterschiedlichen Konzentrationen von TMPTMA gegenüber den Ausgangsmaterialien

Anschließend kann mit Hilfe von dem vorliegenden Diagramm (siehe **Abbildung 39 re.**) festgestellt werden, dass die Kurven von allen PS 156F Formulierungen unterhalb der Kurve von PS 153F liegen.

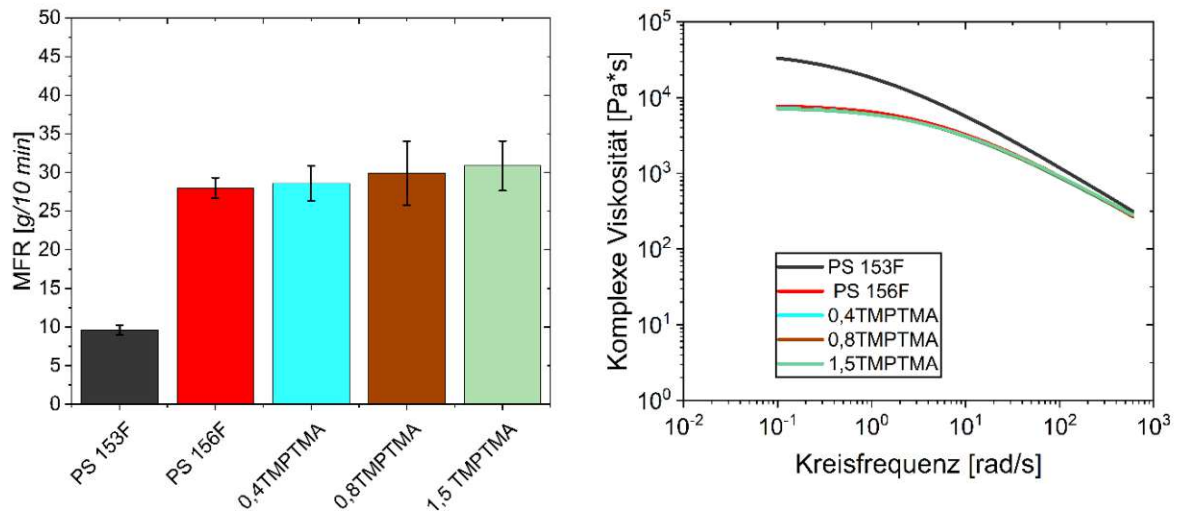


Abbildung 39: MFR (li.) und Komplexe Viskosität (re.) von PS 156F Mischungen mit den unterschiedlichen Konzentrationen von TMPTMA gegenüber den Ausgangsmaterialien

Die MFR-Ergebnisse von 0,4TMPTMA, 0,8TMPTMA und 1,5TMPTMA zeigen eine Tendenz, dass der MFR-Wert mit steigender Konzentration von TMPTMA steigt, obwohl der Unterschied untereinander nicht sehr groß ist (siehe **Abbildung 39 li.**). Dies ist im Widerspruch zu den Ergebnissen von [68], wo der Schmelzflussindex von PE-HD bei einer Verwendung von TMPTA mit Peroxid erniedrigt wird.

Anschließend werden die PS 156F Mischungen mit TMPTMA und Peroxiden untersucht, um festzustellen, ob die rheologischen Ergebnisse von PS 156F verbessert werden können.

Die Ergebnisse der dehnreologischen Untersuchungen (siehe **Abbildung 40 li. und re.**) geben Auskunft darüber, dass im Vergleich zu 0,4AEC+0,1TMPTMA und 0,1AEC+0,4TMPTMA 0,4BIC+0,1TMPTMA mehr Dehnverfestigungen bei den Dehnraten von 1 s⁻¹ und 0,1 s⁻¹ hervorruft.

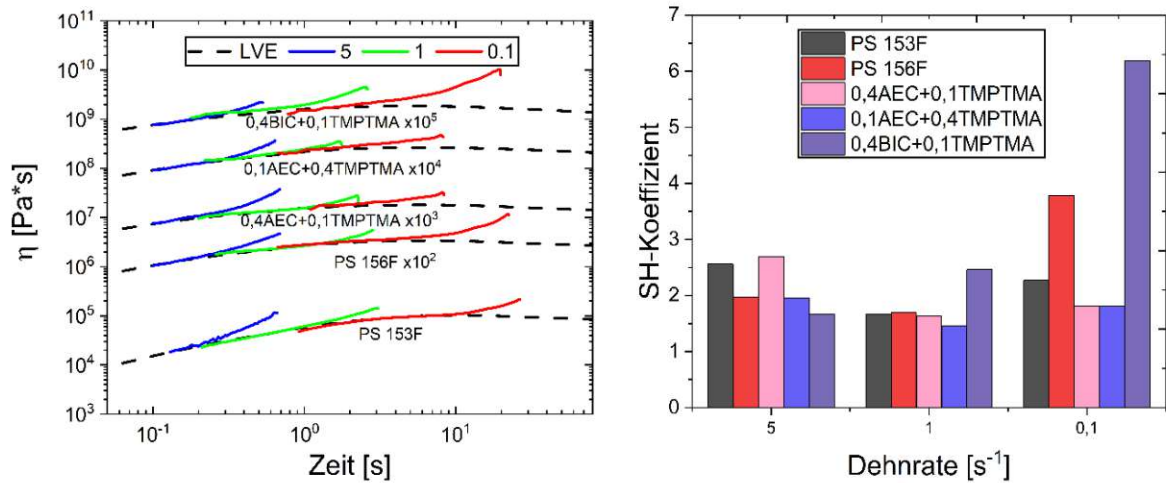


Abbildung 40: Dehnrheologie (li.) und SH-Koeffizienten (re.) von PS 156F Mischungen mit AEC+TMPTMA und mit BIC+TMPTMA gegenüber den Ausgangsmaterialien

In der **Abbildung 41** li. sind die MFR-Werten mit verschiedenen Konzentrationen von AEC und TMPTMA dargestellt. Die höheren Konzentrationen von AEC erhöhen drastisch den MFR-Wert und eine Zugabe von 0,1wt% TMPTMA kann diese Effekte nicht entgegenwirken (siehe zum Vergleich **Abbildung 39** li.). Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen zeigen, dass 0,4BIC+0,1TMPTMA und 0,4AEC+0,1TMPTMA niedrigere Viskosität aufweisen (siehe **Abbildung 41** re.).

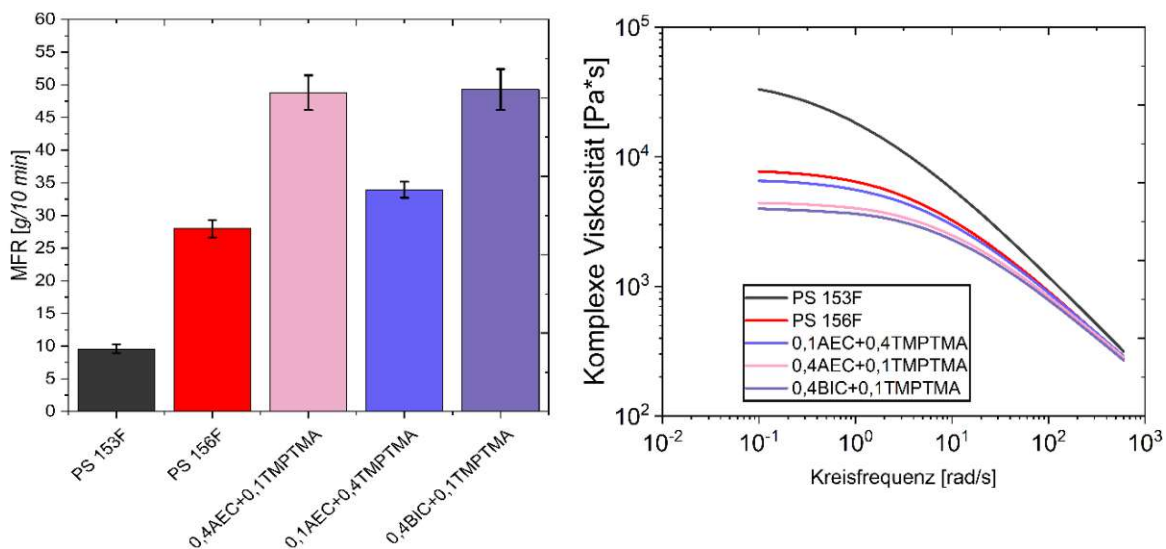


Abbildung 41: MFR (li.) und Komplexe Viskosität (re.) von PS 156F Mischungen mit AEC+TMPTMA und mit BIC+TMPTMA gegenüber den Ausgangsmaterialien

Da es schwierig war, mit Peroxan C126 zu arbeiten, wurden bei den meisten Untersuchungen mit Peroxan LP weitergearbeitet. Anschließend wurde versucht, eine Vernetzung durch höhere Konzentrationen von TMPTMA zu erzwingen. Dabei stellte sich heraus, dass die Proben, 0,1LP+0,1TMPTMA und 0,1LP+0,8TMPTMA, bei einer Dehnrates von $0,1 \text{ s}^{-1}$ keine Dehnverfestigung zeigen. Dieses Dehnverhalten ist in **Abbildung 42** links deutlich zu sehen.

Um zu ermitteln, wie sich die Additive auf das Referenzmaterial (PS 153F) auswirken und um es mit dem anderen Ausgangsmaterial (PS 156F) zu vergleichen, wurde die folgende Formulierung hergestellt:

- PS 153F + 0,1wt% LP + 0,4wt% TMPTMA

Obwohl die Ergebnisse der Dehnrheologie von der obenstehenden Formulierung (siehe **Abbildung 42** li.) schlechter als 0,1LP+0,4TMPTMA bei allen Dehnraten sind, deren Mischung PS 156F beinhaltet, sind die Ergebnisse der Dehnrheologie von 153F+0,1LP+0,4TMPTMA etwas besser als von reinem PS 153F. Trotz dieser Kenntnis ist der MFR-Wert von 153F+0,1LP+0,4TMPTMA immer noch niedrig gegenüber allen PS 156F Mischungen (siehe **Abbildung 44**).

In **Abbildung 42** rechts ist auch die Mischung F-0,1LP+0,4TMPTMA dargestellt, welche bei SUNPOR Kunststoff GmbH extrudiert und die rheologischen Untersuchungen im TU-Labor durchgeführt wurde. Ziel dieses Vergleiches war, festzustellen, ob die rheologischen Ergebnisse der Proben miteinander übereinstimmen, die an verschiedenen Orten hergestellt werden. Es sind keine sichtbaren Unterschiede zu 0,1LP+0,4TMPTMA vorhanden.

Außerdem wurde festgestellt, dass trotz der erhöhten Konzentration von TMPTMA in der Probe, 0,1LP+2,4TMPTMA, kein Anstieg der SH-Koeffizienten im Vergleich zur Probe, 0,1LP+0,4TMPTMA, festzustellen ist.

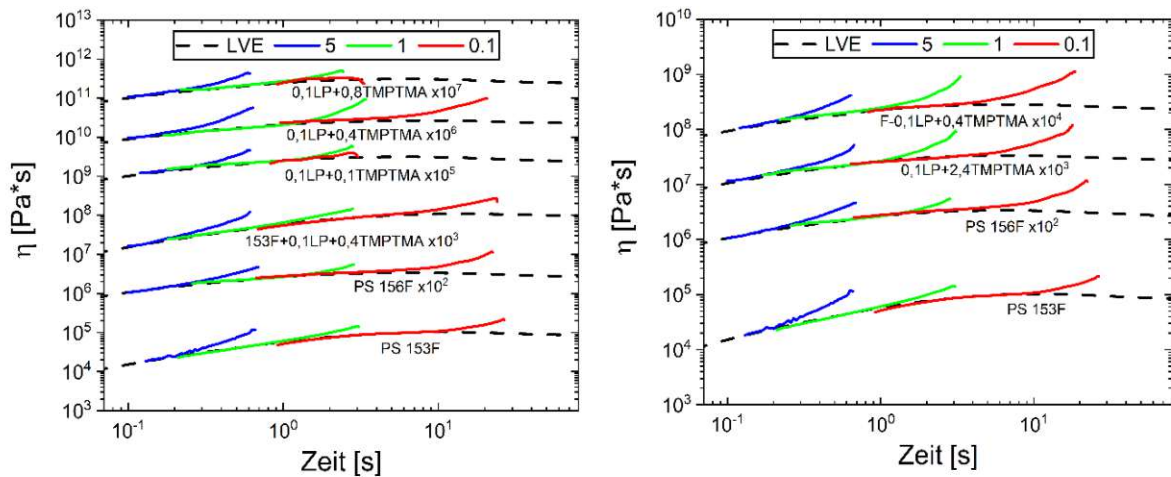


Abbildung 42: Dehnrheologie von Mischungen mit 0,1wt% LP und den unterschiedlichen Konzentrationen von TMPTMA gegenüber den Ausgangsmaterialien

Wenn die Werte der SH-Koeffizienten von 0,1LP+0,1TMPTMA und von 0,4LP+0,1TMPTMA analysiert werden, hat die Erhöhung der Konzentration von Peroxan LP nicht signifikante Veränderungen der SH-Koeffizienten verursacht (siehe **Abbildung 43 re.**).

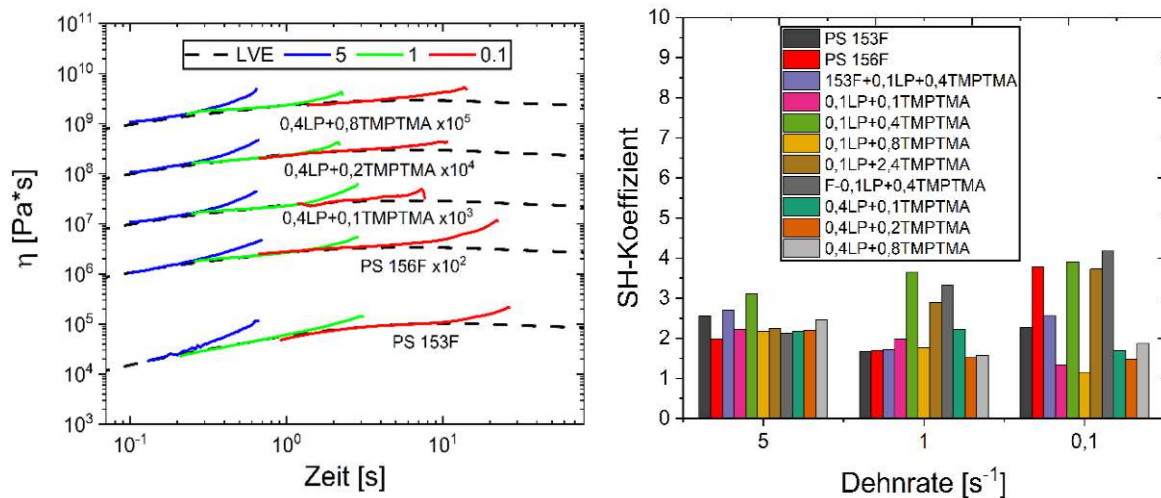


Abbildung 43: Dehnrheologie von Mischungen mit 0,4wt% LP und den unterschiedlichen Konzentrationen von TMPTMA (li.) und SH-Koeffizienten (re.) gegenüber den Ausgangsmaterialien

Während der MFR-Wert von 0,1LP+0,4TMPTMA im Vergleich zu 156F (reines Ausgangsmaterial) um etwa 8% zunimmt, ist bei 153F+0,1LP+0,4TMPTMA im Vergleich zu PS 153F (reines Referenzmaterial) ein Anstieg um etwa 26% zu beobachten (siehe **Abbildung 44**). Bei Proben, eine konstante Konzentration von 0,1%LP und unterschiedliche Konzentration von TMPTMA enthalten, nehmen ihre MFR-Werte tendenziell ab, wenn sich die Konzentration von TMPTMA erhöht, hingegen zeigen die Proben 0,4LP+0,1TMPTMA und 0,4LP+0,2TMPTMA nicht dasselbe Verhalten.

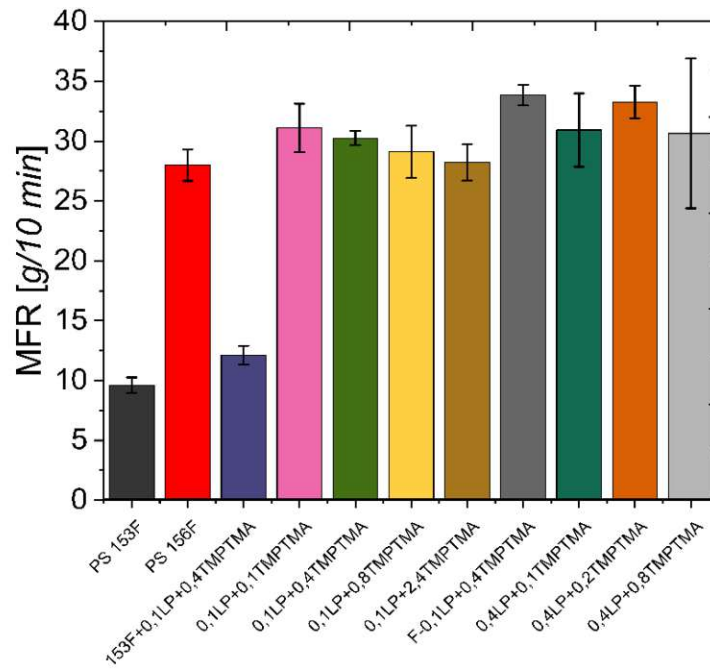


Abbildung 44: MFR-Ergebnisse der Ausgangsmaterialien und Formulierungen

Bei 180°C ist zu erkennen, dass die Kurve der komplexen Viskosität von 0,1LP+2,4TMPTMA etwas höher als bei PS 156F liegt. Alle anderen Kurven der komplexen Viskosität für die Formulierungen von PS 156F haben einen ähnlichen Verlauf wie PS 156F (siehe **Abbildung 45** li. und re.)

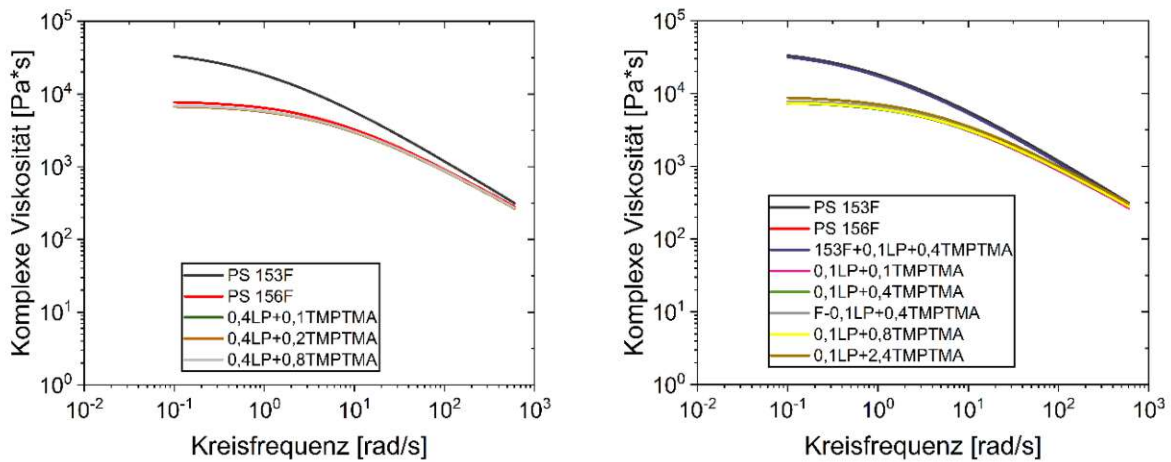


Abbildung 45: Komplexe Viskosität von Mischungen mit 0,4wt% LP und den unterschiedlichen Konzentrationen von TMPTMA (li.) und von Mischungen mit 0,1wt% LP und den unterschiedlichen Konzentrationen von TMPTMA (re.) gegenüber den Ausgangsmaterialien

3.2.1.3 Divinylbenzol 80%

Da die beabsichtigte Vernetzungsreaktionen mit TMPTMA nicht besonders erfolgreich waren, wurde eine Serie mit Divinylbenzol 80% ausprobiert. In der Literatur [69] gilt Divinylbenzol als probates Vernetzungsmittel für PS. Wie aus dem Diagramm (siehe **Abbildung 46** li. o.) ersichtlich ist, entstehen nur leichte Dehnverfestigungen bei beiden PS 156F Formulierungen (0,4LP+0,1Div. und 0,4LP+0,4Div.).

0,4LP+0,1Div. und 0,4LP+0,4Div. zeigen höhere MFR-Werte als beide Ausgangsmaterialien (siehe **Abbildung 46** li. u.). Die zwei rechts unten abgebildeten Kurven der komplexen Viskosität gehören zu 0,4LP+0,1Div. und 0,4LP+0,4Div. und im Vergleich zueinander unterscheiden sich diese Kurven nur relativ geringfügig. Mit Hilfe der vorliegenden Diagramme kann folglich festgehalten werden, dass die rheologischen Eigenschaften von PS 153F nicht angenähert werden könnten.

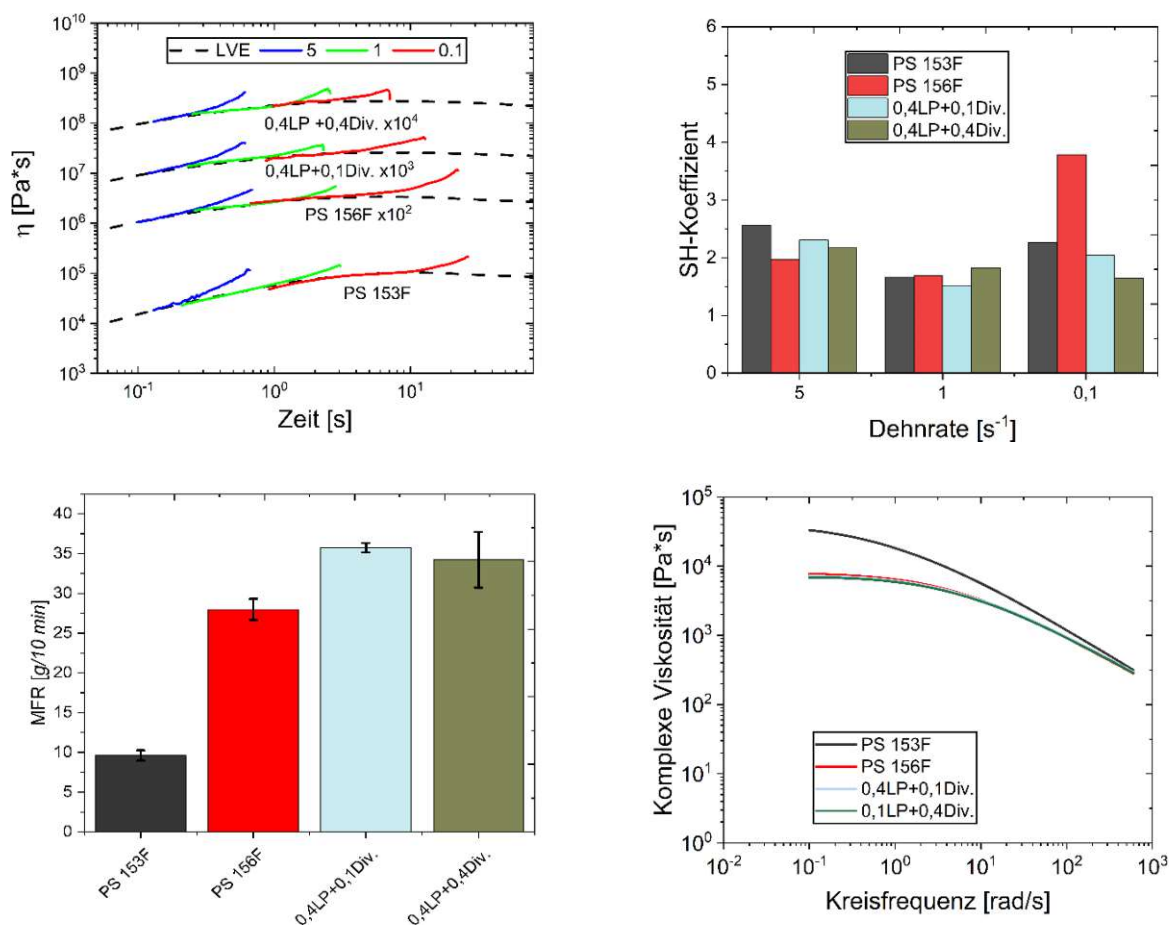


Abbildung 46: Dehn- und Scher-Rheologie (li. o.), SH-Koeffizienten (re. o.), MFR (li. u.) und komplexe Viskosität (re. u.) von PS 156F Mischungen mit 0,4wt%LP und den unterschiedlichen Konzentrationen von Divinylbenzol gegenüber den Ausgangsmaterialien

3.2.1.4 Aufschäumtests

Aus **Tabelle 26** können die Ergebnisse des Aufschäumtests der beiden, in der Firma SUNPOR Kunststoff GmbH hergestellten Formulierungen und des Ausgangsmaterials, PS 156F, entnommen werden. Diese Ergebnisse von PS 156F wurden von der Firma SUNPOR Kunststoff GmbH zur Verfügung gestellt. Laut der Ergebnisse der Firma SUNPOR Kunststoff GmbH [70] wurde bei Virgin EPS von PS 156F festgestellt, dass erst bei einer Schäumzeit von 70 s ein leichter Kollaps und schlussendlich der vollständige Kollaps bei einer Schäumzeit von 80 s mit einer Dichte von 20,8 [g/l] stattfindet. Bei 0,1LP+0,4TMPTMA ist erst mit einer Schäumzeit von 110 s und mit einer Dichte von 14,5 [g/l] der Kollaps zu erkennen. Bei 0,4BEC+0,1TMPTMA war der Kollaps bei einer Zeit von 90 s und mit einer Dichte von 20,3 [g/l] feststellbar. Die Ergebnisse der Formulierung (0,1LP+0,4TMPTMA) zeigt, dass sich die Schäumbarkeit des Virgin EPS von PS 156F wahrscheinlich verbessert wurde [70].

Tabelle 26: Die Ergebnisse der Aufschäumtests

Zeit [s]	PS 156F [70]	0,1LP+0,4TMPTMA	0,4BEC+0,1TMPTMA
	Dichte [g/l]	Dichte [g/l]	Dichte [g/l]
30	30,4	31	34,9
40	20,8	24	21,1
50	17	17,1	20,8
60	15,3	16,6	16,2
70	19,6	14,4	16
80	20,8	14,6	19,1
90	21,8	13,4	20,3
100	-	14,1	-
110	-	14,5	-

4 Zusammenfassung

Die vorliegende Abschlussarbeit hat zum Ziel, die rheologischen Eigenschaften von PS 156F an die von PS 153F anzupassen. Dabei wurde versucht durch den Einsatz von organischen Peroxiden Langkettenverzweigungen zu initiieren, respektive eine leichte Vernetzung zu erzwingen. Daher ist die Untersuchung der rheologischen Eigenschaften von PS 153F, 156F und Mischungen mit diversen Additiven von Bedeutung. Basierend auf diesen Informationen wurden in dieser wissenschaftlichen Studie verschiedene Peroxide, Trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA) und Divinylbenzol 80% als Additive eingesetzt.

Um den Einfluss von Peroxiden zu ermitteln, wurden verschiedene Arten von Peroxiden wie Peroxan LP, LP fein, C126, DB, AEC und BIC verwendet. Entsprechend diesem Ziel wurden Mischungen unter Verwendung von PS 156F hergestellt und extrudiert. Um den bestmöglichen Einsatz der Peroxide zu realisieren, wurden in Vorversuchen die optimalen Bedingungen ermittelt. Das beinhaltet die Verarbeitungstemperaturen des Extruders, der Presse und die Untersuchungen der Rheologie. Darüber hinaus wurden verschiedene Konzentrationen von Peroxiden, TMPTMA und Divinylbenzol 80% getestet.

Auf der Basis der gewonnenen Daten wurde die finale Versuchsreihe bei einer Temperatur von 180°C durchgeführt.

Peroxide:

Laut den Ergebnissen der Dehnrheologie weisen PS 156F Formulierungen mit Peroxiden eine gewisse Dehnverfestigung auf. Bewertet man die Ergebnisse der Dehnrheologie der PS 156F Formulierungen bei den finalen Versuchen, die unterschiedliche Peroxide und Peroxidgehalte besitzen, sind die SH-Koeffizienten bei einer Dehnrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$ im Vergleich zum Referenzmaterial PS 153F etwas höher. Bei den Dehnraten von $0,1 \text{ s}^{-1}$ und 1 s^{-1} verursachen 0,4BIC und 0,4AEC mehr Dehnverfestigung als Proben, die andere Peroxide (Peroxan LP, LP fein, C126 und DB) enthalten. Allerdings zeigen die rheologischen Untersuchungen dieser erwähnten Proben (0,4BIC und 0,4AEC) bedeutend niedrige Viskositäten. Wie Stanic et al. [67] für PP Proben gezeigt haben, ist es erkennbar, dass die Proben von PS 156F mit Peroxan BIC und mit Peroxan AEC, zu höheren MFR-Werte führen.

Divinylbenzol 80%:

In Bezug auf Divinylbenzol 80% zeigen PS 156F Mischungen mit Peroxan LP und Divinylbenzol 80% keine Annäherung an die Eigenschaften von PS 153F. Diese Situation wurde durch die angewandten Testmethoden bestätigt.

TMPTMA und TMPTMA + Peroxide:

Die Proben von 0,4TMPTMA, 0,8TMPTMA und 1,5TMPTMA zeigen trotz der erhöhten Konzentration von TMPTMA kein besseres Verhalten als PS 156F sowohl bei der Frequency Sweep Analyse, als auch bei den MFR-Messungen.

Basierend auf den MFR-Ergebnissen kann daraus geschlossen werden, dass höhere Werte beim MFR erzielt werden, wenn die Konzentration von AEC von 0,1wt % auf 0,4wt % erhöht und gleichzeitig die Konzentration von TMPTMA von 0,4wt % auf 0,1wt % reduziert wird. Dieser Zustand wurde bei den Proben festgestellt, die bei Extrusionstemperaturen nicht nur von 200°C, sondern auch von 180°C hergestellt wurden.

Die signifikantesten Ergebnisse der Dehnrheologie sind bei 0,1LP+0,4TMPTMA und 0,4BIC+0,1TMPTMA zu verzeichnen. Die MFR-Ergebnisse zeigen, dass PS 156F Formulierungen mit LP und TMPTMA im Vergleich zu 0,4AEC+0,1TMPTMA und 0,4BIC+0,1TMPTMA geringere MFR-Werte aufweisen.

Aufgrund der guten dehnrheologischen Ergebnisse wurden die folgenden Formulierungen für eine Versuchsdurchführung in der Firma SUNPOR Kunststoff GmbH ausgewählt:

1. PS 156F + 0,1wt% LP + 0,4wt% TMPTMA
2. PS 156F + 0,4wt% BIC + 0,1wt% TMPTMA

Es wurde aus organisatorischen Gründen beschlossen, eine neue Formulierung bei der Schaumherstellung in der Firma SUNPOR Kunststoff GmbH auszuprobieren. Die neue Formulierung besteht aus:

- 2*. PS 156F + 0,4wt% BEC + 0,1wt% TMPTMA

Diese Formulierungen wurden extrudiert und es wurde für jede Formulierung zur Herstellung von graphithaltigem EPS Ausgangsmaterial ein Versuch durchgeführt. Anschließend wurden Aufschäumtests für beide Formulierungen durchgeführt. Beim Vergleich der Ergebnisse der Aufschäumtests zeigte sich, dass die erste Formulierung wahrscheinlich ein besseres Aufschäumverhalten aufweist als das Virgin EPS von PS 156F [70].

Mit Hilfe der **Abbildung 20** (siehe in **2.6.2** [63]) können die scherrheologischen Ergebnisse der Proben so interpretiert werden, dass PS 153F im Vergleich zu den Formulierungen von PS 156F immer noch eine höhere Molmasse und eine breitere MMV aufweist, obwohl 0,1LP+0,4TMPTMA beispielsweise im Allgemeinen eine höhere Dehnverfestigung als das Referenzmaterial PS 153F zeigt. Es wird vermutet, dass diese Formulierung sehr lokal reagiert und deshalb höhere SH-Koeffizienten als PS 153F aufweist.

Somit ist schlusszufolgern, dass trotz einer Vielzahl an Versuchen, die Ergebnisse der MFR und der Scherrheologie der Formulierungen nicht den Ergebnissen von PS 153F entsprechen.

5 Ausblick

Das Ziel, die Molmasse von PS 156F zu erhöhen, konnte trotz des Einsatzes verschiedener Additive nicht erreicht werden. Nach Rücksprache mit der Firma SUNPOR Kunststoff GmbH [70] wäre eine weitere Möglichkeit, in Zukunft mit noch höheren TMPTMA-Gehalten zu arbeiten oder reaktive Vernetzer zu erproben. Eine weitere mögliche Strategie wäre die Durchführung eines zweistufigen Prozesses, um die Peroxide und TMPTMA zeitversetzt in PS 156F zu integrieren [71].

6 Literatur

- [1] INEOS Styrolution, "Styrolution PS 153F, General Purpose Polystyrene (GPPS)," Technical Datasheet.
- [2] INEOS Styrolution, "Styrolution PS 156F, General Purpose Polystyrene (GPPS)," Technical Datasheet.
- [3] W. Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure: Von der Synthese bis zur Anwendung*, 5., neu Bearbeitete und Erweiterte Auflage. München: Carl Hanser Verlag, S. 40, 83, 85, 86, 2021.
- [4] J. Knippers, J. Cremers, M. Gabler und J. Lienhard, *Atlas Kunststoffe + Membranen: Werkstoffe und Halbzeuge, Formfindung und Konstruktion*, 1. Auflage. München: Institut für internationale Architektur-Dokumentation GmbH & Co. KG, S. 32, 74, 2010.
- [5] G. Abts, *Kunststoff-Wissen für Einsteiger: Grundlagen, Eigenschaften und Recycling polymerer Werkstoffe*, 4., Aktualisierte und Erweiterte Auflage. München: Carl Hanser Verlag, S. 26, 55, 56, 119, 2020.
- [6] Productive Plastics, Inc. Custom Plastic Thermoforming, "Metal vs Plastic Thermoforming: 5 Key Comparisons,". [Online]. Verfügbar unter: <https://www.productiveplastics.com/metal-vs-plastic-thermoforming-5-key-comparisons/>. [Zugegriffen Dezember 30, 2022].
- [7] B. Huckestein und T. Plesnivý, "Möglichkeiten und Grenzen des Kunststoffrecyclings," *Chem. Unserer Zeit*, Bd. 34, Nr. 5, S. 276–286, 2000, doi: 10.1002/1521-3781(200010)34:5<276::AID-CIUZ276>3.0.CO;2-Q.
- [8] R. Geyer, J. R. Jambeck, und K. L. Law, "Production, use, and fate of all plastics ever made," *Sci. Adv.*, Bd. 3, Nr. 7, e1700782, Juli 2017, doi: 10.1126/sciadv.1700782.
- [9] Europäisches Parlament, "Kreislaufwirtschaft: Definition und Vorteile," aktualisiert am Juni 1, 2023, REF:20151201STO05603. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.europarl.europa.eu/news/de/headlines/economy/20151201STO05603/kreislaufwirtschaft-definition-und-vorteile>. [Zugegriffen Juni 6, 2023].
- [10] B. Vacano, H. Mangold, und C. Seitz, "Kunststoffe im Kreislauf: Die Zeit ist reif," *Chem. Unserer Zeit*, Bd. 55, Nr. 6, S. 374–385, Dez. 2021, doi: 10.1002/ciuz.202100040.

- [11] L. Krämer, "Planning for Climate and the Environment: the EU Green Deal," *J. Eur. Environ. Plan. Law*, Bd. 17, Nr. 3, S. 267–306, 2020, doi: 10.1163/18760104-01703003.
- [12] Ceresana Market Research Since 2002, "Marktstudie Kunststoffe- Europa," 2022. [Online]. Verfügbar unter: <https://ceresana.com/produkt/marktstudie-kunststoffe-europa>. [Zugegriffen Jänner 10, 2023].
- [13] PLASTICS EUROPE, Conversio Market & Strategy GmbH und nova-Institut, "Plastics - the Facts 2022". Oktober, 2022. [Online]. Verfügbar unter: <https://plasticseurope.org/de/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>. [Zugegriffen Jänner 11, 2023].
- [14] S. C. Kosloski-Oh, Z. A. Wood, Y. Manjarrez, J. P. de los Rios, und M. E. Fieser, "Catalytic methods for chemical recycling or upcycling of commercial polymers," *Mater. Horiz.*, Bd. 8, Nr. 4, S. 1084–1129, 2021, doi: 10.1039/d0mh01286f.
- [15] Verbraucherzentrale Nordrhein-Westfalen und Bayern, "Was ist Upcycling? Und wann ist es sinnvoll?" November 16, 2022. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.verbraucherzentrale.de/wissen/umwelt-haushalt/nachhaltigkeit/was-ist-upcycling-und-wann-ist-es-sinnvoll-68377>. [Zugegriffen März 14, 2023].
- [16] X. Zhao, B. Boruah, K. F. Chin, M. Đokić, J. M. Modak, und H. S. Soo, "Upcycling to Sustainably Reuse Plastics," *Adv. Mater.*, Bd. 34, Nr. 25, S. 2100843, Juni 2022, doi: 10.1002/adma.202100843.
- [17] P. F. Britt, G. W. Coates, K. I. Winey, A. K Naskar, T. Saito, Z. Wu, E. Chen, M. Delferro, W. Dichtel, B. Elling, C. J. Ellison, T. H. Epps, J. Garcia, F. P. Garzon, Z. Guan, M. Hillmyer, G. Huber, C. Jenks, L. Kearney, J. P. Mathews, M. McCann, R. D. Rogers, A. Sadow, S. Scott, C. Song, B. Sumerlin, R. Waymouth und J. Zhang, "Factual Document for the Basic Energy Sciences Roundtable on Chemical Upcycling of Polymers," United States, U. S. Department of Energy, April 30- May 1, S. 3, 19, 2019. [Online]. Verfügbar unter: https://science.osti.gov/-/media/bes/pdf/reports/2020/Factual_Doc_Polymer_Upcycling.pdf. [Zugegriffen: Juni 18, 2023].
- [18] H. Domininghaus, P. Elsner, T. Hirth, und O. Altmann, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, 6., neu Bearb. und erw. Aufl. in VDI-Buch. Berlin Heidelberg: Springer, S. 6, 8, 64, 2005.
- [19] J. M. Asua, Hrsg., *Polymer reaction engineering*. Oxford; Ames, Iowa: Blackwell Pub, S. 5, 120, 2007.

- [20] J. M. Dealy, D. J. Read, R.G. Larson, *Structure and Rheology of Molten Polymers: From Structure to Flow Behavior and Back Again*, 2. Auflage. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, S. 70, 165, 172, 425, 426, 2018.
- [21] R. P. Lagendijk, A. H. Hogt, A. Buijtenhuijs, und A. D. Gotsis, "Peroxydicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties," *Polymer*, Bd. 42, Nr. 25, S. 10035–10043, 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(01)00553-5.
- [22] A. D. Gotsis, B. L. F. Zeevenhoven, und A. H. Hogt, "The effect of long chain branching on the processability of polypropylene in thermoforming," *Polym. Eng. Sci.*, Bd. 44, Nr. 5, S. 973–982, Mai 2004, doi: 10.1002/pen.20089.
- [23] W. Schnabel, "Strahlenreaktionen in Polymeren," *Naturwissenschaften*, Bd. 53, Nr. 7, S. 166–171, 1966, doi: 10.1007/BF00631467.
- [24] Dr.-Ing. O. Schwarz, Dipl.-Ing. F.-W. Ebeling, Dipl.-Ing. H. Huberth, Dipl.-Ing. F. Richter, Dipl.-Ing. H. Schirber und Dipl.-Ing. N. Schlör, *Kunststoffkunde: Aufbau, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendungen der Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere*, 10., Überarbeitete Auflage. Würzburg: Vogel Business Media GmbH & Co. KG, S. 56, 93, 94, 2016.
- [25] S.-Q. Liu, W.-G. Gong, und B.-C. Zheng, "The Effect of Peroxide Cross-Linking on the Properties of Low-Density Polyethylene," *J. Macromol. Sci.*, Bd. 53, Jan. 2014, doi: 10.1080/00222348.2013.789360.
- [26] C. J. Pérez, G. A. Cassano, E. M. Vallés, M. D. Failla, und L. M. Quinzani, "Rheological study of linear high density polyethylenes modified with organic peroxide," *Polymer*, Bd. 43, Nr. 9, S. 2711–2720, 2002, doi: 10.1016/S0032-3861(02)00076-9.
- [27] R. Patterson, A. Kandelbauer, U. Müller, und H. Lammer, "Cross-linked Thermoplastics," in *Handbook of Thermoset Plastics*, 2014, S. 697–737. doi: 10.1016/B978-1-4557-3107-7.00017-8.
- [28] M. Karbalaeei, Y. Jahani, und A. Forouzan, "Effect of TMPTMA on the branching efficiency and long chain branching of PP/PB-1 blends," 11th International Seminar on Polymer Science and Technology, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Aug. 2014.
- [29] F.-H. Su und H.-X. Huang, "Rheology and thermal properties of polypropylene modified by reactive extrusion with dicumyl peroxide and trimethylol propane triacrylate," *Adv. Polym. Technol.*, Bd. 28, Nr. 1, S. 16–25, 2009, doi: 10.1002/adv.20146.

- [30] D. H. James und W. M. Castor, "Styrene," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2011. doi: 10.1002/14356007.a25_329.pub2.
- [31] M. Rätzsch, M. Arnold, E. Borsig, H. Bucka, und N. Reichelt, "Radical reactions on polypropylene in the solid state," *Prog. Polym. Sci.*, Bd. 27, Nr. 7, S. 1195–1282, 2002, doi: 10.1016/S0079-6700(02)00006-0.
- [32] Dr. K. Rauer und A. Ziegler, "Vernetzung von Styrolpolymeren," Europäisches Patentamt O 180 789 B1, Februar 28, 1990.
- [33] A. J. van der Goot, R. Hetteema, und L. P. B. M. Janssen, "The working domain in reactive extrusion. Part I: The effect of the polymer melt viscosity," *Polym. Eng. Sci.*, Bd. 37, Nr. 3, S. 511-518, März 1997, doi: 10.1002/pen.11694.
- [34] B. Kyu Kim, K. Ho Shon, und H. Mo Jeong, "Modification of polystyrene by reactive extrusion with peroxide and trimethylolpropane triacrylate," *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 92, Nr. 3, S. 1672–1679, 2004, doi: <https://doi.org/10.1002/app.20113>.
- [35] G. Liu, "Nonlinear Rheology of Long-Chain Branched Polymers," Dissertation, The Graduate Faculty of The University of Akron, Ohio, 2015. [Online]. Verfügbar unter: https://etd.ohiolink.edu/apexprod/rws_etd/send_file/send?accession=akron1436977058&disposition=inline. [Zugegriffen: Juni 5, 2023].
- [36] P. Eyerer und H. Schüle, Hrsg., *Polymer Engineering 1: Einführung, Synthese, Eigenschaften*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 18, 20, 26, 83, 2020. doi: 10.1007/978-3-662-59837-5.
- [37] K. Birt, M. Conrad, D. Eulitz, P. Kuhn, Dr. R. Stangenberg, und M. Stallmann, *Technisches Handbuch SIMONA® Kunststoffe: Global Thermoplastic Solutions*. Kirn, Deutschland: SIMONA AG, S. 8, 38, 2016. [Online]. Verfügbar unter: https://www.simona.de/fileadmin/user_upload/Medien/Mediacenter/Technische_Informationen/technisches.Handbuch_SIMONA_Kunststoffe.pdf. [Zugegriffen: Juni 7, 2023].
- [38] M. Bonnet, *Kunststoffe in der Ingenieur Anwendung: Verstehen und Zuverlässig Auswählen*, 1. Auflage in Studium. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, S. 54, 55, 2009.
- [39] J. K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 480, 481, 575, 576, 2017. doi: 10.1007/978-3-662-52821-1.
- [40] H. Gausepohl und V. Warzelhan, "Polystyrol und styrolcopolymeren", *Angew. Makromol. Chem.*, Bd. 244, Nr. 1, S. 17–41, Jan. 1997, doi: 10.1002/apmc.1997.052440102.

- [41] Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.), *Kunststofftechnik: Thermoplastische Partikel Schaumstoffe: Aktueller Stand und Perspektiven*. Düsseldorf: VDI Verlag GmbH, S. 3, 5, 7, 9, 1996.
- [42] F. J. González Madariaga, "EPS (expanded polystyrene) recycled beads mixed with plaster or stucco, some applications in building industry," *Inf. Constr.*, Bd. 60, Nr. 509, S. 35–43, März 2008, doi: 10.3989/ic.2008.v60.i509.589.
- [43] J. C. Capricho, K. Prasad, N. Hameed, M. Nikzad, und N. Salim, "Upcycling Polystyrene," *Polymers*, Bd. 14, Nr. 22, S. 5010, Nov. 2022, doi: 10.3390/polym14225010.
- [44] M. Buback, H. Frauendorf, O. Janssen, und P. Vana, "Electrospray Ionization Mass Spectrometric Study of End-groups in Peroxydicarbonate-initiated Radical Polymerization," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, Bd. 46, S. 6071–6081, Sep. 2008, doi: 10.1002/pola.22919.
- [45] PERGAN, The Peroxide Company, "PEROXAN C126," Datenblatt.
- [46] PERGAN, The Peroxide Company, "PEROXAN LP," Datenblatt.
- [47] M. Takamura, T. Nakamura, T. Takahashi, und K. Koyama, "Effect of type of peroxide on cross-linking of poly(l-lactide)," *Polym. Degrad. Stab.*, Bd. 93, Nr. 10, S. 1909–1916, 2008, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.07.001.
- [48] PERGAN, The Peroxide Company, "PEROXAN DB," Datenblatt.
- [49] C. Yip und H. Pritchard, "Isolation of the initial step in the thermal decomposition of di-tert-butyl peroxide," *Can. J. Chem.*, Bd. 47, S. 4808–4809, Feb. 2011, doi: 10.1139/v69-781.
- [50] PERGAN, The Peroxide Company, "PEROXAN AEC," Datenblatt.
- [51] PERGAN, The Peroxide Company, "PEROXAN BIC," Datenblatt.
- [52] PERGAN, The Peroxide Company, "PEROXAN BEC," Datenblatt.
- [53] J. S. Dick, *Rubber technology: compounding and testing for performance*, Third edition. Munich, Germany; Cincinnati, Ohio: Hanser Publications, S. 624, 2020.
- [54] S.-T. Bee, L. Sin, C. Ratnam, W. Chew, und A. Rahmat, "Enhancement effect of trimethylpropane trimethacrylate on electron beam irradiated acrylonitrile butadiene styrene (ABS)," *Polym. Bull.*, Bd. 75, Nov. 2018, doi: 10.1007/s00289-018-2316-z.
- [55] Sigma-Aldrich®, "Divinylbenzol 80% (stabilisiert mit 4-tert-Butylbrenzcatechin) zur Synthese," Sicherheitsdatenblatt, gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006, Version 8.1.

- [56] M. H. Gey, *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik: Biosubstanzen, Trennmethode, Strukturanalytik, Applikationen*, 3. Aufl. 2015. in Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 73, 74, 2015.
- [57] PERGAN, The Peroxide Company, "PEROXAN LP fein," Datenblatt.
- [58] Sigma-Aldrich®, "Trimethylolpropane trimethacrylate," Sicherheitsdatenblatt, gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006, Version 6.1.
- [59] F. Bittner, "Mechanisches Recycling von Polystyrol - Herausforderungen und Möglichkeiten," Diploma Thesis, TU Wien, 2021.
- [60] DIN EN ISO 1133-1:2012-03, "Kunststoffe – Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten – Teil 1: Allgemeines Prüfverfahren (ISO 1133-1:2011)."
- [61] A. Frick und C. Stern, *Einführung in die Kunststoffprüfung: Prüfmethode und Anwendungen*. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, S. 64, 2017.
- [62] W. Grellmann, S. Seidler, V. Altstädt, und H.-J. Radusch, Hrsg., *Kunststoffprüfung*, 2. Aufl. München: Carl Hanser Verlag, S. 55, 67, 69, 70, 2011.
- [63] T. Schröder, *Rheologie der Kunststoffe: Theorie und Praxis*, 2., Aktualisierte und erweiterte Auflage. München: Carl Hanser Verlag, S. 81-83, 130, 131, 2020.
- [64] Z. Xu, Z. Zhang, Y. Guan, D. Wei, und A. Zheng, "Investigation of extensional rheological behaviors of polypropylene for foaming," *J. Cell. Plast.*, Bd. 49, S. 317–334, Juli 2013, doi: 10.1177/0021955X13477431.
- [65] H. Münstedt, "Extensional Rheology and Processing of Polymeric Materials," *Int. Polym. Process.*, Bd. 33, Nr. 5, S. 594–618, 2018, doi: 10.3139/217.3532.
- [66] K. Bernreitner, W. Neißl, und M. Gahleitner, "Correlation between molecular structure and rheological behaviour of polypropylene," *Polym. Test.*, Bd. 11, Nr. 2, S. 89–100, 1992, doi: 10.1016/0142-9418(92)90040-I.
- [67] S. Stanic, G. Gottlieb, T. Koch, L. Göpperl, S. Knaus und V.-M. Archodoulaki, "Influence of Different Types of Peroxides on the Long-Chain Branching of PP via Reactive Extrusion," *Polymers*, Bd. 12, Nr. 4, 2020, doi: 10.3390/polym12040886.
- [68] K. J. Kim und B. K. Kim, "Crosslinking of HDPE during reactive extrusion: Rheology, thermal, and mechanical properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 48, Nr. 6, S. 981–986, Mai 1993, doi: 10.1002/app.1993.070480605.

- [69] D. Chaudhary und S. Sharma, "Effect of various synthesis parameters on styrene–divinylbenzene copolymer properties," *J. Porous Mater.*, Bd. 26, Dez. 2019, doi: 10.1007/s10934-019-00753-7.
- [70] Dr. G. Peer, (Peer@sunpor.at). "Referenz – Schäumkurve," F. Ulucan. (e1647707@student.tuwien.ac.at). [November 21, 2022].
- [71] Dr. G. Peer, (Peer@sunpor.at). "GPC Ergebnisse," V.-M. Archodoulaki. (vasiliki-maria.archodoulaki@tuwien.ac.at), F. Ulucan. (e1647707@student.tuwien.ac.at). [Jänner 11, 2023].

A Anhang

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

COP	Cross-Over-Punkt
DIN	Deutsches Institut für Normung
DCP	Dicumylperoxid
EN	Europäische Norm
EU	Europäische Union
PS-E, EPS	Expandiertes PS
XPS	Extrusionsgeformte Polystyrol-Hartschaumstoffe
ISO	Internationale Organisation für Normung
LVE	Linear-Viskoelastisch
MFR	Melt Mass-Flow Rate
MMV	Molmassenverteilung
Mt	Millionen Tonnen
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PC	Peroxan C126
PE-MD	Polyethylene Medium Density (Polyethylen mit mittlerer Dichte)
PET	Polyethylene Terephthalate (Polyethylenterephthalat)
PE-HD	Polyethylene High Density (Polyethylen mit hoher Dichte)
PE-LLD	Polyethylene Linear Low Density (Lineares Polyethylen mit niedriger Dichte)
PE-LD	Polyethylene Low Density (Polyethylen mit niedriger Dichte)
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PUR	Polyurethane
PVC	Polyvinylchlorid
MVR	Melt Volume-Flow Rate (Schmelze-Volumenfließrate)
TSG	Strukturschaumspritzguss
PS 153F	Styrolution PS 153F
PS 156F	Styrolution PS 156F
TMPTA	Trimethylolpropantriacylate

TMPTMA	Trimethylolpropane Trimethacrylate
TPE	Thermoplastische Elastomere
H	Abstand
t	Das Zeitintervall für das Abschlagen
χ	Degree of Strain Hardening
$\dot{\epsilon}$	Dehnrage
η_D	Dehnviskosität
m_{nom}	Die Masse, welche die Nennlast ausdrückt
$\eta_E^+ (t, \dot{\epsilon})$	Die Viskositätswerte der Dehnkurven bei jeder Hencky Dehnrage
$3\eta^+(t)$	Die Viskositätswerte der LVE-Kurve
wt%	Gewichtsprozent
T _g	Glasübergangstemperatur
ω_c	Kreisfrequenz
T _s	Kristallitschmelztemperatur
G _c	Komplexer Modul
$ \eta^* $	Komplexe Viskosität
m	Mittelwert der Masse
-O-O-	Peroxidgruppe
T	Prüftemperatur
%	Prozent
M _w /M _n	Polydispersity (Polydispersität)
R	Radius
η_s	Scherviskosität
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
M _w	Weight average molar mass

Messergebnisse

Prozessbedingungen für **Tabelle A. 1:**

Extrusion: 170°C

Presse: 170°C

Scherrheologie: 170°C

Tabelle A. 1: Übersicht der Ergebnisse bei einer Extrusion mit einer Temperatur von 170°C

Bezeichnung	ω_c (rad/s)	G_c (kPa)
PS 153F-1	0,9	22,5
PS 156F-1	6,5	26,7
0,4LP fein-1	7,9	29,7
0,8LP fein-1	9,1	27
0,5PC-1	8,6	29,2
1PC-1	10,3	30

Prozessbedingungen für **Tabelle A. 2:**

Extrusion: 180°C

Presse: 180°C

Scherrheologie: 180°C

Tabelle A. 2: Übersicht der Ergebnisse bei einer Extrusion und einer Presse jeweils mit einer Temperatur von 180°C

Bezeichnung	ω_c (rad/s)	G_c (kPa)
PS 153F	2,9	23,2
PS 156F	16	29,5
0,1LP	18,9	31,2
0,4LP fein	18,7	30,5
0,8LP fein	21,7	28,9
2,4LP	32,9	31,6
0,5PC	20,7	32,3
1PC	23,5	31,1
0,4AEC	33	35,6

0,4DB	17,7	31,7
0,4BIC	47,7	37
0,4TMPTMA	17,8	29,5
0,8TMPTMA	19,2	30,8
1,5TMPTMA	19,9	31,9
153F+0,1LP+0,4TMPTMA	2,9	21,9
0,1LP+0,1TMPTMA	17,9	29,6
0,1LP+0,4TMPTMA	16,8	29,1
F-0,1LP+0,4TMPTMA	18,3	31,3
0,1LP+0,8TMPTMA	19	31,7
0,1LP+2,4TMPTMA	16,3	32,4
0,4LP+0,1TMPTMA	18,8	29,7
0,4LP+0,2TMPTMA	19,1	29,7
0,4LP+0,8TMPTMA	18,7	30
0,4AEC+0,1TMPTMA	31,6	34,3
0,1AEC+0,4TMPTMA	21,2	31,8
0,4BIC+0,1TMPTMA	35,3	34
0,4LP+0,1Div.	19,1	32,4
0,4LP+0,4Div.	19,8	31,9

Prozessbedingungen für **Tabelle A. 3:**

Extrusion: 200°C

Presse: 180°C

Scherrheologie: 180°C

Tabelle A. 3: Übersicht der Ergebnisse bei einer Extrusion mit einer Temperatur von 200°C und einer Presse mit einer Temperatur von 180°C

Bezeichnung	ω_c (rad/s)	G_c (kPa)
PS 153F-3	3	22,8
PS 156F-3	17,6	30
0,4LP-3	21,1	32

Prozessbedingungen für **Tabelle A. 4:**

Extrusion: 200°C

Presse: 200°C

Scherrheologie: 180°C

Tabelle A. 4: Übersicht der Ergebnisse bei einer Extrusion mit einer Temperatur von 200°C und einer Scherrheologie mit einer Temperatur von 180°C

Bezeichnung	ω_c (rad/s)	G _c (kPa)
PS 153F-4a	3,4	23
PS 156F-4a	16,6	32,1
0,1LP+0,4TMPTMA-4a	18,3	29,8
0,4AEC+0,1TMPTMA-4a	29,5	31,5
0,1AEC+0,4TMPTMA-4a	42,3	34,7

Prozessbedingungen für **Tabelle A. 5:**

Extrusion: 200°C

Presse: 200°C

Scherrheologie: 200°C

Tabelle A. 5: Übersicht der Ergebnisse bei einer Extrusion und einer Scherrheologie jeweils mit einer Temperatur von 200°C

Bezeichnung	ω_c (rad/s)	G _c (kPa)
PS 153F-4b	15,4	24,5
PS 156F-4b	82,4	34,2
0,4LP fein-4b	83,9	35,8
0,8LP fein-4b	95	32,5
0,5PC-4b	118	35,8
1PC-4b	95,2	33

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Komplexitätseffekt der Kosten von Kunststoffen und Metallen [6]	5
Abbildung 2: Verteilung der weltweit produzierten Kunststoffe im Jahr 2021 [13]	8
Abbildung 3: Einsatzgebiete der Kunststoffe [13]	9
Abbildung 4: Kettenstrukturen von Polymeren [19]	10
Abbildung 5: Allgemeine Einteilung der Kunststoffe (TPE: thermoplastische Elastomere) [36]	13
Abbildung 6: Ausbildung von Styrol [39]	15
Abbildung 7: Entstehung von Polystyrol-Polymer aus Styrol-Monomer [39]	15
Abbildung 8: Zersetzungsmechanismus von Peroxan C126 nach Buback et al. [44]	18
Abbildung 9: Zersetzungsmechanismus von Peroxan LP nach M. Takamura et al. [47]	19
Abbildung 10: Zersetzungsmechanismus von Di-tert-butylperoxid nach Yip und Pritchard [49]	19
Abbildung 11: Zersetzungsmechanismus von Peroxan AEC.....	20
Abbildung 12: Zersetzungsmechanismus von Peroxan BEC [53].....	20
Abbildung 13: Die realisierten Reaktionen von TMPTMA durch die Elektronenbestrahlung nach Bee et al. [54].....	21
Abbildung 14: Copolymerisation von Styrol und Divinylbenzol [56]	21
Abbildung 15: Die verwendete Mühle Fritsch Pulverisette 19.....	29
Abbildung 16: Quadratische Platten befüllt mit Mahlgut	31
Abbildung 17: Kreisförmige Plättchen befüllt mit einer Formulierung	31
Abbildung 18: Messgerät von MFR Melt Flow Basic 3100.000 (li.) und die Auflagemasse von 5 kg (re.).....	32
Abbildung 19: Der Aufbau eines Platten-Platten Rheometers [62]	33
Abbildung 20: Schlussfolgerungen von Positionsänderungen des Cross-Over-Punktes auf die Eigenschaften [63].....	34
Abbildung 21: Die Beziehung zwischen der Scher- und Dehnaviskosität [63]	36
Abbildung 22: Anton Paar MCR 302	37
Abbildung 23: Der hergestellte Rohstoff (li.) und dazugehöriges graphithaltiges EPS Ausgangsmaterial (re.)	45
Abbildung 24: EPS-Schaum der ersten Formulierung.....	46

Abbildung 25: Dehnrheologie (li.) und SH-Koeffizienten (re.) bei 170°C	47
Abbildung 26: MFR-Messung bei 200°C (li.) und Komplexe Viskosität bei 170°C (re.)	48
Abbildung 27: Frequency Sweep Analyse (li.) und deren komplexen Viskosität (re.) bei 180°C	49
Abbildung 28: Frequency Sweep Analyse (li.) und deren komplexen Viskosität (re.) bei 200°C	50
Abbildung 29: Dehnrheologie (li.) und SH-Koeffizienten (re.) von PS 153F-2, PS 156F-2 und 0,4LP-2	51
Abbildung 30: Dehnrheologie (li.), SH-Koeffizienten (re.) und Komplexe Viskosität (m. u.) von PS 153F-3, PS 156F-3 und 0,4LP-3	52
Abbildung 31: Dehnrheologie (li.) und SH-Koeffizienten (re.) der verschiedenen Proben, die bei einer Temperatur von 200°C extrudiert und gepresst wurden	53
Abbildung 32: MFR-Messung bei 200°C (li.) und Komplexe Viskosität bei 180°C (re.)	54
Abbildung 33: Dehnrheologie (li.) und SH-Koeffizienten (re.) der Ausgangsmaterialien und Formulierungen	55
Abbildung 34: MFR-Messung (li.) und Komplexe Viskosität (re.) der Ausgangsmaterialien und Formulierungen bei einer Temperatur von 200°C	56
Abbildung 35: Dehnrheologie von PS 156F Mischungen mit den unterschiedlichen Konzentrationen von PC (li.), LP und LP fein (re.) gegenüber den Ausgangsmaterialien	57
Abbildung 36: Dehnrheologie (li.) und SH-Koeffizienten (re.) von PS 156F Mischungen mit den unterschiedlichen Peroxiden gegenüber den Ausgangsmaterialien	58
Abbildung 37: MFR (li.) und Komplexe Viskosität (re.) von PS 156F Mischungen mit den unterschiedlichen Peroxiden gegenüber den Ausgangsmaterialien	59
Abbildung 38: Dehnrheologie (li.) und SH-Koeffizienten (re.) von PS 156F Mischungen mit den unterschiedlichen Konzentrationen von TMPTMA gegenüber den Ausgangsmaterialien	59
Abbildung 39: MFR (li.) und Komplexe Viskosität (re.) von PS 156F Mischungen mit den unterschiedlichen Konzentrationen von TMPTMA gegenüber den Ausgangsmaterialien	60
Abbildung 40: Dehnrheologie (li.) und SH-Koeffizienten (re.) von PS 156F Mischungen mit AEC+TMPTMA und mit BIC+TMPTMA gegenüber den Ausgangsmaterialien	61
Abbildung 41: MFR (li.) und Komplexe Viskosität (re.) von PS 156F Mischungen mit AEC+TMPTMA und mit BIC+TMPTMA gegenüber den Ausgangsmaterialien	61

Abbildung 42: Dehnrheologie von Mischungen mit 0,1wt% LP und den unterschiedlichen Konzentrationen von TMPTMA gegenüber den Ausgangsmaterialien.....	63
Abbildung 43: Dehnrheologie von Mischungen mit 0,4wt% LP und den unterschiedlichen Konzentrationen von TMPTMA (li.) und SH-Koeffizienten (re.) gegenüber den Ausgangsmaterialien	63
Abbildung 44: MFR-Ergebnisse der Ausgangsmaterialien und Formulierungen	64
Abbildung 45: Komplexe Viskosität von Mischungen mit 0,4wt% LP und den unterschiedlichen Konzentrationen von TMPTMA (li.) und von Mischungen mit 0,1wt% LP und den unterschiedlichen Konzentrationen von TMPTMA (re.) gegenüber den Ausgangsmaterialien	64
Abbildung 46: Dehnrheologie (li. o.), SH-Koeffizienten (re. o.), MFR (li. u.) und Komplexe Viskosität (re. u.) von PS 156F Mischungen mit 0,4wt%LP und den unterschiedlichen Konzentrationen von Divinylbenzol gegenüber den Ausgangsmaterialien	65

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften von PS 153F [1]	22
Tabelle 2: Eigenschaften von PS 156F [2]	23
Tabelle 3: Eigenschaften von Peroxan LP fein [57].....	24
Tabelle 4: Eigenschaften von Peroxan C126 [45]	24
Tabelle 5: Eigenschaften von Peroxan LP [46]	25
Tabelle 6: Eigenschaften von Peroxan DB [48]	25
Tabelle 7: Eigenschaften von Peroxan AEC [50]	26
Tabelle 8: Eigenschaften von Peroxan BIC [51]	26
Tabelle 9: Eigenschaften von Peroxan BEC [52]	27
Tabelle 10: Eigenschaften von TMPTMA [58].....	27
Tabelle 11: Eigenschaften von Divinylbenzol 80% [55]	28
Tabelle 12: Prozessparameter beim Laborextruder	29
Tabelle 13: Eingesetzte Parameter der Presse	30
Tabelle 14: Übersicht der in verschiedenen Geräten verwendeten Temperaturen	38
Tabelle 15: Zusammenfassung der Prüfparameter bei einer Extrusion mit einer Temperatur von 170°C	39

Tabelle 16: Zusammenfassung der Prüfparameter bei einer Extrusion und einer Dehnrheologie jeweils mit einer Temperatur von 180°C	39
Tabelle 17: Zusammenfassung der Prüfparameter bei einer Extrusion mit einer Temperatur von 180°C und einer Presse mit einer Temperatur von 200°C	40
Tabelle 18: Zusammenfassung der Prüfparameter bei einer Extrusion und einer Presse jeweils mit einer Temperatur von 180°C.....	40
Tabelle 19: Zusammenfassung der Prüfparameter bei einer Extrusion mit einer Temperatur von 200°C und einer Presse mit einer Temperatur von 180°C	42
Tabelle 20: Zusammenfassung der Prüfparameter bei einer Extrusion und einer Presse jeweils mit einer Temperatur von 200°C.....	42
Tabelle 21: Zusammenfassung der Prüfparameter bei einer Extrusion mit einer Temperatur von 200°C, einer Scherrheologie mit einer Temperatur von 180°C für die Formulierungen mit der Kategorie von -4a und von 200°C für die Formulierungen mit der Kategorie von -4b	43
Tabelle 22: Inhalt der ersten Formulierung in der 10 kg Mischung	44
Tabelle 23: Inhalt der zweiten Formulierung in der 10 kg Mischung	44
Tabelle 24: Die Ergebnisse von PS 153F-2a, PS 156F-2a und 0,4LP-2a.....	50
Tabelle 25: Die Ergebnisse von PS 153F-2b, PS 156F-2b und 0,4LP-2b	51
Tabelle 26: Die Ergebnisse der Aufschäumtests	66
Tabelle A. 1: Übersicht der Ergebnisse bei einer Extrusion mit einer Temperatur von 170°C.....	VII
Tabelle A. 2: Übersicht der Ergebnisse bei einer Extrusion und einer Presse jeweils mit einer Temperatur von 180°C... ..	VII
Tabelle A. 3: Übersicht der Ergebnisse bei einer Extrusion mit einer Temperatur von 200°C und einer Presse mit einer Temperatur von 180°C.....	VIII
Tabelle A. 4: Übersicht der Ergebnisse bei einer Extrusion mit einer Temperatur von 200°C und einer Scherrheologie mit einer Temperatur von 180°C.....	IX
Tabelle A. 5: Übersicht der Ergebnisse bei einer Extrusion und einer Scherrheologie jeweils mit einer Temperatur von 200°C.....	IX