

Extrudierte Konstruktionsprofile
aus NFC (Naturfaser Composites)

(Foto: H. Hiendl GmbH & Co. KG)

WPC-Schmelze unter Beobachtung

Rheologie. Das Viskositätsverhalten von WPC-Schmelzen lässt sich unabhängig von deren Zusammensetzung durch das Potenzgesetz beschreiben. Die Ergebnisse erleichtern die Auslegung von Werkzeugen sowie die Kalkulation von Fertigungsprozessen.

HARALD HANSMANN
STEFAN KÜHN
NICO LAUFER

Die für die Extrusion insbesondere von Terrassendielen eingesetzten WPC (Wood Plastic Composites)-Rezepturen weisen einen Holzanteil (HA) von 55 bis 80 Gew.-% auf. WPC für das Spritzgießen (Möbelteile, Spielzeug etc.) werden meist mit 30 bis 55 % HA verarbeitet. Sowohl die Extrusion als auch das Spritzgießen sind letztlich kunststofftechnische Verarbeitungsmethoden, deren Beherrschbarkeit wesentlich vom pvT-Verhalten, der thermischen Stabilität der Rezeptur und deren rheologischen Eigenschaften abhängt. Anwendungstechnische, aber eben auch verarbeitungstechnische Eigenschaften werden rezepturseitig durch weitere Bestandteile beeinflusst. Diese Bestandteile sind im Wesentlichen die Restfeuchte des Holzanteils, Farbstoffe, UV-Stabilisatoren (insbesondere für Produkte im Außeneinsatz), Gleitmittel zur Verbesserung der Fließeigenschaften und Haft-

mittel zur Verbesserung der Faser-Matrix-Bindung und damit der mechanischen Eigenschaften des Endprodukts.

Für die Auslegung von Formgebungswerkzeugen sowie zur Kalkulation von Fertigungsprozessen lassen sich numerische Verfahren der Prozesssimulation gewinnen einsetzen, soweit die hierfür erforderlichen Werkstoffdaten vorliegen. Diese Voraussetzung ist für WPC meist nicht gegeben. Erste Anwendungen wurden 2009 von Cathrin Funke präsentiert. [1]

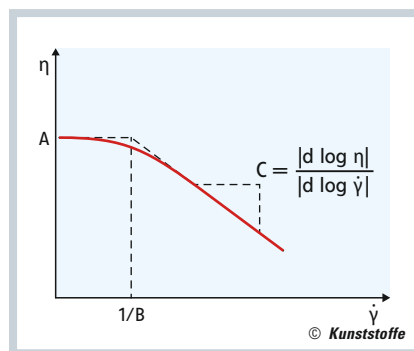


Bild 1. Viskositätsfunktion der Polymerschmelze (schematisch) mit Carreau-Koeffizienten

(Quelle und Foto: ipt)

Die hiermit vorgelegten Ergebnisse wurden im Rahmen der Gemeinschaftsforschung zwischen der Wood Kplus Kompetenzzentrum Holz GmbH und dem Institut für Polymertechnologien e. V. (ipt) als Forschungseinrichtungen sowie weiterer österreichischer und deutscher Industriepartner erarbeitet. Auf Basis systematischer Laboruntersuchungen und unter Hinzuziehung unterschiedlichster Industrierezepturen wurden rheologische Daten von WPCs ermittelt und untersucht, inwieweit der zur Charakterisierung der Scherviskosität von Polymerschmelzen übliche Carreau-Ansatz auch für die Beschreibung des Fließverhaltens von WPC-Schmelzen anwendbar ist.

Fließverhalten von Polymerschmelzen

Die Messung des Fließverhaltens von Polymerschmelzen zielt darauf ab, den für die Erzeugung eines Fließkanal konstanter Geometrie erforderlichen Druckbedarf zu ermitteln. Umgekehrt beruht die Ermittlung rheologischer Daten auf der messtechnischen Erfassung der makroskopi-

ARTIKEL ALS PDF unter www.kunststoffe.de
Dokumenten-Nummer KU110829

schen Werte Druckverbrauch und Volumendurchsatz beim Durchströmen eines solchen Fließkanals.

Die unter beliebigen Bedingungen das Fließverhalten einer Polymerschmelze kennzeichnende Größe ist deren Viskosität. Physikalisch stellt die Viskosität eine Proportionalitätskonstante zwischen der an der Begrenzungsfläche eines Fluidelements angreifenden Schubspannung und der daraus resultierenden Schergeschwindigkeit dar:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

- η Viskosität [Pa·s]
- τ Schubspannung [Pa]
- $\dot{\gamma}$ Schergeschwindigkeit [1/s]

Die Beobachtung, dass für viele Flüssigkeiten der Zusammenhang (Gleichung 1) unabhängig von der Fließgeschwindigkeit immer zu dem gleichen Wert für die Viskosität führt, wird auf Newton (1643–1727) zurückgeführt. Flüssigkeiten, die in einem gegebenen Umgebungszustand (T, p) eine von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängige „konstante“ Viskosität zeigen, werden daher als „Newtonsche Flüssigkeiten“ bezeichnet. Polymerschmelzen sind keine Newtonschen Flüssigkeiten; sie weisen strukturviskoses („scherverdünnendes“) Verhalten auf. Dieses Verhalten basiert auf der Entstehung thermodynamisch stabiler Verschlaufungen, die unter Schereinfluss ihren Strömungswiderstand reversibel verringern. Die Strukturviskosität wird durch den sogenannten Fließexponenten n beschrieben, der die Steigung der Fließfunktion (Schubspannung über Scherrate) im doppelt logarithmischen Maßstab kennzeichnet. Nur bei sehr geringen Scherraten zeigen auch strukturviskose Kunststoffschmelzen Newtonsches Verhalten, das durch eine konstante Viskosität

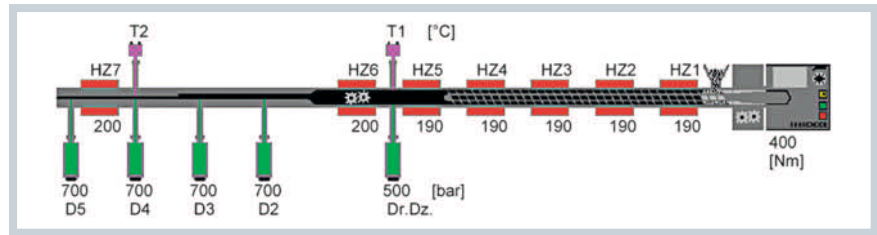


Bild 2. Extrusionsrheometrie (schematische Darstellung der Heizzonen, Druck- und Temperatursensoren)

(„Nullviskosität“ = Viskosität für Scherrate gegen Null) gekennzeichnet ist.

Zur Modellierung von Viskositätsfunktionen (Bild 1) hat sich unter anderem der Carreau-Ansatz gut bewährt (Gleichung 2): Der Koeffizient A beschreibt hier die Nullviskosität, der Koeffizient C die absolute Steigung der Viskositätsfunktion im strukturviskosen Bereich und der Koeffizient B die reziproke Übergangsschergeschwindigkeit vom Newtonschen zum strukturviskosen Verhalten als Schnittpunkt der Tangenten. Die Steigung C ist unmittelbar mit dem Fließexponenten verknüpft ($C = |n-1|$).

$$\eta = \frac{A}{(1 + B \cdot \dot{\gamma})^C} \quad (2)$$

Messaufbau

Zur Messung der rheologischen Kenngrößen der WPC-Rezepturen sowie des Basispolymers wurde ein Extrusions-Schlitzkapillarrheometer mit zwei Kapillarstufen eingesetzt (Charakterisierung des Basispolymers in einer Kapillarstufe – $b/h = 10$) (Bilder 2 und 3). Die Kapillarlängen (2 und 5 mm) entsprechen den üblichen Wandstärken von WPC-Produkten und liefern somit praxisnahe Ergebnisse.

Die Plastifizierung des Materials erfolgte mittels eines Einschnuckenextruders (Brabender Extrusiograph 30/25), dem eine Schmelzepumpe zur Erzeugung

eines vorgegebenen Volumenstroms durch das Rheometriewerkzeug nachgeschaltet ist.

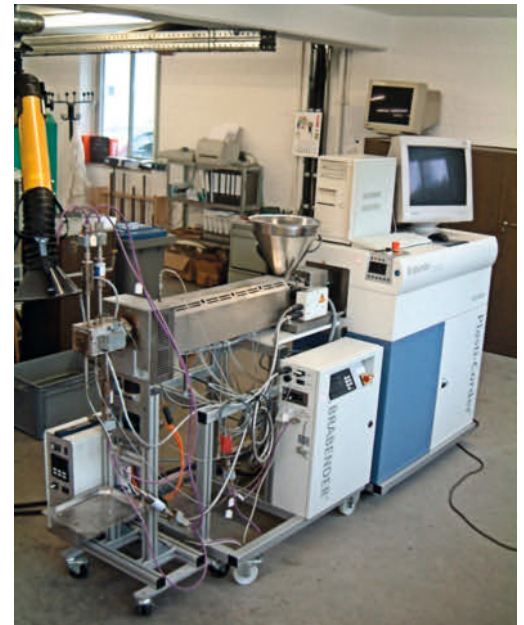


Bild 3. Anlage zur Extrusionsrheometrie an WPC

Rheologische Beschreibung des Basispolymers

Als Basispolymer für verschiedene WPC-Rezepturen diente ein handelsübliches Polypropylen (HC205TF) der Borealis Polymere GmbH, das einen MFR von 4 g/10 min (2,16 kg/210°C) aufwies. Um die rheologischen Eigenschaften des Polymers vollständig zu erfassen, wurden die Messungen in einem Schergeschwindigkeitsbereich 2 bis 160 s⁻¹ bei Temperaturen von 200°C, 210°C und 220°C durchgeführt.

Die ermittelten scheinbaren Scherraten wurden nach Weißenberg-Rabinowitsch korrigiert, der Seitenwandeneinfluss wurde berücksichtigt und die hieraus resultierende Viskosität ermittelt. Für Rechteckquerschnitte gilt mit den geometrischen Daten der Schlitzkapillare der folgende Zusammenhang zwischen gemessenem Druckabfall und Volumenstrom:

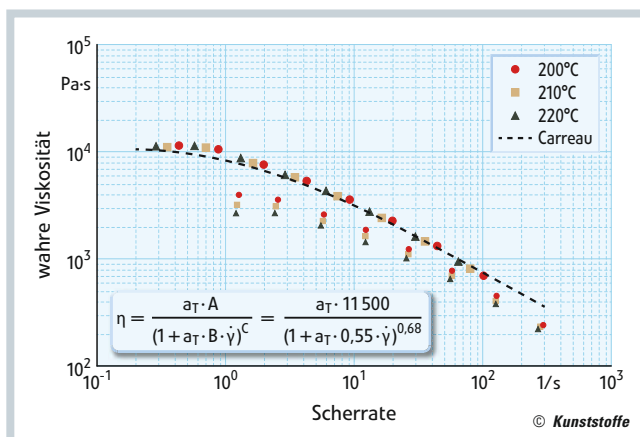


Bild 4. Messwerte für Polypropylen HC205TF und Carreau-Funktion aus Arrhenius-Beziehung für T = 150 °C

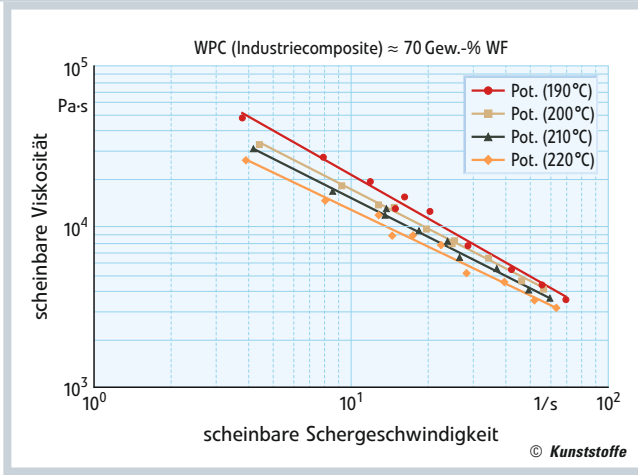


Bild 5. Phänomenologische Viskositätsfunktionen einer WPC-Schmelze mit 70 % HA bei verschiedenen Massetemperaturen

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\left(\frac{\Delta p \cdot H}{2 \cdot L}\right)}{\left(\frac{6 \cdot \dot{V}}{B \cdot H^2}\right)} = \frac{\Delta p \cdot B \cdot H^3}{12 \cdot L \cdot \dot{V}} = \frac{1}{f} \cdot \frac{\Delta p \cdot B \cdot H^3}{L \cdot \dot{V}} \quad (3)$$

H = Kapillarahöhe
 B = Kapillarbrette
 L = Länge der Kapillare
 (Abstand zwischen den Drucksensoren)
 f = Formfaktor zur Berücksichtigung des Seitenwandeinflusses, da B/H ≠ ∞

nen Massetemperaturen (siehe kleine Punkte) berechnet.

$$a_T = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_o)} = e^{\left[\frac{E_0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]} \quad (4)$$

Rheologische Betrachtung von WPC

Die Messdaten wurden mittels Carreau-Ansatz ausgewertet und die entsprechenden Koeffizienten ermittelt. Über die Nullviskositäten wurde für das Basispolymer die Fließaktivierungsenergie E_0 mit ca. 33,7 kJ/mol bestimmt. Mit diesem Wert war die Umrechnung aller Messwerte in eine Viskositätsfunktion auf die frei gewählte Bezugstemperatur von 150°C möglich. Hierzu wird aus der Temperaturdifferenz zur Bezugstemperatur und der Fließaktivierungsenergie der jeweilige Zeit-Temperaturverschiebungsfaktor a_T nach Gleichung 4 ermittelt und in den Carreau-Ansatz integriert (siehe Gleichung in Bild 4.) Die gestrichelte Kurve in Bild 4 ist die nach dem Carreau-Ansatz beschriebene Viskositätsfunktion; die eingezeichneten Punkte der Viskositätsfunktion bei Bezugstemperatur 150°C wurden aus einzelnen Messpunkten bei drei verschiede-

nen Massetemperaturen (siehe kleine Punkte) berechnet. WPC stellen Mischungen aus einer Schmelze und Feststoffpartikeln dar, die ihrerseits viskoelastisch deformierbar sind. Solche Feststoff-Flüssigkeits-Gemische werden üblicherweise durch die Suspensionsrheologie beschrieben. Die mathematische Beschreibung des Fließens von Suspensionen erscheint im anwendungsrelevanten Schergeschwindigkeitsbereich für nicht zu große Volumenanteile des Feststoffs (< 35 %) auch für WPC-Schmelzen plausibel und anwendbar.

Bei WPC-Schmelzen mit einem Feststoffvolumenanteil von üblicherweise > 50 % liegt das Polymer bestenfalls als kohärente Phase vor, bei höchstgefülltem WPC jedoch nur noch als Bindemittel. Die Feststoffpartikel-Wechselwirkung ist so dominant, dass vermutlich kein freies Fließen mehr möglich ist; vielmehr kann man hypothetisch davon ausgehen, →

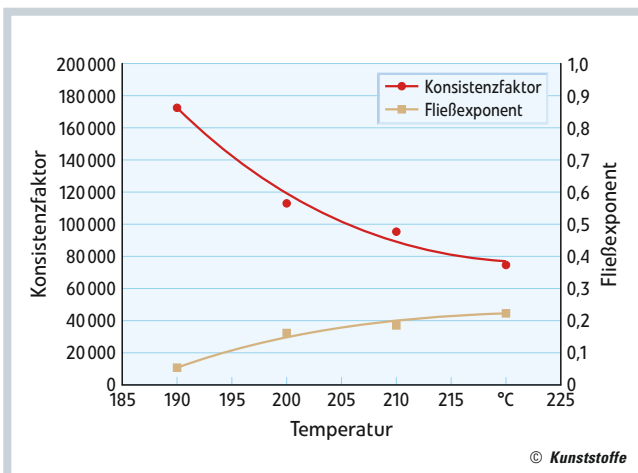


Bild 6. Einfluss der Massetemperatur auf Konsistenzfaktor und Fließexponent einer WPC-Schmelze mit 70 % HA

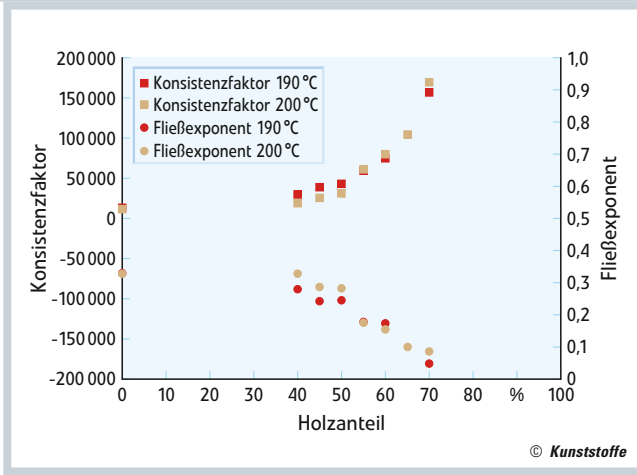


Bild 7. Einfluss des Holzanteils einer WPC-Schmelze auf PP-Basis auf Konsistenzfaktor und Fließexponent

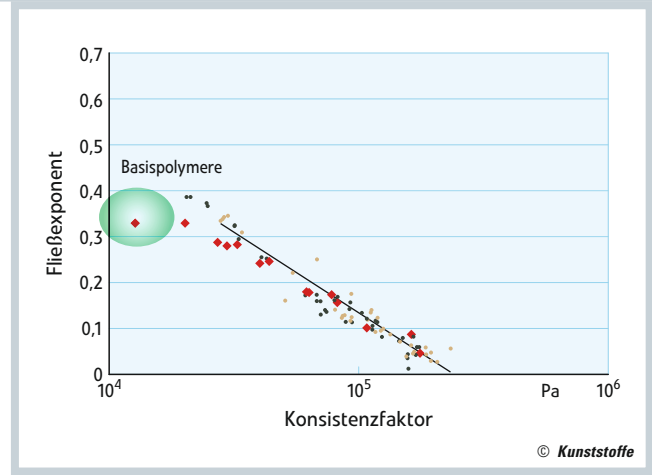


Bild 8. Korrelation von Konsistenzfaktor und Fließexponent unterschiedlicher WPC-Rezepturen

dass ein Block aus verdichteten Holzfasern durch die Düse hindurchtritt, ohne dass es zu einer signifikanten Ausbildung einer Fließfront kommt. Diese Hypothese ist für die Anwendbarkeit von Fließgesetzen auf WPC-Schmelzen von Bedeutung.

Ein weiterer Aspekt für die theoretische Betrachtung des Fließverhaltens von WPC ist die Frage, inwieweit Wandhaftung vorliegt. Wandhaftung stellt die Voraussetzung dafür dar, den Einfluss der Strukturviskosität auf den Fließfrontverlauf abschätzen zu können und die aus dem Volumenstrom berechnete Scherrate angemessen bezüglich der strukturviskosen Effekte zu korrigieren. Auch wird die tatsächlich vorliegende Scherspannung durch Wandgleiten reduziert. Da zunächst unbekannt ist, inwieweit bei den untersuchten WPC-Rezepturen Wandhaftung vorliegt, wird grundsätzlich von scheinbarer Schergeschwindigkeit und scheinbarer Scherspannung ausgegangen.

Experimentelle Vorgehensweise und Ergebnisauswertung

Das Fließverhalten von WPC lässt sich rheometrisch mittels Schlitzkapillar-Rheometrie hervorragend messtechnisch erfassen. Die Viskosität wurde unter Berücksichtigung des Seitenwandinflusses auf Grundlage der scheinbaren Scherraten berechnet (Gleichung 3).

i Kontakt

Institut für Polymertechnologien e.V. (ipt)
 D-23966 Wismar
 TEL +49 38 41 75 82 39-0
 → www.ipt-wismar.de

Alle untersuchten WPC-Schmelzen zeigen klar ausgeprägtes scherverdünnendes Verhalten (Bild 5). Selbst bei der kleinsten messtechnisch zugänglichen Scherrate von ca. 4 s^{-1} war kein Übergang der Viskositätsfunktion in den Newtonschen Bereich erkennbar. Der Ansatz von Carreau kann daher für WPC durch die deutlich einfachere Potenzfunktion von Ostwald/de Waele ersetzt werden:

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (5)$$

Die Beschreibung einer WPC-Viskositätsfunktion nach dem Potenzgesetz erfordert somit nur noch zwei Parameter:

- K: der Konsistenzfaktor (dieser Zahlenwert entspricht der Viskosität bzw. der Schubspannung bei der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} = 1 \text{ 1/s}$)
- n: der Fließexponent, der den Effekt der Strukturviskosität beschreibt.

Betrachtung der Weißenberg-Rabinowitsch-Korrektur

Die Frage, ob die scheinbaren Viskositätsfunktionen von WPC nach Weißenberg-Rabinowitsch korrigiert werden können, muss an dieser Stelle aus folgenden Gründen verneint werden:

1. Der Fließexponent des Polymers ist mit ca. 0,3 deutlich höher, als der der WPC Mischung $n \approx 0,1$. Es erscheint nicht plausibel, dass Holzfasern als fester Zuschlagstoff die Strukturviskosität der Schmelze derart verstärken.
2. Die Anwendung der Weißenberg-Rabinowitsch-Korrektur würde zu unplausibel hohen Korrekturwerten (Faktor 4 der Scherrate) führen, da der „Fließexponent“ von WPC mit $n \approx 0,1$ sehr klein ist.

Der geringere Fließexponent von WPC gegenüber PP ist daher vermutlich nicht mit

erhöhter Strukturviskosität zu interpretieren, sondern wird das Ergebnis einer mit

- zunehmendem Durchsatz,
- höherem Holzanteil und
- niedrigeren Verarbeitungstemperatur abnehmenden Wandhaftung sein.

Ein weiterer Befund führt ebenfalls zu dem Ergebnis, dass die Extrusion von WPC mit Wandgleiten verbunden ist: Die Extrapolation des Druckverlaufs der Druckaufnehmer in Richtung Düsenende führt zu einem negativen Wert, wenn man von Scherströmung ausgeht. Nur die Annahme des Wandgleitens, das eine nichtlineare Druckabnahme im Fließkanal zur Folge hat, lässt diesen Befund plausibel erscheinen. Der Messaufbau erlaubt allerdings nicht die Bestimmung der Gleitlänge und des Reibbeiwerts, sodass dieser Effekt des Wandgleitens auf Basis der vorliegenden Untersuchungen nicht quantifiziert werden kann.

Abhängigkeiten der Viskositätsfunktion

Interessanterweise zeigt sich mit zunehmender Massetemperatur der WPC-Mischung mit 70 % HA sowohl erwartungsgemäß eine Erniedrigung des Konsistenzfaktors, als auch überraschenderweise eine leichte Erhöhung des Fließexponenten (Bild 6). Anhand der modellhaften Vorstellung, dass ein kompakter Verbund aus Holzfasern und Polymerschmelze durch den Kanalquerschnitt gedrückt wird („Blockströmung“), lässt sich widerspruchsfrei deuten, wie die Abnahme des Fließexponenten gegenüber dem Basispolymer zu verstehen ist: Ist die Zähigkeit der Schmelze bei höheren Temperaturen geringer, so neigt die Schmelze mehr und mehr dazu, Wandhaftung aufzubauen. Aufgrund des höher werdenden Fließexponenten reduziert

sich zwangsweise auch der Konsistenzfaktor.

Von besonderer Bedeutung ist sicherlich die Abhängigkeit der Viskositätsfunktion vom Holzgehalt. Dazu wurden WPC-Mischungen mit unterschiedlichen Holzkonzentrationen (40 % ... 70 %) auf Basis PP (s.o.) ohne sonstige Additivzusätze im Heiz-Kühl-Mischer hergestellt und rheologisch untersucht. Das Ergebnis zeigt, dass bei geringen Holzkonzentrationen der WPC-Mischung Konsistenzfaktor und Fließexponent dem des Basispolymeren zustreben. Mit zunehmendem Holzanteil wird ein exponentiell ansteigender Wert für den Konsistenzfaktor gefunden, während der Fließexponent sich gegen den Grenzwert $n = 0$ nähert (**Bild 7**).

Die Temperaturerhöhung im Extrusionsprozess führt offensichtlich zu zwei Effekten: Zum einen wird der Konsistenzfaktor erniedrigt, zum anderen erhöht sich hierdurch der Fließexponent. Damit führt eine höhere Masstemperatur zu einem Fließverhalten, das dem einer WPC-Schmelze mit geringerem HA entsprechend würde. Auch dieser Aspekt spricht deutlich dafür, dass Wandgleiten und Blockströmung einen entscheidenden Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften von WPC-Schmelzen haben.

Korrelation zwischen Konsistenzfaktor und Fließexponent

Die dargestellten phänomenologischen Befunde lassen vermuten, dass die die Fließeigenschaften der WPC-Schmelze charakterisierenden Größen K und n miteinander korrelieren.

Diese Korrelation lässt sich tatsächlich darstellen. Hierzu wurden an einer großen Zahl von WPC-Proben auf PP-Basis unterschiedlichster Zusammensetzung (PP-Typen, Holzart und Holzanteil, Additive) sowie unterschiedlichster Herstellungsprozesse der Mischungen vergleichende Rheologie-Messungen nach der oben genannten Methode durchgeführt. Die Formfaktor-korrigierten Messwerte wurden über beide Rheometerstufen hinweg ermittelt und die aus der resultierenden Regressionsgerade ermittelten jeweiligen Konsistenzfaktoren und Fließexponenten übereinander aufgetragen. Das Ergebnis ist in **Bild 8** dargestellt, wobei der angegebene Vertrauensbereich für die Werte der Basispolymere nur geschätzt wurde, da Informationen über die Basispolymere der Industrieproben nicht zur Verfügung standen. Es ist deutlich erkennbar, dass die

Korrelationsfunktion für hohe Konsistenzfaktoren für den Fließexponenten dem Grenzwert Null zustrebt, was vollständiges Wandgleiten bedeuten würde. Solch niedrige Fließexponenten resultieren insbesondere aus sehr hohen HA und niedrigen Verarbeitungstemperaturen.

Fazit

Die scheinbare Viskositätsfunktion von WPC-Schmelzen auf Basis PP lässt sich – unabhängig von deren Zusammensetzung – durch das Potenzgesetz beschreiben. Die ermittelten Fließexponenten sind deutlich geringer als die der Basispolymere, die ermittelten Konsistenzfaktoren dagegen deutlich höher. Beide Werte korrelieren überraschend gut miteinander. Der mit zunehmendem Holzanteil größer werdende Effekt der scheinbaren Scherverdünnung ist plausibel mit einem höheren Anteil von Wandgleiten im Rheometriewerkzeug zu deuten. Oberhalb von 70 % Holzanteil strebt der Fließexponent insbesondere für niedrige Masstemperatur den Grenzwert Null an, was mit vollständigem Wandgleiten interpretiert werden kann. ■

DANK

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie gefördert.

LITERATUR

1. Funke, C.: Ermittlung relevanter Materialkennwerte für den Spritzguss von WPC. 3. WPC Konferenz, Köln 2009
2. Giesekus, H.: Phänomenologische Rheologie – Eine Einführung. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1994
3. Mezger, Thomas G.: Das Rheologie Handbuch. Vincentz Network, Hannover 2006
4. Vinogradov, G. V.; Malkin, A. Y.: Rheology of Polymers. Viscoelasticity and Flow of Polymers. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1980
5. Pahl, M., Geißle, W. und Laun, H.-M.: Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere. VDI, Düsseldorf 1995
6. Merten, A.: Untersuchungen zu Fließinstabilitäten bei der Extrusion von Polymeren mit der Laser-Doppler Anemometrie. Dissertation Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg 2005

DIE AUTOREN

PROF. DR. HARALD HANSMANN, geb. 1955, leitet das Institut für Polymertechnologien e.V. (ipt) – An-Institut der Hochschule Wismar

STEFAN KÜHN, geb. 1982, ist technischer Mitarbeiter am ipt.

M. ENG. NICO LAUFER, geb. 1976, ist stellvertretender Institutsleiter am ipt.