Universität Rostock

Traditio et Innovatio

MASTERARBEIT ZUM THEMA

IMPRÄGNIERUNG VON POLYMEREN MITTELS VERDICHTETEN KOHLENDIOXIDS

M.A.-STUDIENGANG:	MASCHINENBAU
EINGEREICHT AN DER:	MASCHINENBAU UND SCHIFFSTECHNIK FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK
VORGELEGT VON:	NINA MANKAU
MATRIKEL-NR.:	213207670
BEARBEITUNGSZEITRAUM:	22 WOCHEN
ERSTGUTACHTERIN:	PROF. DR.-ING. M.-C. WANNER
ZWEITGUTACHTERIN:	DR.-ING U. KOTHE
LEHRSTUHL:	FERTIGUNGSTECHNIK
BETREUER:	DIPL.-ING N. MÖLDERS

Danksagung

Die vorliegende Masterarbeit wurde am Fraunhofer-Institut UMSICHT angefertigt, daher möchte ich mich bei meinem Betreuer Herrn Dipl.-Ing Nils Mölders für den interessanten Themenvorschlag und die Betreuung während der gesamten Arbeit bedanken.

Seitens der Hochschule möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Wanner und Herrn Dr. Kothe für die Übernahme des Erstprüfers und des Zweitprüfers bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meinen Korrekturlesern, besonders meinem Bruder Jan, der mich während meines Studiums sehr unterstützt hat.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei meiner Familie und Freunden, die mir während des Studiums immer zur Seite standen.

Zum Schluss möchte ich mich bei all jenen danken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Masterarbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung II
Inhaltsverzeichnis III
Abbildungsverzeichnis V
Tabellenverzeichnis VII
Abkürzungsverzeichnis VIII
1 Einleitung 1
2 Theoretische Grundlagen 3
2.1 Polymere 3
2.1.1 Imprägnierung unter Verwendung von CO_2 4
2.1.2 Schäumungsverfahren 7
2.2 Löslichkeitsmodell 8
2.2.1 Sanchez Lacombe-Modell 8
2.3 Farbstoffe 11
3 Stand der Wissenschaft 12
3.1 Bekannte Patente und Verfahren 12
3.2 Vorangegangene Arbeiten am Fraunhofer-Institut UMSICHT 16
4 Eingesetzte Substanzen 18
4.1 Verwendete Kunststoffe 18
5 Apparaturen 22
5.1 Trockner 22
5.2 Mikrotom 22
5.3 Spritzgießmaschine 23
5.4 Hochdrucksichtzelle 24
5.5 Mikroskop 26
6 Versuchsdurchführung und Ergebnisse 27
6.1 Herstellung der Polymerproben 27
6.2 Löslichkeitsverhalten des Farbstoffes mit CO_2 29
6.3 Löslichkeitsverhalten von CO_2 mit dem Kunststoff 33
6.4 Imprägnierung der Proben mit Farbstoff 36
6.4.1 Versuchsdurchführung 37
6.4.2 Ergebnis der Imprägnierung 39
6.5 Porositätsbestimmung der Polymere 58

6.5.1 Versuchsdurchführung 59
6.5.2 Ergebnisse der Porositätsbestimmung 60
7 Diskussion 67
7.1 Diskussion der Färbeergebnisse 67
7.2 Diskussion der Porositätsversuche 70
8 Zusammenfassung und Ausblick 72
9 Literaturverzeichnis 74
Anhang ..... A - 1

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Skizze der Kettenmoleküle [Mei15] 4
Abbildung 2: Imprägnierungsprozess 5
Abbildung 3: Schematische Darstellung von Porenstrukturen ([Kle91], S.6) 6
Abbildung 4: Thermoplastischen Schäumungsprozesses [Par92] 7
Abbildung 5: Patente 13
Abbildung 6: Aufbau einer Spritzgießmaschine [Hop15] 23
Abbildung 7: Zyklusablauf beim Spritzgießen [Boe16] 24
Abbildung 8: Hochdrucksichtzelle 24
Abbildung 9: Hochdrucksichtzelle 26
Abbildung 10: Kunststoffplatte von PA 6AV 28
Abbildung 11: Gewichtsbestimmung der Proben 29
Abbildung 12: Löslichkeitsuntersuchung des Farbstoffes in verdichtetem CO_2 31
Abbildung 13: Dichte von CO_2 in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [Fis15] . 32
Abbildung 14: Löslichkeit von PC 34
Abbildung 15: Löslichkeit von HDPE,LDPE und PC 35
Abbildung 16: Eindringtiefe MABS bei 120 bar und 20°C(LM) 40
Abbildung 17: Auswirkung von Ethanol auf MABS 41
Abbildung 18: PS 124N/L bei 20°C und 60 bar 42
Abbildung 19: a) Eindringtiefe, b) Gewichtsbestimmung bei 20°C 43
Abbildung 20: Eindringtiefe HDPE bei 140 bar und 45°C (LM) 45
Abbildung 21: PC 201 10 mit Ethanol gereinigt 46
Abbildung 22: a) Endringtiefe, b) Gewichtsbestimmung bei 45°C 47
Abbildung 23: Eindringtiefe MABS bei 120 bar und 70°C (LM) 48
Abbildung 24: a) Eindringtiefe, b) Massenbestimmung bei 70°C 51
Abbildung 25: PA 6AV bei 30 min Einwirkzeit 52
Abbildung 26: a) Eindringtiefe, b) Massenbestimmung 100°C 53
Abbildung 27: SEBS bei 80 bar und 20°C (LM) 54
Abbildung 28: SEBS bei 80 bar und 80 20°C (LM) 55
Abbildung 29: Masseänderung bei 70°C gegenüber dem Ausgangszustand 57
Abbildung 30: Porosität von LDPE 1965T bei 75°C und 60s (LM) 61
Abbildung 31: LDPE 1965Tbei 150 bar, 75°C und 10 s 62
Abbildung 32: Porosität von TPU C78A bei 200 bar und 60 s (LM) 63

Abbildung 33: Porosität von TPU C78A bei 200 bar und 60 s (REM) 64
Abbildung 34: LDPE 1965T bei 90°C, 200 bar und 60 s (LM) 65
Abbildung 35: Porengröße von TPU C78A 66
Abbildung 36: Schematische Darstellung der Kantenverformung..... 69

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Patente zum Einsatzgebiet von CO_2 14
Tabelle 2: Patente zur Färbung mittels CO_2 15
Tabelle 3: Patente zur Färbung ohne CO_2 16
Tabelle 4: Patente zur Schäumung 16
Tabelle 5: Entspannungsgeschwindigkeit von TPU 17
Tabelle 6: Molekulargewichte 33
Tabelle 7: Charakteristische Parameter 33
Tabelle 8: Binärer Wechselparameter 33
Tabelle 9: Erweichungstemperatur der Polymere 37
Tabelle 10: Entspannungsgeschwindigkeit bei 20°C 38
Tabelle 11: Entspannungsgeschwindigkeit bei 40°C und 45°C 38
Tabelle 12: Entspannungsgeschwindigkeit bei 60°C, 70°C und 80°C 38
Tabelle 13: Entspannungsgeschwindigkeit bei 100°C 39
Tabelle 14: Entspannungsgeschwindigkeit von SEBS bei 20°C 54
Tabelle 15: Entspannungsgeschwindigkeit von SEBS bei 30°C 55
Tabelle 16: Färbeverhalten 58
Tabelle 17: Entspannungsgeschwindigkeit für die Porositätsbestimmung 59
Tabelle 18: Porengröße der zwei Polymere bei 200 bar und 90°C 66

Abkürzungsverzeichnis

Parameter

k_{ij}	Binärer Wechselparameter
M	Molaremasse
m_i	Massenanteil
P	Druck
R	Ideale Gaskonstante
r	Anzahl der Gitterplätze
T	Temperatur
t	Zeit
σ	Standardabweichung
S	Löslichkeit
S_w	Schwellung

Griechische Buchstaben

ϕ	Volumenanteil
ρ	Dichte
v	Spezifisches Volumen
μ	Chemisches Potential

Indizes

0	Reiner Zustand
*	Charakteristischer Parameter
-	Reduzierte Werte
E	Einwirkung
ex	Entspannung
i,j	Index
G	Gas
mix	Mischung von Gas und Polymer
P	Polymer
Po	Porengröße

Kunststoffabkürzungen

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
EPS	Expandierte Polystyrole
HDPE	High Density Polyethylen
LDPE	Low Density Polyethylen
PA	Polyamid
PC	Polycarbonat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PUR	Polyurethan
TPU	Thermoplastisches Polyurethan C78A
SEBS	Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol
XPS	Extrudiertes Polystyrol

Weitere Abkürzungen

A	Antiauxochrom
AC	Agitator Controller
D	Auxchrom
CO_2	Kohlendioxid
LM	Auflichtmikroskop
PI	Pressure Indicator
PTV	Druck-Temperatur-Volumen
Ref.	Referenz
REM	Rasterelektronenmikroskop
sc	Überkritischen Zustand
SL	Sanchez Lacombe
TIC	Temperature Indicator Controller

1 Einleitung

Die Additivierung polymerer Bauteile erfolgt nach dem Stand der Technik mit Hilfe von Schmelzmischextrudern (Compoundieren) während des Herstellungsprozesses. Der Vorteil bei diesem Verfahren ist die vollständige Durchdringung des Polymers mit dem zugegebenen Additiv. Nachteilig wirkt sich die große Menge einzusetzender Additivs aus, sowie Entmischungsvorgänge während des Spritzgusses und die fehlende Möglichkeit, thermolabile Additive zu verarbeiten. Additive wie z. B. Farbstoffe, die ausschließlich an der Oberfläche eine Funktion erfüllen, werden daher zumeist durch eine Beschichtung des fertigen Bauteils aufgetragen.

Die Verwendung einer Beschichtung hat den Vorteil einer einfachen Individualisierung der Bauteile. Es kann beispielsweise gezielt gefärbt werden, ohne einen hohen thermischen Einfluss auf das Bauteil auszuüben. Nachteilig hingegen ist der Einsatz von Lösungsmitteln, die aus dem Prozess entfernt werden müssen. Die chemische und physikalische Aufbereitung der Lösungsmittel ist meist umwelt- und gesundheitsschädlich. Ein weiterer Nachteil ist, dass durch Kratzer oder Risse die Funktionalität des Bauteils verloren gehen kann.

Es ist also erstrebenswert ein Verfahren zu verwenden, welches die Vorteile der genannten Prozesse kombiniert und eine oberflächennahe Einbringung von Farbstoffen in spritzgegossene Bauteile ermöglicht. Diese Kombination bietet die Hochdruckimprägnierung mit verdichtetem Kohlendioxid (CO_2) an. Verdichtetes CO_2 verfügt insbesondere im überkritischen Zustand ($scCO_2$) trotz hoher Dichte über eine niedrige Viskosität. und besitzt daher gute Eigenschaften für die Diffusion und den Stofftransport. [Bru94] Dies ermöglicht eine Diffusion, den Stofftransport in eine polymere Matrix [Bru94] wie auch eine rückstandsfreie Entfernung des CO_2 und erspart teure Trocknungs- oder Reinigungsverfahren.[Kaz00] Zusätzlich ist es für die Industrie ein relativ kostengünstiges Fluid.

Das Fraunhofer-Institut UMSICHT legt besonderen Wert auf nachhaltiges Wirtschaften, umweltschonende Technologien und innovatives Verhalten, um die Lebensqualität der Menschen zu verbessern und die Innovationsfähigkeit der Wirtschaft zu fördern. Daher wird in der vorliegenden Arbeit eine umfangreiche Materialstudie durchgeführt, die die Modifizierung von Polymeren mittels verdichtetem CO_2 adressiert. Dazu wird ein geeignetes Additiv ausgewählt, um

verschiede Polymertypen hinsichtlich der Imprägnierbarkeit mit verdichtetem CO_2 zu untersuchen. Weiterhin werden an ausgewählten Proben die Auswirkungen der Variation der Prozessparameter Druck und Temperatur auf das Imprägnierergebnis und die Ausbildung einer Porosität eingehend untersucht. Dabei ist die Zielsetzung, durch gewonnenes Grundwissen weiterführende Erkenntnisse zur Imprägnierung mit Farbstoff von verschiedenen Polymermaterialien mittels verdichteten Kohlendioxid zu gewinnen. Dieses Färbeverfahren erwies sich als sehr aufwendig und schäumte teilweise die Kunststoffe, so dass das Porositätsverhalten zweier Polymere untersucht wird. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Imprägnierung von Nanopartikeln. Hierbei ergab die im großen Umfang betriebene Recherche, dass die Imprägnierung mit Nanopartikeln sehr aufwendig ist und im Rahmen dieser Arbeit nicht durchführbar ist.

Hierzu werden zum besseren Verständnis der Arbeit in Kapitel 2 zunächst die theoretischen Grundlagen des Hochdruckimprägnierungsverfahrens anhand eines Löslichkeitsmodells sowie die Erzeugung von Porositäten in Polymeren beschrieben. In Kapitel 3 wird der Stand der Forschung erläutert und in den darauffolgenden Kapiteln werden die Substanzen und Anlagen beschrieben. In Kapitel 6 werden die Versuchsdurchführung und deren Ergebnisse beschrieben. Es folgt im gleichen Kapitel die Analyse und Diskussion der Ergebnisse. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der gewonnenen Kenntnisse und einem Ausblick für Forschung und Praxis.

2 Theoretische Grundlagen

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird ein Überblick über die Imprägnierung, die Polymerschäumung von Kunststoffen und das Löslichkeitsmodell gegeben.

2.1 Polymere

Kunststoffe (Polymere) sind Werkstoffe, die heutzutage nahezu ausschließlich synthetisch hergestellt werden. Sie bestehen aus chemischen Verbindungen kettenartiger Makromoleküle bei einem Molekulargewicht von $10x10^3$ bis $15x10^3$ g/mol. [Sch95], [Eli01] Diese Moleküle entstehen durch eine Polymerisationsreaktion und setzen sich aus wiederholenden Einzelsegmenten (Monomeren) zusammen. Sie können über die Anzahl der Grundmonomere in Homopolymere und Copolymere eingeteilt werden. Hierbei bestehen Homopolymere nur aus einer Art Monomeren, wie beispielsweise Polypropylen oder Polyethylen. Die Copolymere setzten sich aus verschiedenen Monomeren zusammen, zum Beispiel Polyurethan.

Die verwendeten Polymere können im teilkristallinen oder amorphen Zustand vorliegen. Amorphe Polymere sind optisch glasklar, da sie aufgrund ihres unsymmetrischen und ungeordneten Aufbaus nicht kristallisieren. Die teilkristallinen Polymere haben Bereiche mit geordneten Strukturen, die durch verschiedene Einflüsse, wie beispielsweise Abkühlung, verändert werden können. Diese Polymere werden mit steigender Kristallinität immer undurchsichtiger und erscheinen milchig bzw. opak.

Die Polymere lassen sich aufgrund ihres physikalischen Verhaltens, siehe Abbildung 1, und den damit verbundenen Einsatzmöglichkeiten in drei Klassen einteilen: [Sch02]

- **Thermoplaste** setzen sich aus linearen oder verzweigten Kettenmolekülen zusammen. Sie sind im Zustand der Schmelze leicht zu verarbeiten und besitzen amorphe – oder teilkristalline Strukturen.
- **Elastomere** setzen sich aus schwach vernetzten Kettenmolekülen zusammen. Sie sind nicht schmelzbar und elastisch bzw. weich.
- **Duroplaste** setzen sich aus stark vernetzten Kettenmolekülen zusammen. Sie sind spröde, hart und nicht schmelzbar.

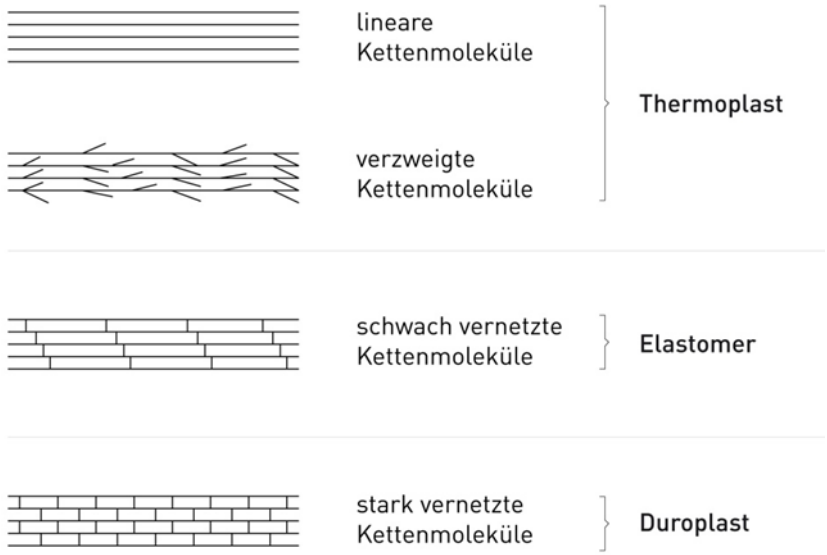


Abbildung 1: Skizze der Kettenmoleküle [Mei15]

2.1.1 Imprägnierung unter Verwendung von CO_2

Bei der Imprägnierung erfolgt die Einbringung des Additivs nicht wie üblich über einen Extruder, sondern unter Verwendung von verdichtetem CO_2.[Ren10] Mit dem Verfahren kann eine Einarbeitung des Additivs in Kunststoffoberflächen erfolgen und es ist somit sehr ressourcenschonend. In verschiedenen Arbeiten am Fraunhofer-Institut UMSICHT konnte gezeigt werden, dass die Imprägnierung durch den Einsatz von überkritischem Kohlendioxid verbessert werden kann. Aufgrund der geringen Viskosität von überkritischem CO_2 kann dieses besser ins Material eindringen. Die hohe Dichte von überkritischem CO_2 ist ähnlich einer Flüssigkeit und sorgt für eine gute Löslichkeit des Additivs. Ein großer Vorteil des Einsatzes von überkritischem Kohlendioxid ist eine rückstandslose Entfernbarkeit aus dem Polymer.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Farbstoff in spritzgegossene Kunststoffe eingebracht. Dieser Farbstoff soll mit Hilfe eines Schleppmittels (CO_2) in die polymere Matrix transportiert werden. Dieser Vorgang ist von den folgenden drei Faktoren abhängig: den Diffusionseigenschaften des CO_2 bzgl. des Polymeres, der dadurch entstehenden Aufschwellung des Polymers und der Löslichkeit der einzubringenden Substanz in CO_2.

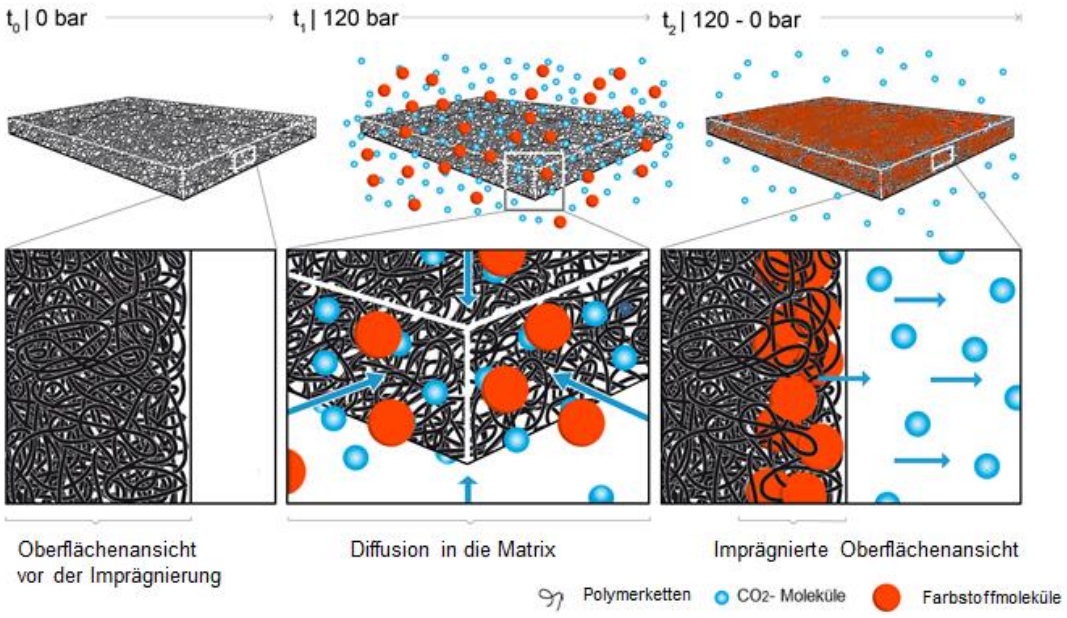


Abbildung 2: Imprägnierungsprozess [Mei15]

In der Abbildung 2 ist schematisch die Imprägnierung mittels verdichtetem CO_2 und eines Farbstoffs in einem amorphen Bereich dargestellt. Während der Imprägnierung diffundiert das Schleppmittel CO_2 mit dem gelösten Farbstoff in das Polymer. Es kommt zur Aufschwellung des Polymers, welche abhängig von dem Druck, der Temperatur und der Wechselwirkung mit Kohlendioxid ist. Dies führt zu einer Verringerung der Erweichungstemperatur im amorphen Bereich. Die Erweichungstemperatur beschreibt den Bereich, indem die Polymere vom glas- in den gummiartigen Zustand übergehen.[Mül13] Dies wird auch als Plastifizierung bezeichnet. In der Polymerstruktur entsteht freies Volumen, in der sich die Moleküle bewegen können und das die Festigkeit des Polymers verringert. Der sogenannte „weichere“ Zustand des Polymers ermöglicht dem Kohlendioxid tiefer in seine Matrix einzudringen. Eine Veränderung des Polymerzustandes durch Überschreiten der Glastemperatur sollte in den Versuchen vermieden werden. Das System sollte langsam entspannt werden, um die Polymerstruktur zu schonen und ein Aufschäumen des Polymers zu vermeiden. Daher sollte die Gas-Expansion bei einer Geschwindigkeit von wenigen bar pro Minute stattfinden. Während des Druckabbaus entweichen die Gasmoleküle aus dem Polymer und der Farbstoff verbleibt im Polymer. Durch die Einstellung von Temperatur, Imprägnierungszeit und Druck lassen sich die Eindringtiefe und Menge des eingebrachten Additivs variieren.

Eine Schwellung tritt ein, wenn nach Prausnitz [Pra99] das Gas vom Polymer absorbiert wird. Im amorphen Bereich führt das absorbierte CO_2 zum Auflockern der Kettenmoleküle, der sogenannten Schwellung. Somit ist das Schwellverhalten abhängig von der Kristallinität, dem Vernetzungsgrad, den Lösungseigenschaften des Fluids und dem Zustand des Polymers bei UmgebungsbedingungenPoröse Polymere

Polymerschäume sind künstlich hergestellte porige Stoffe mit niedriger Dichte. Für Polymerschäume eignen sich fast alle Kunststoffe. Sie werden erstmals zwischen 1910 und 1920 als Schaumgummi eingeführt [Ech93]. Schaumstoffe sind Zweiphasensysteme aus Polymeren und Gasen, die in Form von zahlreichen Blasen zellenförmig in der Polymermatrix verteilt sind. Sie können nach Elias [Eli01] entsprechend ihrer Härte, Dichte oder Porenstruktur unterteilt werden:

- Das Porengerüst ist verantwortlich für die mechanische Festigkeit der Schäume. Bei harten Schäumen aus amorphen Polymeren liegt die Erweichungstemperatur weit oberhalb, bei weichen Schäumen, tief unterhalb der Raumtemperatur.
- Leichte Schäume weisen spezifische Gewichte von 0,01 – 0,10 g/cm³, dichte Schäume von 0,4 – 0,6 g/cm³ auf. Bei einem spezifischen Gewichte von 0,01 g/cm³ beträgt der Hohlraumanteil schon ca. 99 %.
- Die Porenstrukturen können offenporig, geschlossenporig oder gemischt sein. Bei den offenporigen Schäumen sind alle Poren miteinander verbunden. Bei den geschlossenporigen Schäumen ist hingegen jede Pore von einer Polymerwand umhüllt und somit von den anderen Poren abgekapselt, vgl. Abbildung 3.

offenporig geschlossenporig

Abbildung 3: Schematische Darstellung von Porenstrukturen ([Kle91], S.6)

Die Eigenschaften der Polymerschäume sind abhängig von ihrer Porenstruktur. Offenporige Polymerschäume wie beispielsweise aus Polyurethan (PUR) haben eine höhere Permeabilität für Gase und Dämpfe, sowie eine höhere Absorptionskapazität für Wasser und Feuchtigkeit als geschlossenporige Polymerschäume. Sie verfügen über eine hervorragende Fähigkeit zur Schalldämpfung. In geschlossenporigen Schäumen, wie zum Beispiel expandierten Polystyrolen (EPS), enthalten die Poren ein Gemisch aus Treibgas und später eindiffundierender atmosphärischer Luft. Sie werden häufig zur Wärmedämmung, eingesetzt. [Kle91]

2.1.2 Schäumungsverfahren

Es gibt viele verschiedene Polymerschaumstoffe mit unterschiedlichsten Zusammensetzungen. Dementsprechend sind auch die Schäumungsprozesse vielseitig. Ein häufig angewandter Schäumungsprozess, ist das thermoplastische Schäumen, vgl. Abbildung 4. Bei diesem Schäumen wird üblicherweise ein Treibmittel einer thermisch erweichten Kunststoffmasse in der Schnecke zugeführt und vermischt. Beim Einspritzen in das Werkzeug mit einem Schäumungsdruck von > 30 bar diffundiert das Treibmittel ins erweichte Polymer. [Jar13] Durch den vorherrschenden Umgebungsdruck am Werkzeug kommt es zur Entspannung des Treibmittels und das führt zu vielen Blasen und einer Keimbildung durch die thermodynamische Instabilität im Polymer. Die Blasen wachsen so lange, bis sich der mechanische Gleichgewichtszustand zwischen dem Gasdruck und der Oberflächenspannung eingestellt hat. Durch die Temperatursenkung wird eine Kollabierung bzw. Deformation der Blasen bzw. Poren verhindert.

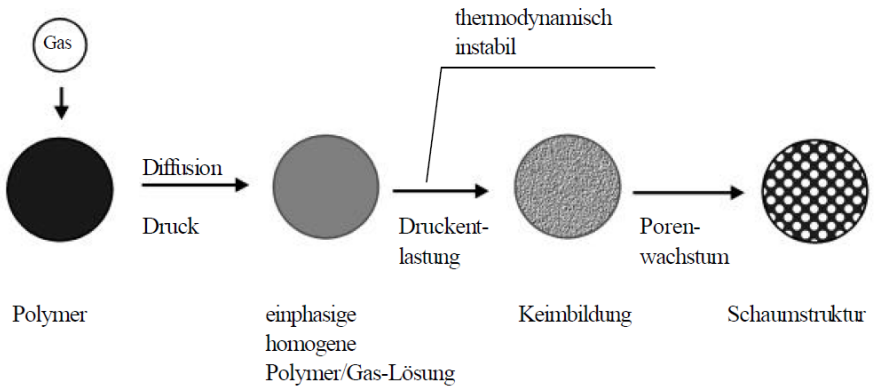


Abbildung 4: Thermoplastischen Schäumungsprozesses [Par92]

Diese Arbeit beschäftigt sich mit einem ähnlichen Schäumungsprozess wie in dem vorher beschriebenen Verfahren. Ein Unterschied ist, dass das Polymer nach dem Spritzgießen mit Hilfe einer Hochdrucksichtzelle geschäumt wird. Als Treibmittel wird hierbei Kohlendioxid zugeführt, sowie der benötigte Druck und die Temperatur über die Hochdrucksichtzelle eingestellt. Die Temperatur sollte so gewählt werden, dass keine Schmelze des Polymers entsteht. Danach wird über ein Gas-Ablassventil die Expansion vorgenommen, so dass der Prozess ähnlich wie oben beschrieben abläuft. Der Unterschied liegt darin, dass keine Schmelzung des Polymers vorkommt, aber die Prozesse für die Porenbildung wie in Abbildung 4 ablaufen.

Von Vorteil ist, dass bereits spritzgegossene Bauteile noch geschäumt werden können.

2.2 Löslichkeitsmodell

Die Bildung einer homogenen Polymer-Gas-Lösung ist die Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Auslegung von verfahrenstechnischen Prozessen. Bei der Imprägnierung mittels Kohlendioxid ist ein Gleichgewicht zwischen Gas, Farbstoff und Polymer nötig, um eine gute Imprägnierung des Materials zu erreichen. Ebenso ist beim Schäumen anzustreben, dass das Treibmittel Kohlendioxid im Polymer eine gute Löslichkeit hat, um Schäume mit einer hohen Porosität und einer homogenen Porengrößenverteilung herzustellen. Das Löslichkeitsverhalten von Farbstoff und Kohlendioxid kann über experimentelle Untersuchungen einfach ermittelt werden. Hingegen ist das Löslichkeitsverhalten von Kohlendioxid im Polymer bisher experimentell nicht direkt bestimmbar. Aus diesem Grund wird das Sanchez Lacombe Modell in der Arbeit verwendet, vgl. Kapitel 2.2.1.

2.2.1 Sanchez Lacombe-Modell

In den letzten Jahren erschienen eine Reihe von Veröffentlichungen, welche sich mit der Problematik der Löslichkeit von Gas-Polymer beschäftigten, wie beispielsweise [Ber89]. In dieser Arbeit wird auf den Grundlagen des Sanchez und Lacombe (SL)-Modells aufgebaut. Dieses Modell ist ein inkompressibles Gittermodel und berücksichtigt einerseits die Wechselwirkung des Kohlendioxids mit dem Polymer und andererseits die Prozessparameter, wie Druck und Temperatur. Im Gegensatz zur Flory-Huggens-Theorie berücksichtigt dieses Modell auch die Löcher im

Polymergitter. Der Anteil der Löcher im Polymergitter erhöht sich mit zunehmender Mischungsdichte und beeinflusst das Löslichkeitsverhalten. [San78]

Die Sanchez und Lacombe Gleichung (2.1) ist gegeben durch:

$$\bar{\rho}^2 + \bar{P} + \bar{T}\left[ln(1-\bar{\rho}) + \left(1 - \frac{1}{r}\bar{\rho}\right)\right] = 0\,, \qquad (1.1)$$

wobei $\bar{P}$ der reduzierte Druck, $\bar{T}$ die reduzierte Temperatur, $\bar{\rho}$ die reduzierte Dichte ist. r gibt die Anzahl von Gitterplätzen an, die durch ein Molekül besetzt sind. Die reduzierten Parameter werden mit Hilfe der folgenden Gleichungen bestimmt:

$$\bar{P} = \frac{P}{P^*}\,, \qquad (1.2) \qquad\qquad \bar{T} = \frac{T}{T^*}\,, \qquad (1.3)$$

$$\bar{\rho} = \frac{\rho}{\rho^*} = \frac{1}{\bar{\upsilon}}\,, \qquad (1.4) \qquad\qquad r = \frac{P^* M}{R T^* \rho^*}\,, \qquad (1.5)$$

wobei T die absolute Temperatur, P der Druck, ρ die Dichte, R die ideale Gaskonstante, M das gemittelte Molekulargewicht und $\bar{\upsilon}$ das reduzierte spezifische Volumen sind. P^*, T^*, ρ^* sind charakteristische, von der Molekülgröße des Polymers unabhängige Parameter. Die reinen charakteristischen Parameter können mit Hilfe von Druck-Volumen-Temperatur-Daten (PVT-Daten) ermittelt werden. [Are01].

Für das binäre Gemisch werden folgenden Mischungsregeln verwendet:

$$\upsilon^* = \phi_G^0 \upsilon_G^* + \phi_P^0 \upsilon_P^*, \qquad (1.6)$$

wobei $$\phi_G^0 = \frac{\phi_G}{\phi_G + \frac{\upsilon_G^*}{\upsilon_P^*}\phi_P}, \qquad (1.7) \qquad\qquad \phi_G^0 = 1 - \phi_P^0\,. \qquad (1.8)$$

υ^* ist das spezifische, gemischte, charakteristische Volumen und ϕ ist der dichteste gepackte Volumenanteil. Der untere Index i gibt die Komponente Gas G oder Polymer P an. Eine (obere) Null bezeichnet eine reine Komponente. Mit Hilfe des Massenanteiles m_i kann der am dichtesten, gepackte Volumenanteil ϕ_i für die Gleichung (1.7) berechnet werden:

$$\phi_G = \frac{\frac{m_G}{\rho_G^*}}{\frac{m_G}{\rho_G^*} + \frac{m_P}{\rho_P^*}}\,, \qquad (1.9)$$

$$\phi_P = 1 - \phi_G\,, \qquad (1.10)$$

$$\frac{1}{\rho^*} = \frac{m_G}{\rho_G^*} + \frac{m_P}{\rho_P^*}\,, \qquad (1.11)$$

$$T^* = \frac{P^* v^*}{R}\,, \qquad (1.12) \qquad\qquad v_i^* = \frac{RT_i^*}{P_i^*}\,. \qquad (1.13)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (1.12) und (1.13) können die charakteristische Temperatur T^*, welche in Gleichung (1.3) benötigt wird und das reine spezifische, charakteristische Volumen v_i^* errechnet werden.

Der gemischte, charakteristische Druck P^* aus Gleichung (1.2) und (1.5) wird ermittelt über:

$$P^* = \phi_G P_G^* + \phi_P P_P^* - \phi_G \phi_P (P_G^* + P_P^* - 2((1-k_{ij})(P_G^* P_P^*)^{\frac{1}{2}})\,. \qquad (1.14)$$

Dabei ist k_{ij} ein binärer Wechselparameter (Justiergröße), welcher bestimmt wird, um die relative Abweichung zwischen experimenteller und berechneter Löslichkeit bei den entsprechenden Temperaturen zu minimieren.

Die Gasphase wird wegen der geringen Flüchtigkeit des hochmolekularen Polymers als ein reines Gas angenommen. Mit Hilfe der Gibbs-Energie wird das chemische Potenzial der binären Mischung hergeleitet.

$$\begin{aligned}\mu_G = RT\left[ln\phi_G + \left(1 - \frac{r_G}{r_P}\right)\phi_P + r_G^0 \bar{\rho} \mathrm{X}_1 \phi_P^2\right] \\ + r_G^0 RT\left\{-\frac{\bar{\rho}}{\bar{T}_G} + \frac{\bar{P}_G \bar{v}}{\bar{T}_G} + \bar{v}\left[(1-\bar{\rho})ln(1-\bar{\rho}) + \frac{\bar{\rho}}{r_G^0} ln\bar{\rho}\right]\right\},\end{aligned} \qquad (1.15)$$

wobei X_1 über folgende Gleichung bestimmt wird:

$$\mathrm{X}_1 = \frac{\left[P_G^* + P_P^* - 2((1-k_{ij})(P_G^* P_P^*)^{\frac{1}{2}}\right] v_G^*}{RT}. \qquad (1.16)$$

Die reine Anzahl von Gitterplätzen, die durch ein Molekül besetzt sind kann mit folgender Formel errechnet werden:

$$r_i^0 v_i^* = r v^*\,. \qquad (1.17)$$

Die zwei Stoffe befinden sich in einem chemischen Gleichgewicht, sodass daraus folgt:

$$\mu_G = \mu_P\,, \qquad (1.18)$$

$$\mu_G(\phi_G = 1\, für\, reinen\, Komponente) = \mu_G^0\,. \qquad (1.19)$$

Zur Berechnung der Löslichkeit wird die Annahme getroffen, dass alle charakteristischen Parameter und Größen des reinen Polymers sowie die des Gases

bekannt sind und werden aus der Literatur und Experimenten entnommen. Die unbekannten Parameter sind der Massenanteil des Gases aus Gleichung (1.11), der Volumenanteil des Gases ϕ_G und die gemischte Dichte von Gas und Polymer ρ. Dies führt zu einem nicht linearen Gleichungssystem, mit drei unbekannte Parametern, für die nur zwei Prozessgleichungen (1.1) und (1.18) zur Verfügung stehen.

Um das nicht lineare Gleichungssystem zu lösen, wird in dieser Arbeit das Programm Matlab mit der „fsolve“ Funktion verwendet.

2.3 Farbstoffe

Die Farbigkeit des organischen Farbstoffes entsteht durch die Anregung der Elektronen im Chromophor. Dabei wird ein bestimmter Anteil des Lichtes vom Chromophor absorbiert. Chromophor ist ein aromatisches Molekül (z.B. Methylrot) oder eine Doppelbindung (z.B. Carotin), die für das elektronische Absorptionsspektrum verantwortlich ist. Hierbei wird die Komplementärfarbe absorbiert und der nicht absorbierte Farbanteil durchgelassen. Dabei tritt die Endgruppe des Kohlenstoffgerüsts, welches eine Kombinationen von Elektronen-Donatoren D (Auxochrom) und Elektronen-Akzeptoren A (Antiauxochrom) sein kann, mit dem π-Elektronensystem in Wechselwirkung. Die Auxochrome, wie beispielsweise -OH, gehören zur farbverstärkenden Gruppen und verschieben das Absorptionsmaximum in einen längerwelligen Bereich des Spektrums. Dies wird auch Bath-Effekt genannt und kann durch ein Antiauxchrome, wie beispielweise NH_2, noch verstärkt werden.

3 Stand der Wissenschaft

In den folgenden Kapiteln werden Patente, Verfahren und vorangegangene Arbeiten am Fraunhofer-Institut UMSICHT zum Themengebiet Färbung und Schäumung beschrieben.

3.1 Bekannte Patente und Verfahren

Vor Beginn des experimentellen Teils wird eine Recherche durchgeführt, die dazu dient, die Aktualität und Vielfältigkeit des Themengebietes aufzeigen, indem einerseits die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten überkritischen Kohlendioxids aufgezeigt werden. Sie dient außerdem dazu, die in den Patenten beschriebenen speziellen Techniken für den Bereich Imprägnierung mittels Kohlendioxids darzulegen.

Zur besseren Übersicht sind die Patente in einem Zeitstrahl aufgeführt, vgl. Abbildung 5 und in verschiedene Themengebiete unterteilt. Hierzu zählen Aufschäumung, Färbung mit und ohne Kohlendioxid sowie weitere Einsatzmöglichkeiten mittels Kohlendioxid. Die farbliche Zuordnung ist unter dem Zeitstrahl erkennbar. Eine kurze Erläuterung und die Quellenangaben der einzelnen Patente finden sich im Anhang A -1.

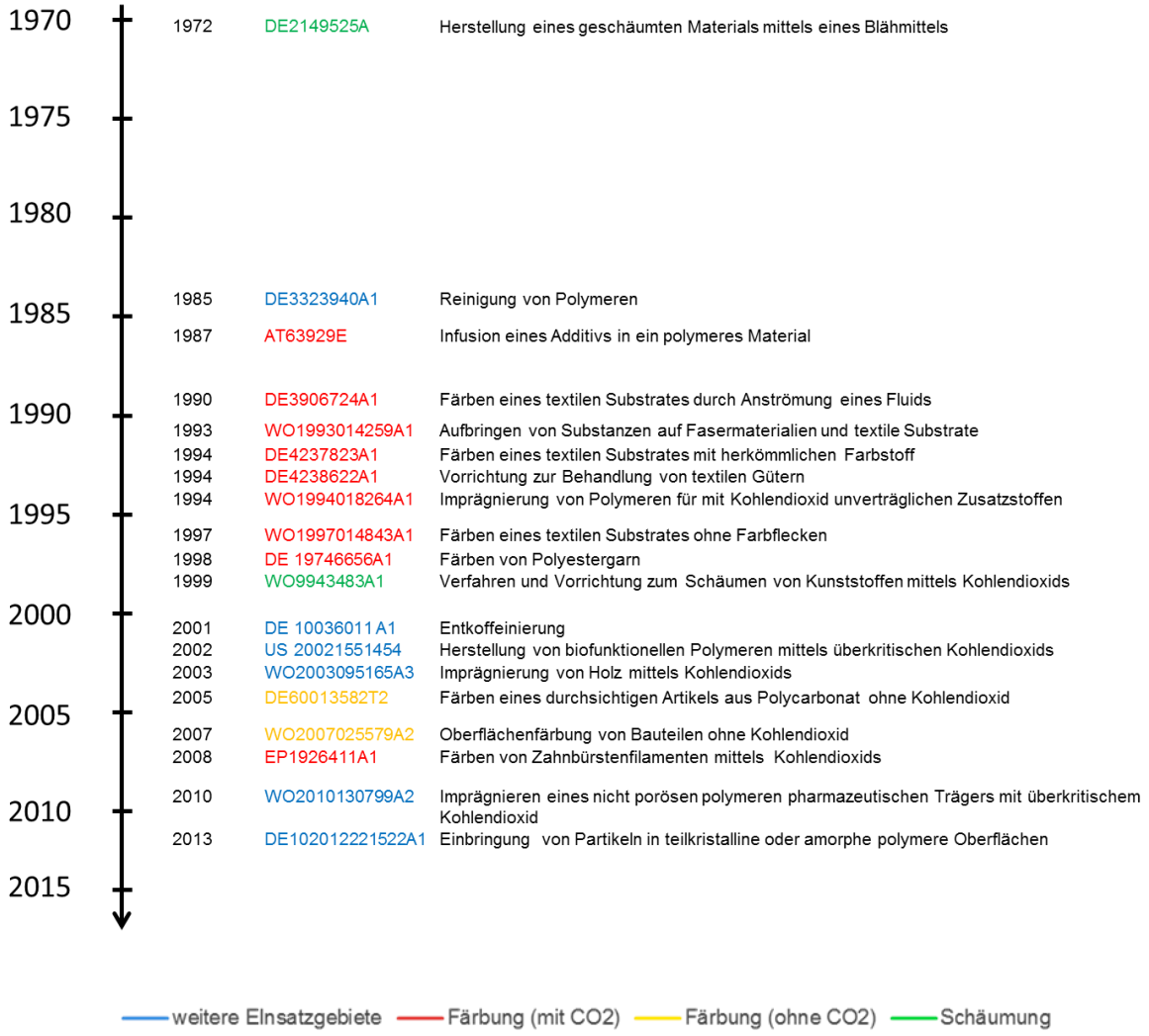


Abbildung 5: Patente

Aus der Abbildung 5 geht hervor, dass mit Hilfe von CO_2 nicht nur gefärbt werden kann. Wichtige weitere Anwendungsgebiete CO_2 Verfahren sind:

Tabelle 1: Patente zum Einsatzgebiet von CO_2

Jahr	Anmeldenummer	Titel	Ref.
1985	DE3323940A1	Reinigung von Polymeren	[Bra85]
2001	DE 10036011 A1	Entkoffeinierung	[Bri01]
2003	WO2003095165A3	Imprägnierung von Holz mittels CO_2	[Hen03]
2010	WO2010130799A2	Imprägnieren eines nicht poröser polymerer pharmazeutischer Träger mit überkritischem CO_2	[Loc10]
2013	DE102012221522A1	Einbringung von Partikeln in teilkristalline oder amorphe polymere Oberflächen	[Ber13]

Dies zeigt die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von CO_2, die unter anderem in der heutigen Lebensmittelindustrie, Pharmaindustrie, Holzindustrie oder Medizin angewendet werden. Hierbei wird mit Hilfe von CO_2 nicht nur imprägniert, sondern auch extrahiert, wie beispielweise beim Entkoffeinieren.

Im Bereich der Färbung mittels CO_2 sind schon ab dem Jahr 1987 viele Patente angemeldet worden und werden in der Tabelle 2 zusammengefasst. Hierbei wurde nicht nur die Färbung von Kunststoffen patentiert, sondern auch beispielsweise die Vorrichtung, Farbstoffart oder Material. In der Industrie kommen Imprägnierungsverfahren beispielweise in der thailändischen Firma Tong Siang Co zum Einsatz. Diese produziert mittels überkritischen Kohlendioxids gefärbte Textilien aus Polyester. [Ton14] Weitere große Konzerne, die mit überkritischen CO_2 färben, sind Addidas und Nike. Die Menge, die auf diese umweltfreundliche Art produziert wird, ist noch immer verschwindend klein. Dies soll an den bislang teuren Technologien liegen, sodass weiterhin mit Hilfe von Färbelösung produziert wird. [Uke14]

Tabelle 2: Patente zur Färbung mittels CO_2

Jahr	Anmeldenummer	Titel	Ref.
1986	US4598006A	Imprägnieren eines thermoplastischen Polymers mit einem Imprägnierungsmittel	[San86]
1987	AT63929E	Infusion eines Additivs in ein polymeres Material	[Ber87]
1990	DE3906724A1	Färben eines textilen Substrates durch Anströmung eines Fluids	[Sch90]
1993	WO1993014259A1	Aufbringen von Substanzen auf Fasermaterialien und textile Substrate	[Sch93]
1994	DE4237823A1	Färben eines textilen Substrates mit herkömmlichem Farbstoff	[Tru94a]
1994	DE4238622A1	Vorrichtung zur Behandlung von textilen Gütern	[Tru94b]
1994	WO1994018264A1	Imprägnierung von Polymeren mit CO_2 unverträglichen Zusatzstoffen	[Per94]
1997	WO1997014843A1	Färben eines textilen Substrates ohne Farbflecken	[Egg97]
1998	DE 19746656A1	Färben von Polyestergarn	[Egg98]

Andere neuentwickelte Färbemethoden ohne CO_2 sind in Tabelle 3 angegeben. Hierbei beschreibt das Patent der Firma Essilor zur Färbung, dass die Polycarbonat-Oberfläche wenige Minuten mit ultravioletten elektromagnetischen Wellen bestrahlt und dann für eine Stunde bei 100°C in ein Farbbad eingetaucht wird. Der Vorteil dieser Methode ist, dass ebenfalls keine aggressiven Chemikalien zum Einsatz kommen und es sich auch für optische oder ophthalmische Artikel, insbesondere für Linsen eignet. Der große Nachteil dabei ist die Behandlungsdauer von Polycarbonat. [Pie07]

Bei einem Patent der Bayer Materialscience AG wird das Material in einem zuvor erhitzten, gefilterten Lösemittelbad für wenige Sekunden eingetaucht. Die Vorteile des Verfahrens sind die vielfältige Variation von Additiven, kurze Einwirkzeiten im Lösungsbad und eine gute Farbqualität. Die Nachteile des Verfahrens sind die Lösungsmittel und die damit verbundene Trocknungszeit, die beim Färben mit CO_2 nicht auftritt. Des Weiteren gehören die Lösungsmittel zur zweithöchsten Gesundheitsgefährdungskategorie, sie sind hochgradig umweltschädlich, bis teilweise explosionsgefährdet. Ebenfalls negativ ist, dass ausschließlich lösliche

Stoffe eingesetzt werden können und es somit nicht möglich ist, Nanopartikel für das Verfahren zu verwenden. [Pie07]

Tabelle 3: Patente zur Färbung ohne CO_2

Jahr	Anmeldenummer	Titel	Ref.
2005	DE60013582T2	Färben eines durchsichtigen Artikels aus Polycarbonat ohne CO_2	[Bai05]
2007	WO2007025579A2	Oberflächenfärbung von Bauteilen ohne CO_2	[Pie07]

Zur Schäumung mittels CO_2 werden 2 Patente gefunden, vgl. Tabelle 4. Beim ersten Patent wird ein Verfahren beschrieben, bei dem das Aufschäumungsmittel ist in Bezug auf das Blähmittel frei wählbar. Allerdings werden im Patent nur Beispiele für Blähmittel wie Azoverbindungen aufgeführt. CO_2 ist nicht explizit beschrieben. In einem anderen Patent von 1999 wird ein Verfahren zur Aufschäumung von Kunststoffen mittels Kohlendioxid beschrieben und die dazugehörige Vorrichtung.

Tabelle 4: Patente zur Schäumung

Jahr	Anmeldenummer	Titel	Ref.
1972	DE2149525A	Herstellung eines geschäumten Materials mittels eines Blähmittels	[Ito72]
1999	WO9943483A1	Verfahren und Vorrichtung zum Schäumen von Kunststoffen mittels CO_2	[Bea99]

3.2 Vorangegangene Arbeiten am Fraunhofer-Institut UMSICHT

Am Fraunhofer-Institut UMSICHT wurden bereits mehrere Abschlussarbeiten im Bereich Färbung mit überkritischem CO_2 verfasst. Die ersten Färbeversuche mit der Hochdrucksichtzelle führte Schlicht im Jahre 2009 durch. [Sch09] Er imprägnierte Thermoplastisches Polyurethan (TPU), Polycarbonat (PC), Polypropylen (PP) und Polyamid (PA) bei 230 bar und 90 °C für 2 bis 10 min mit Farbstoffen und führte Versuche zur Imprägnierung mit Siliziumdioxid-Nanopartikeln durch. Die nächste Arbeit, in der Färbeversuche durchgeführt wurden, war die Arbeit von Giesen im Jahr 2010. [Gie10] Ein Ziel seiner Arbeit war es, die TPU Proben verformungsfrei und ohne Blasenbildung einzufärben, da das Diffusionsverhalten von Kohlendioxid in

TPU sehr hoch ist und somit bei einer zu schnellen Entspannungsgeschwindigkeit zur Schäumung führt. Dabei wurde TPU bei einem konstanten Druck von 230 bar und den Temperaturen von 120°C und 90 °C für 16 bis 20 min mit Farbstoffen imprägniert. Die Entspannungskinetik betrug dabei:

Tabelle 5: Entspannungsgeschwindigkeit von TPU

Druckbereich [bar]	Entspannungsgeschwindigkeit [bar/min]	Zeit [min]
230-100	5	26
100-40	1	60
0-40	2	20

Shabestari führte 2011 die Arbeit von Giesen fort und beschäftigte sich in ihrer Arbeit mit der Imprägnierung von PC-Proben. [Sha11] Sie behielt die ermittelten Versuchsparameter von 230 bar und den Versuchstemperaturen von 90°C und 120°C bei und variierte hautsächlich die Einwirkzeit von 4 bis zu 20 Minuten in 4 Minuten Schritten. Zudem untersuchte sie das Färbeverhalten bei Variation der Auswahl zu imprägnierender Polymere in der Probe. Die letzte Arbeit, die zu dem Thema angefertigt wurde, ist von Haller aus dem Jahr 2009 und beschäftigt sich mit verschiedenen organischen Farbstoffen für die Imprägnierung. Hierbei wurde untersucht, wieviel der unterschiedlichen Farbstoffe von den unterschiedlichen Polymerpulvern aufgenommen wurde. [All09]

Zur Schäumung von Polymeren mittels CO_2 wurde noch keine Arbeit am Fraunhofer-Institut UMSICHT angefertigt.

4 Eingesetzte Substanzen

4.1 Verwendete Kunststoffe

Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)

Acrylnitril-Butadien-Styrol ist ein überwiegend amorpher Thermoplast und besteht aus einem Copolymerisat, welches aus drei Monopolymeren besteht.[Sae13] Der Kunststoff ist meist ein transparenter Kunststoff und benötigt eine Trocknung des Granulats von ca. 2 - 4 Stunden. Die Vorteile sind eine gute Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Substanzen, ausgezeichnete Isolationseigenschaften und ein geringes Gewicht. Durch seine Variationsmöglichkeiten hat der Kunststoff an besondere Bedeutung gewonnen, wie beispielweise in der Innenausstattung von Autos, sowie bei Motorradhelmen, 3D-Drucken und Spielzeugen wie Lego.

Polyamid (PA)

Polyamide sind teilkristalline Thermoplaste, die sich in zwei Gruppen einteilen lassen: Polyamid 6 (Handelsname: Nylon) und Polyamid 66 (Handelsname: Perlon). [Abt14] Sie besitzen eine sich wiederholende Amidverbindung und grenzen sich von den chemisch verwandten Proteinen ab. Diese Kunststoffe zählen zu den wichtigsten technischen Thermoplasten. Im Vergleich zu anderen Thermoplasten nehmen sie relativ viel Wasser auf und sind polar. Daher empfiehlt sich eine längere Trocknung von 4 Stunden. [Joh02] Das Polyamid ist ein zähes Material mit hoher Festigkeit und Steifigkeit, ausgezeichneter Schlagzähigkeit sowie guter Abrieb- und Verschleißfestigkeit.

Polyamide finden unter anderem im Maschinen- und Fahrzeugbau, in der Medizintechnik, Kleidungs- und Verpackungsindustrie Verwendung. So wird das Polymer im Maschinen- und Fahrzeugbau für Zahnräder, Riemenscheiben, Ölwannen und Dichtungen oder im medizintechnischen Bereich für chirurgische Instrumente oder Nahtmaterial eingesetzt. Das Polyamid wird des Weiteren in großer Vielfalt in Damenstrümpfen und Sportbekleidung verarbeitet.

Polycarbonat (PC)

Polycarbonat besteht aus weitestgehend amorphen, unverzweigten Thermoplasten und zählt chemisch zum Polyester. Der Kunststoff weist nur eine sehr geringe

Wasseraufnahme auf, jedoch benötigt dieser eine Trocknung des Granulates unter 0,02% um optimale mechanische Eigenschaften zu erhalten. Sein kristalliner Anteil liegt unter 5% und ist, daher farblos bzw. transparent. Die guten Eigenschaften von Polycarbonat sind hohe Wärmeformbeständigkeit und sehr gute Schlagzähigkeit. Es ist von mittlerer Festigkeit und Steifigkeit, jedoch kerbempfindlich und hat nur eine geringe Abriebfestigkeit. Die wichtigste Anwendung der Polycarbonate sind Speichermedien wie beispielweise CDs oder DVDs. Sie werden aber auch im Apparatebau als Bauelemente und Schaugläser eingesetzt, sowie als Haushaltsartikel wie etwa Babyflaschen, Feuerzeuge oder Gehäuse. [Abt14].

Polyethylen (PE)

Polyethylen (PE) ist ein teilkristalliner thermoplastischer Kunststoff und gehört zu den Polyolefinen. Das Polyethylen wird durch die Polymerisation von Ethylen hergestellt und besteht lediglich aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Es ist für den Menschen gesundheitlich unbedenklich und nimmt nur gering Wasser auf, so dass eine Trocknung bei guter Lagerung nicht notwendig ist. [Abt14]

Das Polyethylen ist ein transparenter Kunststoff, der eingeteilt wird in Polyethylen niederer Dichte (LDPE = Low density PE) und Polyethylen hoher Dichte (HDPE = High density PE). Das LDPE hat einen höheren Anteil von kurz- und langkettigen Verzweigungen, die eine enge Zusammenlagerung der Polymerketten verhindern. Dies führt dazu, dass das Material im Vergleich zu HDPE weniger hart ist, aber dafür eine höhere Dehnbarkeit und Kälteschlagfestigkeit hat als HDPE. [Abt14]

LDPE wird für Müllsäcke oder Drogerieplastiktüten etc. verwendet, während aus HDPE, wegen seiner hohen Widerstandfähigkeit gegen verschiedene Lösungsmittel, beispielsweise Lagerbehälter, Schwimmbadinstallationen oder Flaschenverschlüsse hergestellt werden.

Polystyrol (PS)

Polystyrol ist ein amorpher oder teilkristalliner Thermoplast und wird durch die Polymerisation von monomerem Styrol (Vinylbenzol) gewonnen. Es bildet mit etwa 10% Anteil an der Gesamtproduktionsmenge die viertgrößte Gruppe aller Kunststoffe und ist meist transparent, außer es werden Ziegler-Natta-Katalysatoren verwendet.

Diese bestehen aus zwei Komponenten, dem eigentlichen Katalysator und einem Co-Katalysator, welche eine isotaktische und eine opake Variante erzeugen. Expandiertes Polystyrol (EPS) und extrudiertes Polystyrol (XPS) werden als Schaumstoffe eingesetzt. Es ist hart, schlagempfindlich und wenig wärmebeständig. Das Polystyrol findet hauptsächlich Verwendung in der Lebensmittelverpackung wie für Joghurtbecher. In geschäumter Form kommt es vor allem für Wärme- und Schalldämmung zum Einsatz.[Abt14]

Polypropylen (PP)

Polypropylen ist der zweitwichtigste Kunststoff und ist dem Polyethylen chemisch relativ ähnlich. Jedoch ist Polypropylen deutlich härter, fester und thermisch höher belastbar als Polyethylen. Vom Polypropylen gibt es meist isotaktische Polymerisate, aber auch syndiotaktische oder ataktische Polymerisate können hergestellt werden. Bei den isotaktischen Polymerisaten führt der gleichmäßige Aufbau zu einem hohen Kristallisationsgrad. Der Kunststoff hat eine gute elektrische Isoliereigenschaft und eine gute chemische Beständigkeit, welche mit Polyethylen vergleichbar ist. Der Nachteil des Materials ist, dass es empfindlich gegen starke Säuren und Oxidationsmittel ist. Anwendung findet der Kunststoff in vielen Bereichen, wie beispielsweise in Verpackungsfolien, sowie starren Verpackungen, Gehäusewerkstoffen für Kleinelektrogeräte, Formteilen für Haushaltsgeräte und in Formteilen im Innenraum von Kraftfahrzeugen.[Abt14]

Thermoplastisches Polyurethan (TPU)

TPU ist ein thermoplastisches Elastomer auf Urethanbasis und weist eine Dichte von 1,14 g/cm³ bis 1,26 g/cm³ auf. Je nachdem, ob kurzkettige Alkohole oder langkettige Polyester bzw. Polyether eingesetzt werden, ist TPU hart, steif oder weich und elastisch. Das TPU nimmt Feuchtigkeit und Wasser nur in sehr geringfügigem Maße auf und wird amorph bis teilkristallin produziert. Das beeinflusst den Glasübergang und die genaue Schmelztemperatur entscheidend.

TPU kommen vorzugsweise im Fahrzeugbau sowie in der Elektrotechnik und Mechatronik zum Einsatz, wie beispielsweise für Buchsen, Kappen, Dichtungen und Kabelummantelungen. Es wird aber auch für Absätze, Skischuhteile, etc. verwendet.

Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol (SEBS)

Die Bedeutung von TPE-Werkstoffen auf Basis von Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol (SEBS) hat in den letzten Jahren stark zugenommen und wird durch Hydrierung aus Styrol-Butadien-Styrol hergestellt, da die Eliminierung von CC-Doppelbindungen im Butadienanteil, Ethylen- und Butylen-Mittelblöcke entstehen lässt. SEBS zeichnet sich durch gute mechanische Eigenschaften, sowie verbesserte Wärme- und Chemikalienbeständigkeit zu SBS aus. SEBS Kunststoffe weisen eine sehr gute Wetter-, UV- und Ozonbeständigkeit auf und eignen sich sehr gut für Outdoor-Produkte und Anwendungen mit hoher Strapazierfähigkeit. [Ven01]

Kohlendioxid (CO_2)

Kohlenstoffdioxid (CO_2) ist ein farbloses, unbrennbares und geruchloses Gas mit einer Dichte von 1,9768 kg/m³ (bei Normbedingungen: T_n = 0°C und p_n = 1,01325 bar). Überkritisches CO_2 entsteht, wenn Druck und Temperatur über dem kritischen Punkt für Kohlenstoffdioxid liegen. Die kritische Temperatur von CO_2 liegt bei 30,98°C und der kritische Druck bei 73,773 bar. Im überkritischen Zustand verbessert sich das Lösungsvermögen des CO_2 durch seine niedrige Viskosität und nicht vorhandene Grenzflächenspannung erheblich. [Hol85], [Hay12] Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Kohlendioxid wird über den Zulieferer Yara beschafft.

Eingesetzter Farbstoff

Der eingesetzte rote Farbstoff ist Solvaperm RED PFS der Firma Clariant. Hierbei handelt sich um Anthrachinonfarbstoff mit einem Molekulargewicht 237,26 g und einem Schmelzpunkt von 170°C. Der Farbstoff ist nicht wasserlöslich, lässt sich aber aufgrund seiner sehr kleinen Teilchengröße gut in Wasser dispergieren. Er soll zum Färben von PA Fasern, PA6.6, und Polyethylenterephthalat (PET) Fasern nicht geeignet sein. [Cla95]

5 Apparaturen

5.1 Trockner

In der Kunststoffverarbeitung wirkt sich die Feuchte des Materials entscheidend auf die Qualität der Kunststoffformteile aus. Daher ist es teilweise nötig, das Granulat vor dem Spritzgießen zu trocknen, um die Restfeuchte aus den Kunststoffen zu entfernen. Diese kann entweder lager- oder handhabungsbedingte Oberflächenfeuchtigkeit sein. Für die Wasseraufnahme ist häufig das hygroskopische Verhalten des Polymers verantwortlich, wodurch die Molekülstruktur des Kunststoffes Wasser aufnimmt. [Joh02]

Der in dieser Arbeit verwendete Trockner Luxor 50/80 der Firma Motan ist ein mobiler Kompakttrockner und wird mit Warmluft betrieben. Beim Verwenden eines Trockners muss berücksichtigt werden, dass durch die Vorerwärmung des Kunststoffes das Förderverhalten der Schnecke beeinflusst wird.

5.2 Mikrotom

Das verwendete Leica RM2265 Mikrotom ist ein vollautomatisches, programmierbares Rotationsmikrotom und wird in erster Linie dazu benutzt, harte bis halbweiche Materialien zu schneiden. Es ermöglicht die Herstellung von (Ultra-) Dünnschnitten mit Schichtdicken von 0,25 µm bis 100 µm, welche in den konventionellen Transmissionselektronenmikroskopen direkt durchstrahlbar sind.

Für die Präparation der Kunststoffprobe wird die Probe zuerst eingespannt. Durch drehen der Kurbel wird ein Messer betätigt und die Probe bis zur Probeentnahmestelle in kleinen Schritten bearbeitet. Bei der eigentlichen Probeentnahme sollte das Messer auf eine noch nicht benutzt Stelle versetzt werden, um eine gute Schnittkante zu erhalten. Mit Hilfe einer Klebefolie, die auf das abgehobelte Kunststoffstück geklebt wird, kann die Probe entnommen werden.

5.3 Spritzgießmaschine

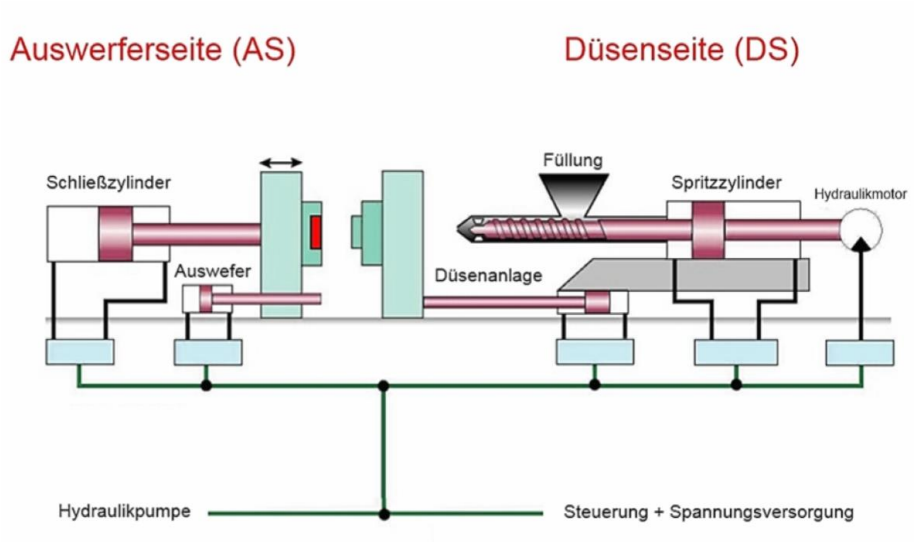


Abbildung 6: Aufbau einer Spritzgießmaschine [Hop15]

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Kunststoffformteile werden in der Extruder-Spritzgießmaschine Battenfeld BA600 CDC gegossen. Hierbei wird wie in Abbildung 6 der Kunststoff meist in Form von Granulat oder Pulver über den Trichter in die Maschine eingefüllt. In der Spritzeinheit, die im Wesentlichen aus einem waagerechtem Zylinder, dem Plastifizierungszylinder und einer sich darin befindenden Schnecke besteht, wird das Material weiterverarbeitet. [Joh02] Dabei wird das Material durch den von außen beheizten Zylinder und durch Scheerwärme aufgeschmolzen. Die Rotation der Schnecke sorgt zum einen für den Weitertransport zur Schneckenspitze. Zum anderen baut sie den Staudruck auf, der die Schnecke zurück schiebt, sodass anschließend über eine Düse die geschmolzene homogenisierte Formmasse unter hohen Druck (spezifischer Spritzdruck) in das Werkzeug eingespritzt wird. Die Formmasse kühlt in dem temperierten Werkzeug bis unterhalb der Erstarrungstemperatur ab und gewinnt somit die für die Entformung notwendige Formstabilität.

Die folgende Abbildung 7 zeigt den Zyklusablauf beim Spritzgießen:

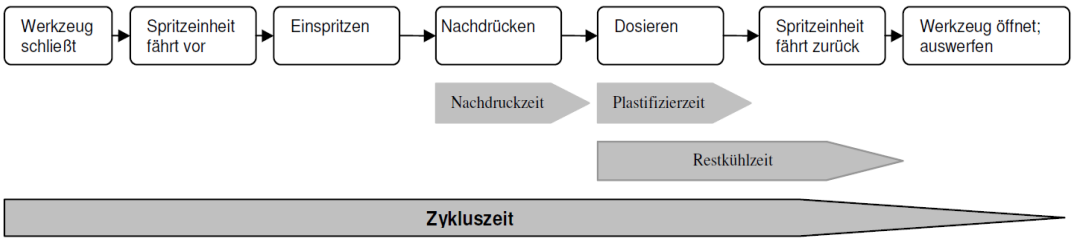


Abbildung 7: Zyklusablauf beim Spritzgießen [Boe16]

Hierbei schließt zu nächst das Werkzeug und die Zuhaltekraft wird aufgebaut. Danach fährt die Spritzeinheit auf der Düsenseite vor und baut Anlagendruck auf. Während der Einspritzphase (Füllzeit) wird das Material durch den Angusskanal in die Kavitäten des Werkzeugs gespritzt und in der Nachdruckphase ein Volumenschwund ausgeglichen. Nach dem Nachdrücken beginnt die Kühlzeit, in der das plastische Material abkühlt und erstarrt. Währenddessen wird das Material für den nächsten Zyklus in der Spritzeinheit gegen den Staudruck aufdosiert. Das Werkzeug öffnet nach Beendigung der Restkühlzeit.

5.4 Hochdrucksichtzelle

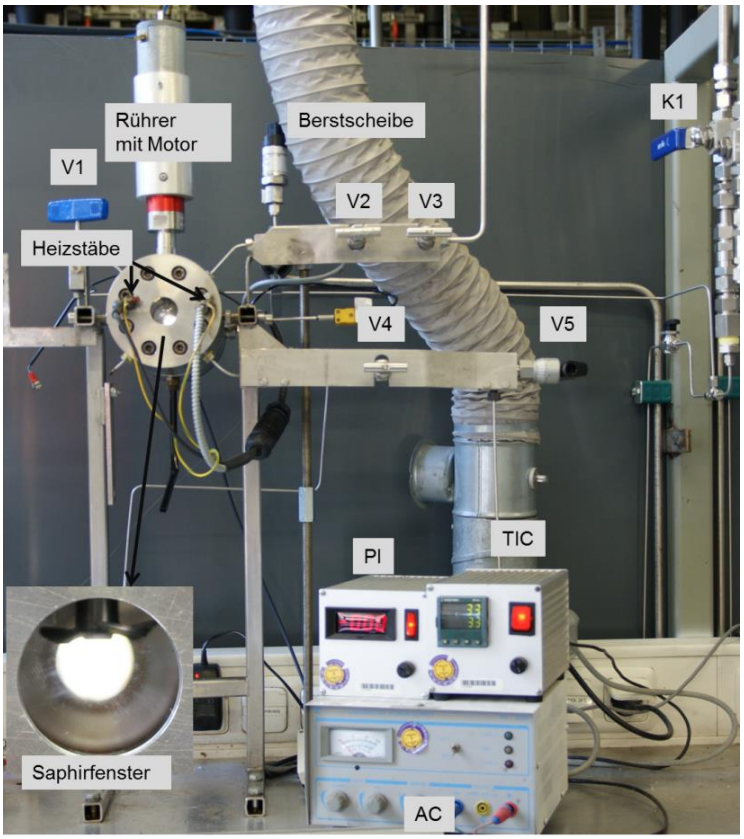


Abbildung 8: Hochdrucksichtzelle

Für die Imprägnierung wird eine Hochdrucksichtzelle mit einem Volumen von 63 ml eingesetzt, vgl. Abbildung 8. Die maximale einstellbare Temperatur liegt bei 250 °C, der Druck kann bis auf 300 bar geregelt werden

Mit Hilfe der schematischen Darstellung in Abbildung 9 soll die Hochdrucksichtzelle erläutert werden. Das verdichtete flüssige CO_2 gelangt durch das Öffnen von Kugelhahn K2 und Ventil V1 in die Sichtzelle. Über die Ausgangsventile kann der Druck entspannt werden. Um die Ausströmung besser regulieren zu können, wird über zwei Ablassventile entspannt. Bei den Ablassventilen V2 und V3 handelt es sich um Nadelventile der Firma Hy-Lok und beim der zweiten Druckablassmöglichkeit ist V4 ein Nadelventil von Hy-Lok und V5 ein Feinregelventil von BuTeck. Das Ventil von BuTeck soll eine langsamere und präzisere Druckentspannung gewährleisten. Der Druck wird über einen digitalen Drucksensor PI (pressure indicator) gemessen. Der Motor M betreibt einen Rührer, der über eine Steuerung AC (agitator controller) regulierbar ist und der während der Hochdruckversuche für eine optimale Durchmischung sorgt.

Durch das Saphirglas-Sichtfenster kann während eines Versuches optisch nachvollzogen werden, wie die eingesetzten Materialien auf Drücke und Temperaturen reagieren. Die Halogenlampe hinter dem zweiten Saphirglas dient zur Zellvolumenausleuchtung. Die Temperaturerhöhung erfolgt über zwei in der Wand eingelassene Heizstäbe. Der Temperatursensor TIC (temperature indicator controller) ist nicht im Zellinneren selber, sondern in der Zellwand angebracht. Dadurch muss berücksichtigt werden, dass eine leichte Temperaturabweichung zwischen Zelleninhalt und angezeigter Temperatur zustande kommt. Die Berstscheibe dient der Drucksicherung, die das System vor schädigendem Überdruck schützen soll. Sie besteht meist aus einer dünnen Graphit- oder Edelstahl-Folie. Die Zelle muss beim Wechsel des Imprägnates vollständig demontiert und die Einzelteile müssen mit Ethanol gereinigt werden.

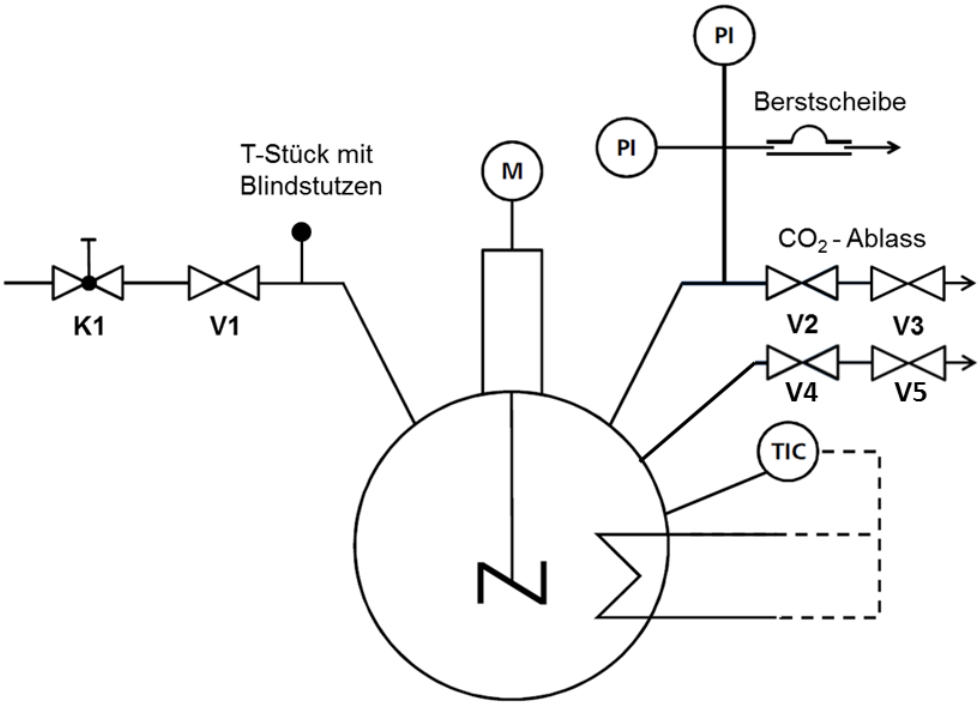


Abbildung 9: Hochdrucksichtzelle

5.5 Mikroskop

Zur optischen Auswertung wird das Mikroskop VHX 100 Digital des Herstellers Keyence verwendet. Mit dem Mikroskop können Aufnahmen von 500 bis 5000-facher Vergrößerung gemacht werden. Diese Vergrößerung reichte aber nicht aus für die Porenbestimmung, daher wird die Porosität mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops Tescan Vega analysiert.

6 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die einzelnen Versuchsschritte erläutert und die dazugehörigen Ergebnisuntersuchungen beschrieben. Zu Beginn der Imprägnierversuche werden die einzelnen Prüfplättchen mit Hilfe der Spritzgießanlage hergestellt und die Löslichkeit des Farbstoffes im Kohlendioxid untersucht. Aus der Löslichkeitsbestimmung und der Erweichungstemperatur werden für die spezifischen Kunststoffe Druck und Temperatur für die weiteren Versuche ermittelt. Im Anschluss folgen die Imprägnierungsversuche in der Hochdrucksichtzelle bei den festgelegten Parametern durchgeführt.

6.1 Herstellung der Polymerproben

Vor Beginn des Spritzgießens wird das Kunststoffgranulat nach den Angaben des Herstellers getrocknet, siehe Anhang A - 2. Aus dem Kunststoffgranulat werden dann 9 x 6 x 0,2 cm³ große Platten an der Spritzgießmaschine hergestellt. Die einzustellenden Parameter für die Spritzgießmaschine werden mit Hilfe der Herstellerdaten und des Buches „Kunststoffteile fehlerfrei spritzgießen“ gewählt. [Bic99] Die dazugehörigen Spritzgießprotokolle befinden sich ebenfalls im Anhang A - 3. Die Schnecke wird vor der Einführung neuer Kunststoffe gespült oder gegebenenfalls gereinigt, um Verunreinigungen bzw. Reste vom vorherigen Kunststoff zu vermeiden. Ebenso werden zur Sicherheit die ersten 10 Werkzeuge (Platten) nicht verwendet und dienen zur Spülung der Schließeinheit. Die Kunststoffformteile werden auf eine Über-/Unterdosierung des Volumens und Strukturfehler überprüft. Danach werden die Kunststoffplatten auf das gewünschte Maß gesägt bzw. gestanzt. Dies ist abhängig von der Härte der Kunststoffe; nicht alle ließen sich stanzen bzw. bohren. Beim Bohren wird eine Standbohrmaschine verwendet, welche mit einer Öl-Wasser-Emulsion den Kunststoff kühlt um wärmebedingte Gefügeveränderungen zu vermeiden. Der Bohrkopf hat einen Durchmesser von 23 mm. Für das Ausstanzen wird ein Lochstanzer der Firma Boehm mit einem Durchmesser von 22 mm verwendet. Die ausgebohrten Proben werden zur Entfernung der Wasser-Öl-Emulsion mit Spülmittel gereinigt, getrocknet, mit Ethanol abgewischt und in einem Exsikkator gelagert.

Bei der späteren Untersuchung muss beachtet werden, dass bei den angefertigten Kunststoffplatten Abdrücke von Zugprüfkörper, vom Spritzgießen und

Entlüftungslöcher zu sehen sind, vgl. Abbildung 10. Auch ist es grade bei hochtemperierten Kunststoffen schwierig, ohne Verunreinigungen zu gießen. Es sind beispielsweise trotz Reinigung der Schnecke beim transparenten PC vereinzelt Verunreinigungen in den Kunststoffplatten aufgetreten. Bei den Kunststoffproben PA 6AV und PA 66SN sind Gießbahnen zu sehen, da das Werkzeug nur einheitlich temperiert werden kann, vgl. Abbildung 10.

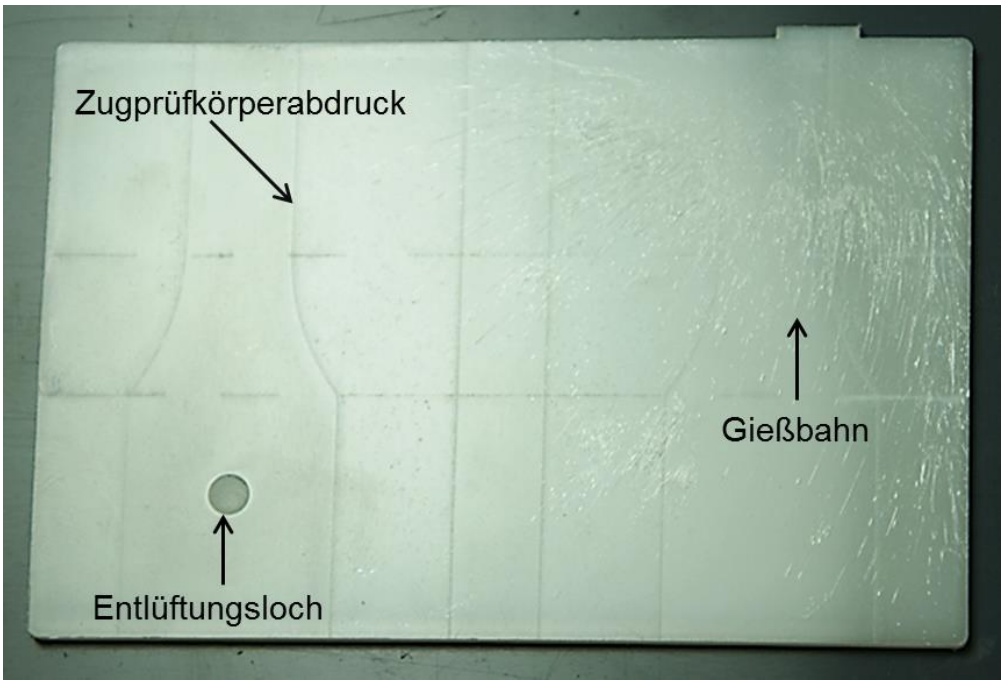


Abbildung 10: Kunststoffplatte von PA 6AV

Mit Hilfe des Exsikkators wird überprüft, wie sich das Gewicht durch die Lagerung und Reinigung der Prüfplättchen verändert. Hierzu werden die Proben zu Beginn gewogen und in den Exsikkator gelegt. Sie werden dann in festgelegten Intervallen erneut gewogen und zurückgelegt. Die Versuche werden so lange durchgeführt, bis keine Änderung der Proben mehr festzustellen ist.

In der Abbildung 11 ist ein Teil der Beobachtungen bei der Lagerung der Proben im Exsikkator zu sehen.

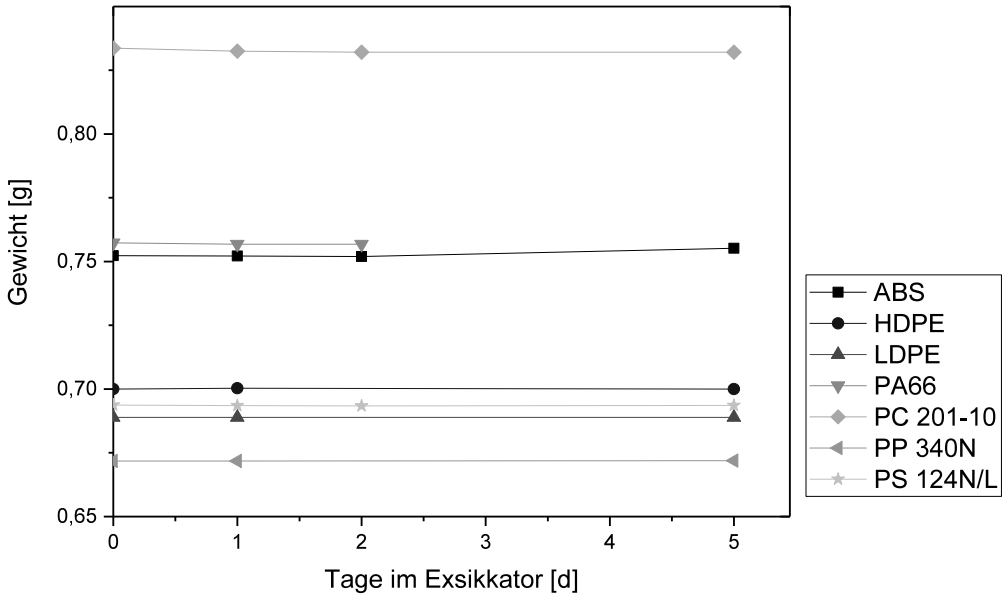


Abbildung 11: Gewichtsbestimmung der Proben

Die Untersuchungen mit dem Exsikkator zeigen, dass die Proben im Exsikkator häufig am ersten Tag minimal an Gewicht abnehmen. Dies liegt wahrscheinlich an Ethanolrückständen oder an Feuchtigkeit. Es empfiehlt sich daher die Proben mindestens einen Tag im Exsikkator aufzubewahren. Danach kann keine Gewichtsabnahme mehr festgestellt werden.

Die Gewichtsabnahme der einzelnen Proben lag meist im Bereich der vierten Nachkommastelle. Es muss beachtet werden, dass die Waage nur bis zur dritten Nachkommastelle geeicht ist und somit die Abweichungen auch deshalb entstehen können. In dieser Arbeit wird auf eine Trocknung im Trockenschrank verzichtet, da durch diese nicht nur Feuchtigkeit, sondern auch andere Substanzen dem Polymer entzogen werden können. [Joh02]

6.2 Löslichkeitsverhalten des Farbstoffes mit CO_2

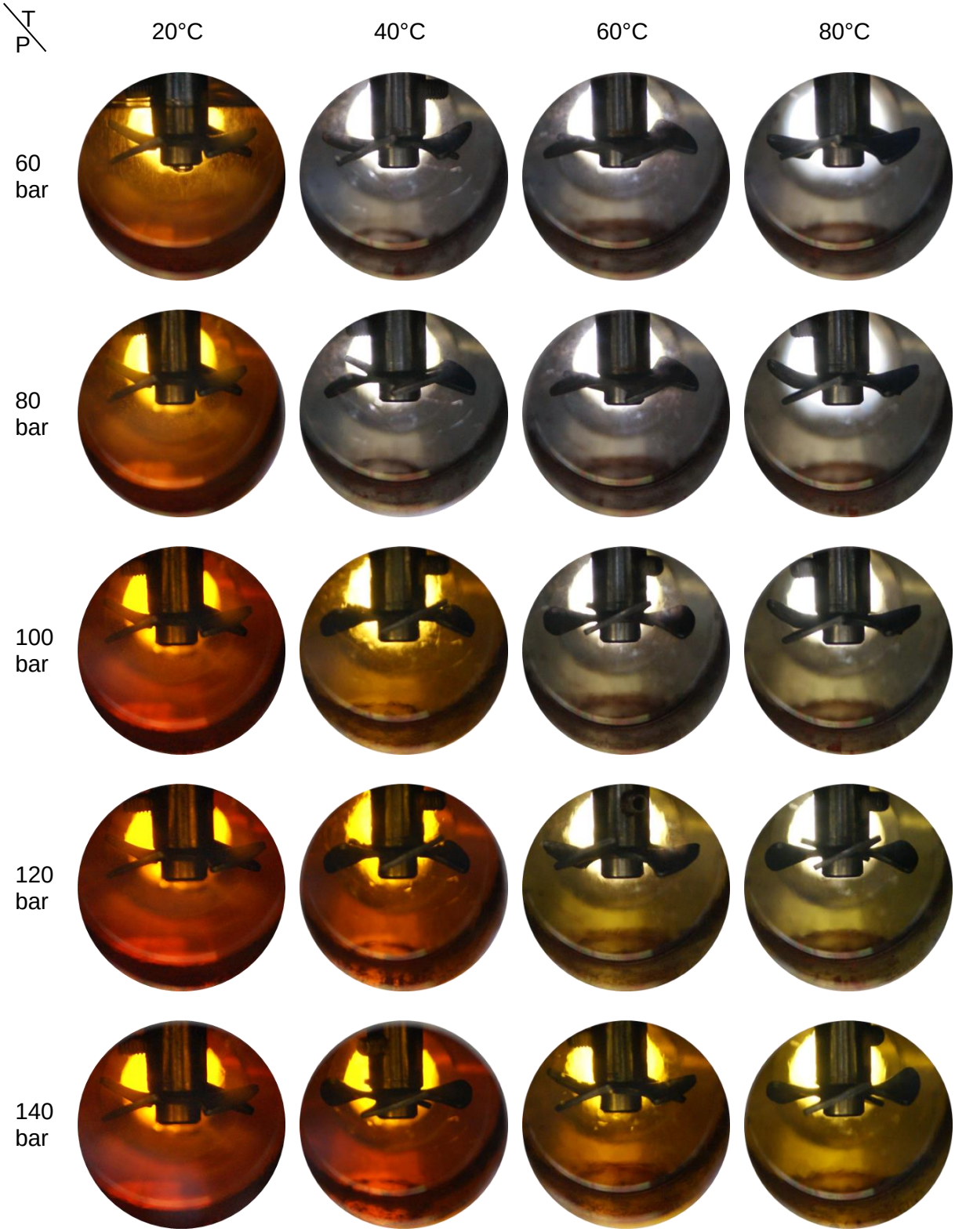
Zu Beginn der praktischen Untersuchungen wird zuerst das Löslichkeitsverhalten des Farbstoffpulvers Solvaperm Red PFS von Cariant unter CO_2-Athmosphäre betrachtet. Es sollte nach Prausnitz [Pra99] ein Gleichgewichtszustand im System vorliegen, um ein gutes Ergebnis in der Färbung von Polymer mittels CO_2 zu erreichen. Dementsprechend müssen zum einen die Gleichgewichtsbeladung des verwendeten Farbstoffes im CO_2 und zum anderen ein Gleichgewichtzustand im

ternären System gegeben sein. Ein Gleichgewichtszustand liegt vor, wenn innerhalb der Systemgrenzen keine makroskopische Änderung der Zustandsgrößen stattfindet.

Das Löslichkeitsverhalten von Farbstoff und CO_2 wurde schon von mehreren Personen ausführlich untersucht, wie beispielsweise von Haarhaus [Haa92], Swidersky [Swi94], Rohr [Roh96] oder Shen-Kung [She12]. Die Löslichkeit der Farbstoffe variiert um mehrere Zehnerpotenzen. [Sch02] Dementsprechend wird das Färbeverhalten in einem CO_2-System durch Veränderung der Parameter Druck und Temperatur analysiert, vgl. Abbildung 12. Für die einzelnen Versuchsreihen wird 10 mg Farbstoff in die Sichtzelle gegeben. Der Rührer wird erst nach der Kontraktion eingeschaltet und die Aufnahme 60s nach Einschalten des Rührers gemacht, um eine vollständige Vermischung zu gewährleisten. Es werden hierbei die Temperaturen 20°C, 40°C, 60°C und 80°C, jeweils bei den Drücken 60 bar, 80 bar, 100 bar, 120 bar und 140 bar untersucht und optisch ausgewertet.

Es zeigt sich, dass bei einer Temperatur von 20°C von Beginn an eine gute Löslichkeit des Farbstoffes vorliegt, vgl. Abbildung 12. Mit zunehmender Temperatur sinkt die Löslichkeit und der Farbstoff zeigt erst bei höherem Druck die gewünschte Löslichkeit. In Abbildung 12 ist eine optimale Löslichkeit des Farbstoffs bei 40°C erst bei 120 bar und bei 60°C erst bei 140 bar zu erkennen. Für die Temperatur 80°C liegt kein optimales Gleichgewicht bzw. Löslichkeitsverhalten vor, wenn es mit dem Löslichkeitsverhalten bei 20°C oder bei 40°C und ab 120 bar verglichen wird. Das optimale Löslichkeitsverhalten liegt bei 80°C daher über 140 bar. Somit ist bei einer Temperaturerhöhung beim späteren Imprägnieren darauf zu achten, dass der Druck angepasst werden sollte, um einen Gleichgewichtszustand zwischen Farbstoff und CO_2 zu gewährleisten.

Abbildung 12: Löslichkeitsuntersuchung des Farbstoffes in verdichtetem CO_2



Das Löslichkeitsverhalten von Farbstoff und CO_2 ist abhängig von dem Zustand des CO_2. So variiert die Dichte stark bei verschieden Temperaturen und Drücken, vgl. Abbildung 13. Mit zunehmender Temperatur sinkt die Dichte und bei einer Zunahme des Druckes steigt die Dichte. Daraus lässt sich schließen, dass sich die Löslichkeit von CO_2 mit zunehmender Temperatur wegen der geringen Dichte verschlechtert.

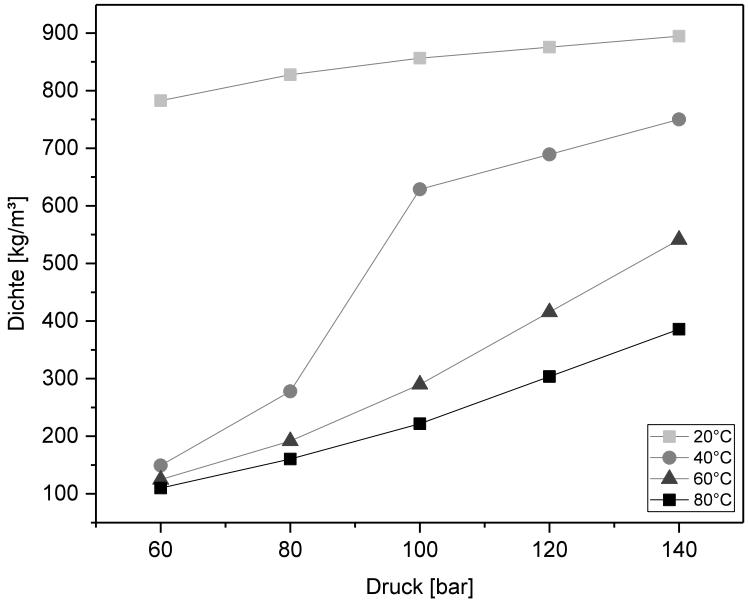


Abbildung 13: Dichte von CO_2 in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [Fis15]

Ein weiterer Einflussfaktor für die Löslichkeit ist das Molekulargewicht des Farbstoffes. Nach Schnitzler [Sch02] nimmt die Löslichkeit von Anthrachinonfarbstoffen mit gleicher Grundstruktur mit Zunahme des Molekulargewichts ab. Der Grund ist eine zunehmende Polarität der Farbstoffemoleküle. Die Löslichkeit von Dispersionsfarbstoffen in CO_2 kann durch zusätzliche Lösungsmittel (Cosolvent) erhöht werden, vgl. [Shi97].

Im Journal of Supercritical Fluids wird von Tuma die Löslichkeit mit einem Spektrometer bestimmt. [Tum98] Diese Verfahren ist genauer, als eine optische Prüfung, aber auch zeitaufwendiger. Für den begrenzten Rahmen der Arbeit ist es daher ausreichend, die Löslichkeit über eine optische Analyse zu bestimmen, da beispielsweise auch die Druckeinstellungen um 1 bis 4 bar schwanken und dies somit ebenfalls zu Abweichungen in der Löslichkeit führt.

6.3 Löslichkeitsverhalten von CO_2 mit dem Kunststoff

Die Löslichkeit von CO_2 in den Kunststoffe PC, HDPE und LDPE werden mit dem Sanchez Lacombe Modell berechnet, welches im Kapitel 2.2.1 beschrieben wurde. Die benötigten Parameter werden in den drei folgenden Tabellen angegeben und beinhalten das Molekulargewicht, die charakteristischen Parameter und den binären Wechselparameter für die Kunststoffe PC, HDPE und LDPE.

Tabelle 6: Molekulargewichte

Polymer	M [kg/mol]	Ref.
PC	$4{,}19 * 10^{1}$	[Sun14]
HDPE	$1{,}059 * 10^{2}$	[Sol04]
LDPE	$105{,}942 * 10^{-3}$	[Are01]

Tabelle 7: Charakteristische Parameter

Polymer	P^*[MPA]	T* [K]	$\rho^*[\mathrm{kg/m^3}]$	Ref.
CO_2	720,3	$208{,}90{,}459 - 7{,}56 * 10^4 T^2$	1580,0	[Sun14]
PC	571,2	776,48	1257,8	[Sun14]
HDPE	425	649	905,0	[Min14]
LDPE	359	673	887,0	[Min14]

Tabelle 8: Binärer Wechselparameter

Polymer	T[°C]	k_{ij}
PC	75	0,004
PC	100	-0,0075
PC	150	-0,0360
HDPE	160	-0,0595
LDPE	150	-0,003797

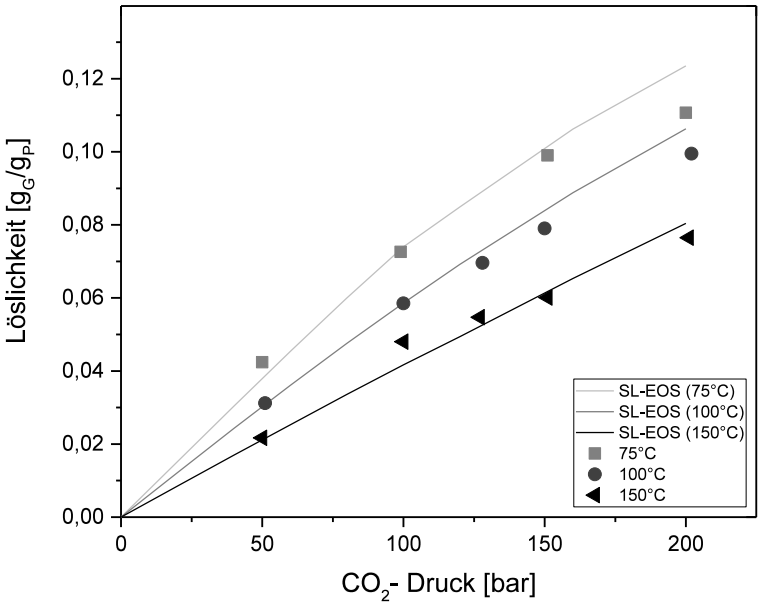


Abbildung 14: Löslichkeit von PC

Die Abbildung 14 zeigt das berechnete Löslichkeitsverhalten von CO_2 und dem amorphen PC zu den experimentellen Werten von Sun et al. [Sun14] Es ist deutlich zu erkennen, dass die Löslichkeit bei Abnahme der Temperatur zunimmt. Die Dichte des CO_2 verändert sich mit Temperatur deutlich, dagegen die des Polymers sich nur wenig. Bei einer Temperaturzunahme bedeutet das, dass der Massenanteil CO_2 deutlich abnimmt, der Massenanteil vom Polymer sich aber nur gering verändert und es somit zur einer Verringerung der Löslichkeit kommt, vgl. Abbildung 13. Durch eine Druckerhöhung kann die Löslichkeit erhöht werden, welches zum Ergebnis führt, dass die Löslichkeit druck- und temperaturabhängig ist.

Die errechneten Daten stimmen nährungsweise mit den experimentellen Daten überein für amorphe Kunststoffe. Bei teilkristallinen Kunststoffen kommt es zu einer erhöhten Löslichkeit, die mit den experimentellen Daten nicht übereinstimmt. Dies kann mit Hilfe eines Korrekturfaktors ausgeglichen werden, jedoch muss dieser für jeden einzelnen Druck berechnet werden, da keine gleichmäßige Steigung bei einer Druckerhöhung vorliegt. [Sun14], [Min14]

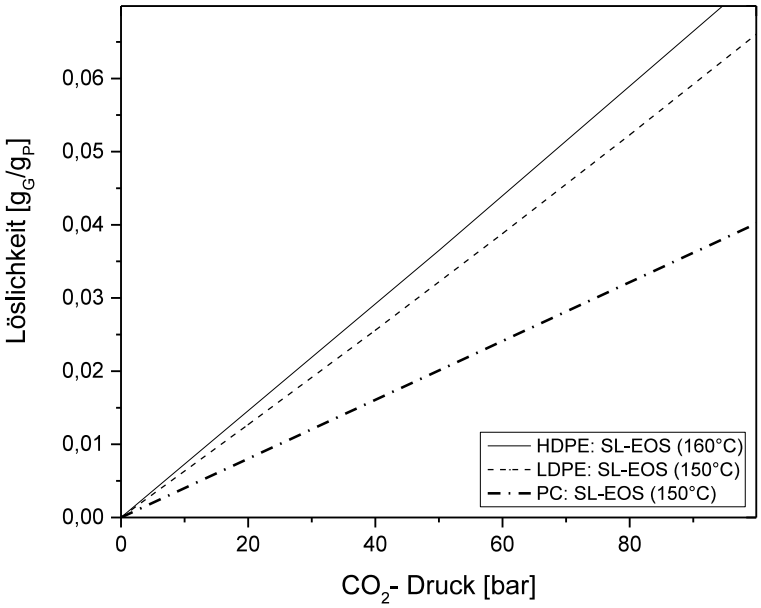


Abbildung 15: Löslichkeit von HDPE,LDPE und PC

In Abbildung 15 sind nur die berechneten Graphen der Löslichkeit im geschmolzen Zustand der Kunststoffe zu sehen. Die experimentellen Daten von HDPE und LDPE können aufgrund einer grafischen Darstellungsform in den genannten Quelle nicht ermittelt werden, daher wird hier auf die einzelnen Quellen verwiesen (HDPE: [Sat00], LDPE: [Are01])

Die Abbildung 15 zeigt, dass Kunststoffe ein unterschiedliches Löslichkeitsverhalten haben. CO2 löst sich beispielsweise besser in HDPE als in LDPE oder PC. Um später das Gesamtsystem zu betrachten, ist es notwendig, das Lösungsverhalten des CO2 zu untersuchen.

Das Modell für die Löslichkeitsbestimmung ist für geschmolzene und amorphe Kunststoffe auch im nicht geschmolzenen Zustand verwendbar. Es liefert eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Kritisch zu betrachten ist unter anderem, dass das Modell bei einem Druck von Null bar auch einer Löslichkeit von Null g_G/g_P hat. Da es aber keine experimentellen Daten hierzu gibt, ist es fraglich, ob dies der Realität entspricht. Generell wird für dieses Modell mit Hilfe des binären Wechselparameters die Gleichung den experimentellen Daten angepasst. Somit sind diese Daten notwendig, um eine Berechnung durchführen zu können. Ein weiterer zu

beachtender Punkt ist, dass für jeden Kunststoff das Molekulargewicht bestimmt werden muss, um genaue Rechenergebnisse zu erhalten.

6.4 Imprägnierung der Proben mit Farbstoff

Nach Erstellung der Proben und Bestimmung der Löslichkeit, können unter Berücksichtigung der Erweichungstemperatur die Parameter (Druck und Temperatur) für die Färbeversuche bestimmt werden. Diese sollte aufgrund einer Eigenschaftsänderung des Kunststoffes nicht überschritten werden. Daher wird beispielsweise LDPE nur auf 70°C erwärmt. Bei Kunststoffen, für die keine Herstellerangaben vorliegen, werden die Erweichungstemperaturen anderer Herstellern übernommen. Diese sind in der Tabelle 9 mit einem Stern gekennzeichnet. Die Einwirkzeit für die Versuche wird konstant auf 15 min gehalten, da zuvor bei den Arbeiten am Fraunhofer-Institut UMSICHT gute Ergebnisse bei dieser Einwirkzeit erzielt wurden. Die Proben werden bei drei unterschiedlichen Temperaturen mit unterschiedlichen Drücken untersucht. Je nach Ergebnis kann es zu einer erweiterten Untersuchung kommen, um eine optimale Färbung zu erhalten. Damit die Ergebnisse der einzelnen Kunststoffe besser vergleichbar sind, werden meist gleiche Parameter für die Kunststoffe gewählt, auch wenn die Erweichungstemperatur abweicht. Der Druckabbau der Probe wird dem jeweiligen Kunststoff angepasst, jedoch wird auch hier versucht, diesen möglichst für die unterschiedlichen Kunststoffe gleich zu halten. Die Proben werden teilweise zusammen in die Hochdrucksichtzelle gelegt, um sie später besser vergleichen zu können. Zur Sicherheit wird der Versuch einmal wiederholt und geschaut ob die Ergebnisse übereinstimmen. Falls nicht wird ein dritter Versuch durchgeführt.

Tabelle 9: Erweichungstemperatur der Polymere

Polymer	T [°C]	Ref.
ABS	108	[Mat08]*
HDPE	100	[Ine36]*
LDPE 1965T	75	[Sab76]
LDPE MV10	82	[Pol06]
LDPE 1800S	80	[Lyo53]
PA 6AV	200	[Dom42]
PA 66SN	245	[Dom42]
PC 201-10	149	[Tri10]
PC 19UR	145	[Cam88]
PP RP220M	120	[Lyo53]
PP RP310M	139	[Lyo53]
PP EP547	120	[Lyo53] *
PS 124N/L	87	[Ine36]
PS 454N	82	[Ine36]
TPU C78A	80	[Bas66]*
SEBS	100	[Ven01]*

*Angaben Dritthersteller

6.4.1 Versuchsdurchführung

Die Proben werden aus dem Exsikkator genommen, gewogen und in die Zelle gelegt. Um eine gleichmäßige Imprägnierung der gesamten Fläche zu gewährleisten, ist darauf zu achten, dass die Proben möglichst wenig Kontakt mit der Wand haben oder bei mehreren Proben keine Überlagerung der Proben besteht. Danach werden 10mg des Farbstoffes Solvaperm Red PFS 10 mg hinzugegeben, die Zelle verschlossen und drucklos erhitzt. Im Anschluss werden der Druck über das Einlassventil V1 ein- und der Rührer angestellt. Nach der Einwirkzeit wird der Druck über die Auslassventil V2 und V3 nach vorgegebener Druckabbaukinetik entspannt und die Probe mit Ethanol gereinigt. Anschließend wird die Probe erneut gewogen und im Exsikkator aufbewahrt um sie zum späteren Zeitpunkt erneut zu wiegen.

Der Druckabbau der unterschiedlichen Drücke bei 20°C erfolgt über einem Zeitraum von 15 min. Dies ergibt die Entspannungsgeschwindigkeit für den Temperaturbereich von 20°C:

Tabelle 10: Entspannungsgeschwindigkeit bei 20°C

Druckbereich [bar]	Entspannungsgeschwindigkeit [bar/min]	Zeit [min]
60-0	4	15
100-0	7	15
140-0	9	15

Für die Temperaturen 40°C und 45°C wird über 30 min entspannt. Daraus erfolgen für die drei Druckbereiche folgende Entspannungsgeschwindigkeiten:

Tabelle 11: Entspannungsgeschwindigkeit bei 40°C und 45°C

Druckbereich [bar]	Entspannungsgeschwindigkeit [bar/min]	Zeit [min]
100-0	3	30
140-0	5	30
180-0	6	30

Bei den Temperaturen von 60°C, 70°C und 80°C erfolgt die Entspannung in zwei Schritten und benötigt insgesamt 45 min. Experimente zeigten, dass eine Blasenbildung meist nur im unterem Entspannungsbereich auftritt, sodass bis ca. 25 bar schneller entspannt werden kann.

Tabelle 12: Entspannungsgeschwindigkeit bei 60°C, 70°C und 80°C

Druckbereich [bar]	Entspannungsgeschwindigkeit [bar/min]	Zeit [min]
100-25	5	15
120-25	6	15
160-25	9	15
200-25	12	15
25-0	1	30

Bei 100°C wird nur PA untersucht. Dieses zeigt in den Versuchen keine Neigung zur Blasenbildung und kann somit bei 100°C in 10 min bei einem Druck von 200 bar entspannt werden, vgl. Tabelle 13.

Tabelle 13: Entspannungsgeschwindigkeit bei 100°C

Druckbereich [bar]	Entspannungsgeschwindigkeit [bar/min]	Zeit [min]
200-0	20	10

SEBS ist der einzige Kunststoff, der nicht über dieses Schema entspannt wird. Er neigt zum Aufschäumen und wird daher später separat aufgeführt.

Um die Eindringtiefe der Färbung in den Proben zu ermitteln, werden zuerst mit dem Mikrotom Leica RM2265 20 µm große Proben angefertigt und darin die Eindringtiefe mit einer 100 fachen Vergrößerung eines Auflichtmikroskops (LM) VHX 1000 von Keyence über drei Messungen bestimmt.

6.4.2 Ergebnis der Imprägnierung

Im Ergebnisteil werden die Färbeergebnisse optisch und mikroskopisch ausgewertet und mit der Gewichtszunahme nach Versuchsende verglichen. Dabei werden die rein optischen Aufnahmen und die wichtigsten Eindringtiefendiagramme gezeigt. Die errechnete Standardabweichung, die bei den Eindringtiefen angezeigt wird, errechnet sich aus drei gemessenen Eindringtiefen einer Probe. Die dazugehörigen optischen Aufnahmen und Eindringtiefenmessungen der einzelnen Kunststoffproben, sowie die Aufnahmen der Ausgangsprobe befinden sich im Anhang A – 5, A - 6 und A - 7. Um eine Verwechselung zu vermeiden, werden die Kunststoffe im Ergebnissteil mit den Herstellernamen aufgeführt. So wird beispielsweise ABS von der Firma LG hergestellt und unter dem Namen MABS verkauft.

Ergebnisse zum Temperaturbereich 20°C

Die Versuche im nicht kritischen Bereich bei 20°C zeigen bei TPU C78A schon ab 60 bar optisch eine gute, rote Färbung der Proben. Das wird durch die Eindringtiefenmessung bestätigt, die eine komplette Durchfärbung der Proben nachweist. Diese Durchfärbungen der Proben treten in den zwei anderen Druckbereichen (100 bar und 140 bar) ebenso auf. Daher wird in der Abbildung 19

auf die Darstellung von TPU C78A verzichtet, um die anderen Ergebnisse besser darstellen zu können.

Beim ungereinigten Kunststoff MABS kann ebenfalls optisch und durch die Messung der Eindringtiefe eine rote Einfärbung wahrgenommen bzw. gemessen werden. Jedoch werden hier die Proben nicht komplett durchgefärbt, vgl. Abbildung 16. Durch nicht vorgenommene Reinigung mit Ethanol sind fleckige Ergebnisse möglich und durch die sehr geringe Eindringtiefe der einzelnen Proben kann es zu leichten Über- beziehungsweise Unterschätzungen kommen, vgl. Abbildung 16.

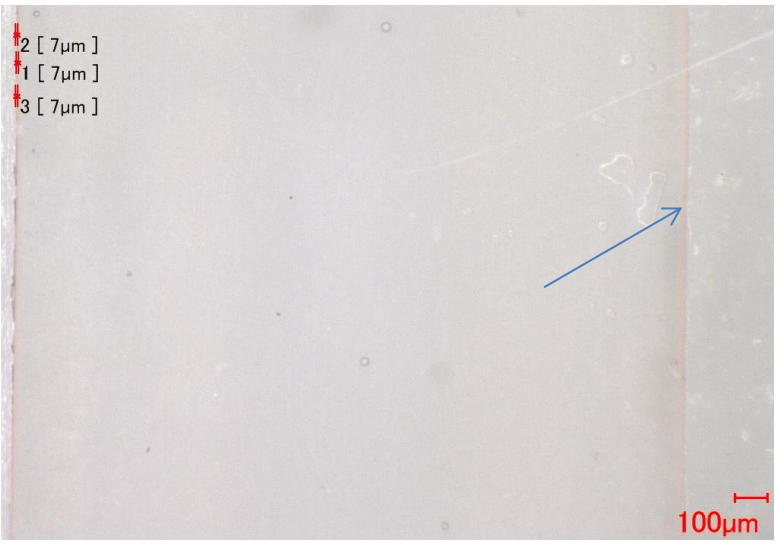


Abbildung 16: Eindringtiefe MABS bei 120 bar und 20°C(LM)

Durch die Reinigung mit Ethanol, die ca. 5s dauert, entstehen zum Teil richtungsabhängige Risse, vgl. Abbildung 17a. Die Risse vergrößern sich mit Zunahme der Temperatur. Die Wahrscheinlichkeit ist groß, dass während des Imprägnierens Substanzen wie beispielsweise Weichmacher extrahiert werden. Um zu analysieren, wie sich das Ethanol längerfristig auf die Risse auswirkt, wird die imprägnierte Probe bei 45°C und 100bar über einen längeren Zeitraum in Ethanol eingelegt. In den ersten Stunden kann optische eine Zunahme der Risse festgestellt werden, danach nur noch eine Farbstoffabnahme, vgl. Abbildung 17b.

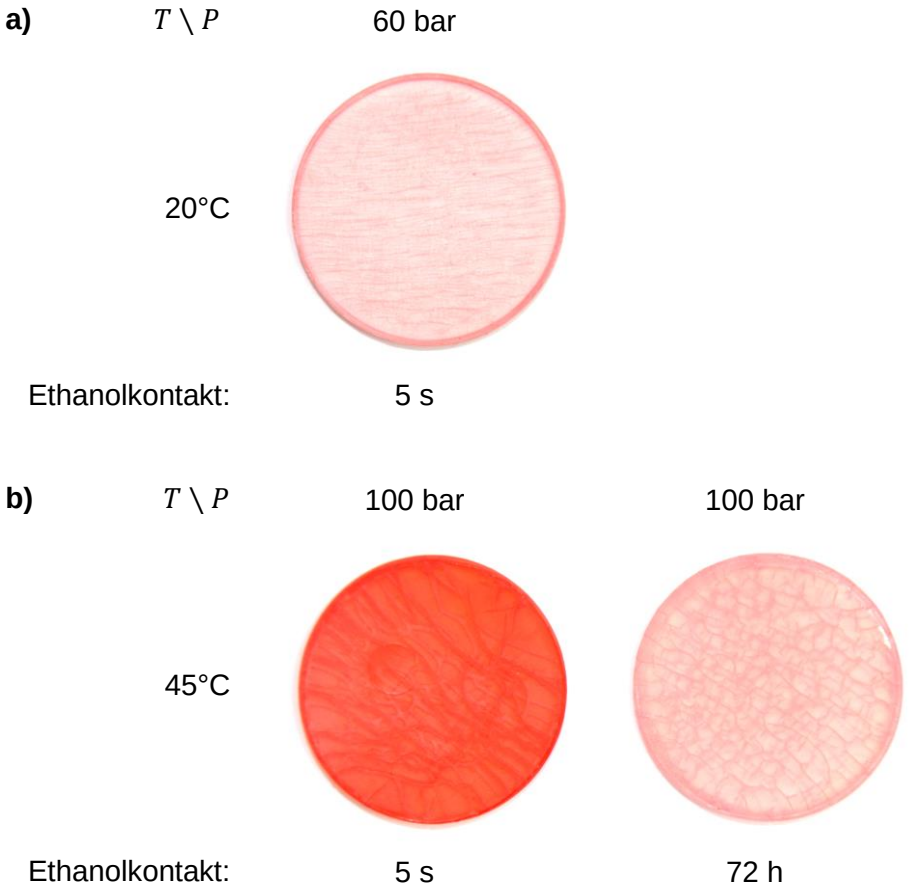
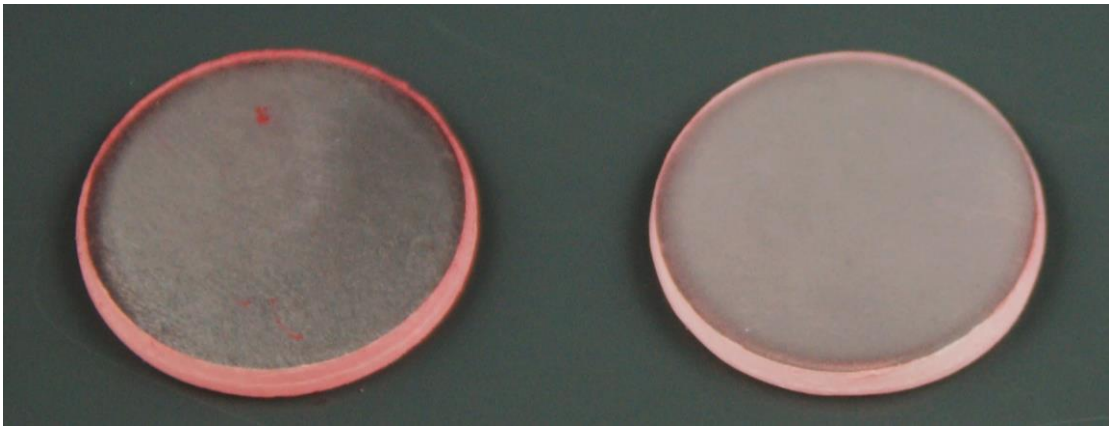


Abbildung 17: Auswirkung von Ethanol auf MABS

Eine leichte Färbung der LDPE-Typen kann optisch an den Proben festgestellt werden. Dies lässt sich aber nicht unter dem Mikroskop bestätigen, vgl. Abbildung 19. Die Gründe dafür könnten sein, dass der Farbstoff konzentriert nur ganz minimal am Rand eindringt oder eine kaum sichtbare komplette Durchfärbung vorliegt. Die aufgenommene Menge an Farbstoff im LDPE ist aber so gering, dass diese mit dem Mikroskop nicht wahrgenommen werden kann. Alle anderen Kunststoffproben weisen konventionell und vergrößert betrachtet keine Färbung auf.

Allerdings fiel bei dem transparenten PS 124 N/L schon bei 60 bar auf, dass dieser nach der Imprägnierung feine Risse aufweist, die durch die Reinigung mit Ethanol verstärkt werden, bzw. dass der Kunststoff bei der Aufnahme optisch milchiger erscheint, vgl. Abbildung 18.

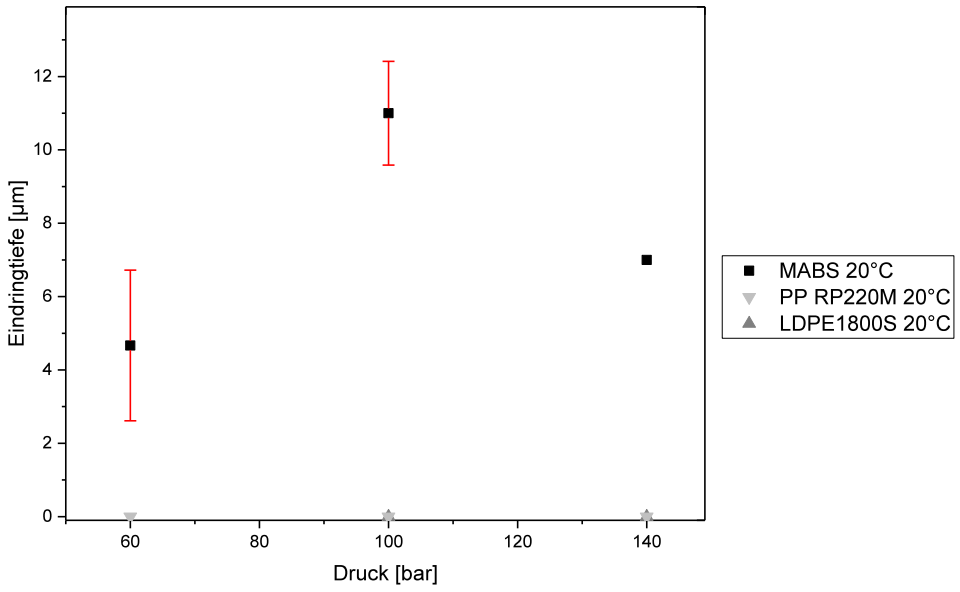


a) nicht gereinigt **b) mit Ethanol gereinigt**

Abbildung 18: PS 124N/L bei 20°C und 60 bar

Die Ergebnisse der Eindringtiefen-Messung bei 20°C im nicht kritischen Bereich kann durch die Massengewichtsbestimmung von Farbstoff und CO_2 nach Versuchsende bestätigt werden, vgl. Abbildung 19. Bei TPU C78A und MABS ist eine Gewichtszunahme zu erkennen. Hierbei hat TPU C78A die deutlichste Gewichtszunahme, welche sich mit der Durchfärbemessung deckt. Bei den anderen ist die Gewichtszunahme im Temperaturbereich 20°C geringer. Beispielhaft hierfür sind in der Abbildung 19b ein LDPE-Typ und ein PP-Typ angegeben. Passend zur geringen Gewichtszunahme zeigt sich keine Färbung der entsprechenden Proben. Aus Abbildung 19b wird ersichtlich, dass die berechneten Standardabweichungen sehr hoch sind und die einzelnen Gewichtsmessungen teilweise nicht zu einem regelmäßigen Verlauf tendieren. Das liegt möglicherweise am Verlauf der Gewichtsmessungen, die nicht unmittelbar nach Ablass des Druckes erfolgen, sondern nach dem Öffnen der Sichtzelle. Bei diesem Prozess kann nicht gewährleistet werden, dass das Öffnen der Zelle bis hin zur Messung an einer Waage im gleichen Zeitabstand geschieht.

a)



b)

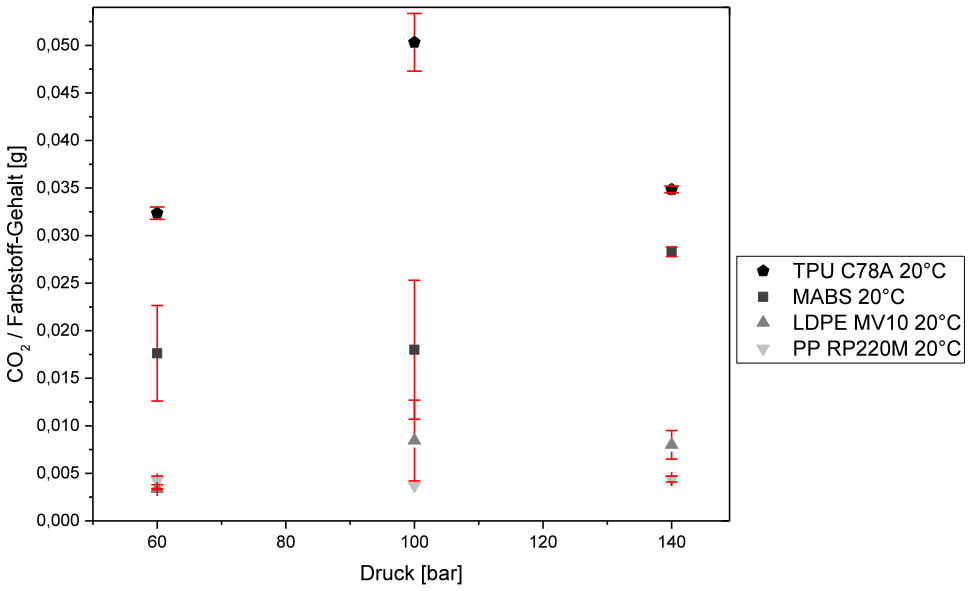


Abbildung 19: a) Eindringtiefe, b) Gewichtsbestimmung bei 20°C

Temperaturbereich 40°C

Im Temperaturbereich 40°C werden nur die Kunststoffe TPU C78A und MABS untersucht, da das TPU C78A schon im Bereich 20°C eine Durchfärbung hat und das MABS zumindest eine leichte Färbung. MABS neigt aber ab 45°C zur Blasenbildung

TPU C78A weist sowohl rein optisch, als auch mikroskopisch betrachtet keine Veränderung der Färbung auf. Es sind wie bei 20°C eine deutliche intensive rote Färbung und unter dem Mikroskop eine Durchfärbung des Kunststoffes zu erkennen. Der MABS Kunststoff wird bei 40°C unter den Drücken 140 bar und 180 bar untersucht und suggeriert eine gute Färbung ohne Blasen bei 140 bar. Jedoch weist die Probe bei 180 bar minimale Blaseneinschlüsse am Rand auf. Die Eindringtiefe erhöht sich mit der Druckerhöhung.

Ergebnisse zum Temperaturbereich 45°C

Im überkritischen Bereich bei 45°C können bei den zwei Polyamid-Typen konventionell und mikroskopisch betrachtet keine Färbungen festgestellt werden. Der TPU C78A Kunststoff hingegen zeigt weiterhin in allen Druckbereichen eine Durchfärbung auf. Der nicht gereinigte MABS Kunststoff lässt in den Proben mit bloßem Auge eine Farbstoffzunahme in den Druckbereichen gegenüber der zuvor untersuchten Temperatur 20°C erkennen. Mit Hilfe des Mikroskops kann die Aussage bestätigt werden. Bei 100bar und 45°C sind allerdings bei der Entspannungsgeschwindigkeit von 4 bar/min am Rand leichte Blasen aufgetreten, die sich mit Druckzunahme verstärkten.

Der HDPE Kunststoff weist unter dem Mikroskop ein Eindringen des Farbstoffes auf, welches auch mit dem bloßem Auge eindeutig als leichte orange Färbung wahrgenommen werden kann. Sie erscheint rein optisch gleich intensiv bei den Druckunterschieden. Die Ergebnisse der Eindringtiefenbestimmungen ergeben von 100 bar zu 140 bar eine Zunahme der Eindringtiefe aber eine leichte Abnahme von 140 bar zu 180 bar. Dies liegt daran, dass es generell schwierig ist, eine genaue Diffusionsgrenze des Farbstoffes festzulegen. Das wird durch eine geringe Färbeintensität noch verschlechtert, vgl. Abbildung 20. Hierbei ist zu erwähnen, dass in Abbildung 20 nicht Imprägnierungsblaseneinschlüsse sichtbar sind, sondern es durch Verwendung von Tesafilm zu Strukturveränderungen in der mikroskopischen Aufnahme kommt.

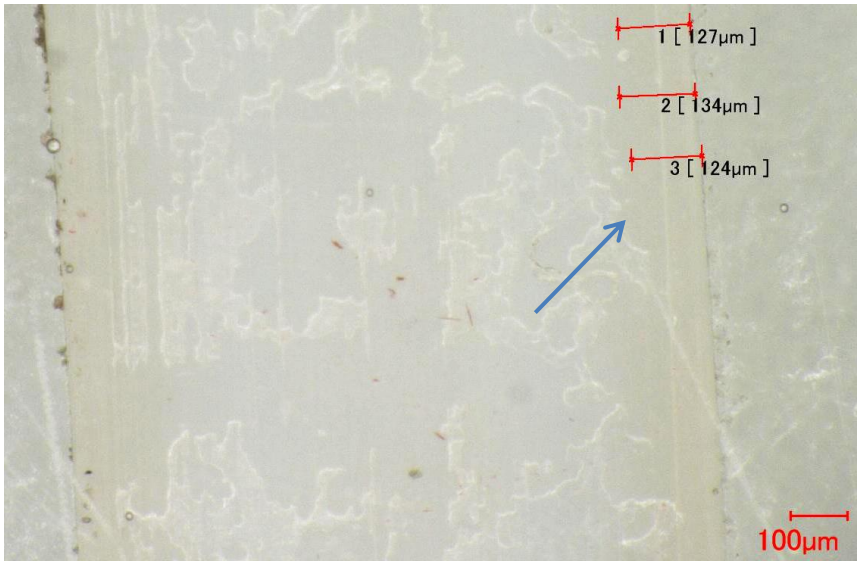


Abbildung 20: Eindringtiefe HDPE bei 140 bar und 45°C (LM)

Die Färbeergebnisse der drei LDPE-Typen offenbaren optisch eine leichte orange Färbung im Temperaturbereich 45°C ohne ersichtliche Zunahme der Färbeintensität bei den unterschiedlichen Drücken. Auch sind keine Unterschiede der einzelnen LDPE-Typen zu erkennen. Die Untersuchung mit Hilfe des Mikroskops ergibt bei allen dreien eine komplette Durchfärbung der Proben. Bei der Druckreihe von 45°C ist optisch bei beiden PC-Typen eine rosa bzw. rote Färbung zu sehen, die mit zunehmendem Druck zunimmt. Die Messungen des Mikroskops bestätigen das Ergebnis und zeigen auch, dass PC 19UR eine etwas höhere Eindringtiefe als PC 201 10 hat. Die Versuche offenbaren aber auch, das ab 45°C aufgrund von Rissen auf eine Ethanolreinigung verzichtet werden sollte. Mit zunehmender Temperatur treten vermehrt Risse durch die Reinigung mit Ethanol auf. Jedoch können diese vermieden werden, indem erst nach Abkühlung der Proben gereinigt wird. Fraglich ist hier, ob dieses Phänomen durch Extrahieren von Substanzen entsteht. Hierfür müssten weitere Untersuchungen folgen.

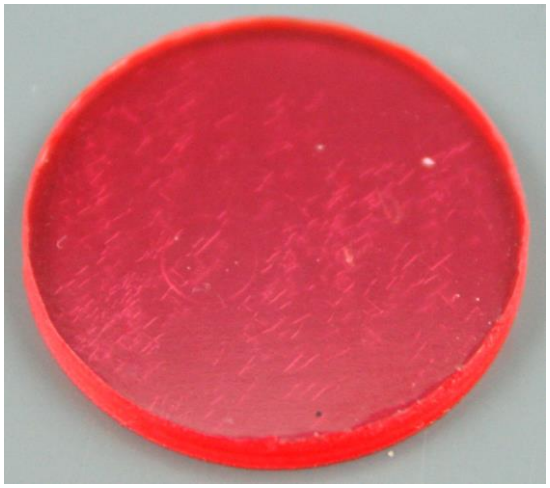
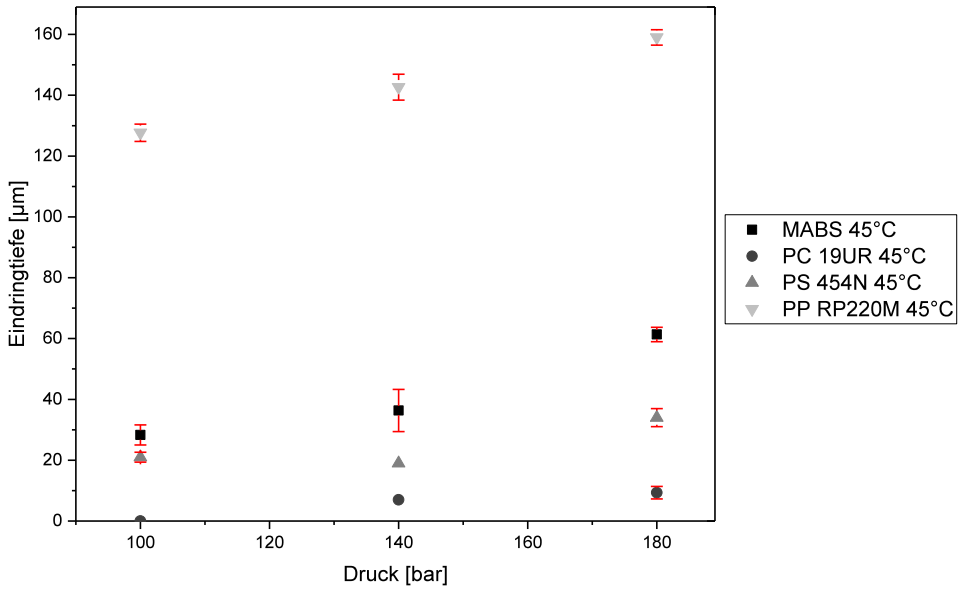


Abbildung 21: PC 201 10 mit Ethanol gereinigt

Bei den PP-Typen wird eine Färbung sichtbar, die optisch durch die Druckerhöhung nicht verstärkt wird und keine Färbeunterschiede erkennen ließ. Die Untersuchungen unter dem Mikroskop zeigen jedoch, dass PP E548 eine etwas geringere Eindringtiefe hat als PP RP340 und PP R220M tendenziell eine höhere. Alle drei PP-Typen weisen eine deutliche Eindringtiefenzunahme bei Druckerhöhung auf. Im Vergleich zu den PC-Typen kann eine wesentlich höhere Eindringtiefe gemessen werden.

Die Wägung der Proben im Temperaturbereich 45°C liefert Gewichtsänderungen, die den mit dem Mikroskop bestimmten Eindringtiefen im Wesentlichen entsprechen. Beispielweise hat PC 18UR die geringste Gewichtszunahme und auch die geringste Eindringtiefe, vgl. Abbildung 22. Allerdings fällt auf, dass bei den LDPE-Typen nicht die größte Gewichtszunahme stattfindet, obwohl es zur Durchfärbung der Proben kommt. Auch ist die Eindringtiefe bei PP RP220M höher als bei MABS, obwohl das die höhere Gewichtszunahme zeigt. Generell wird wie auch schon im 20°C Temperaturbereich ersichtlich, dass der Zeitverzug und die örtlich getrennte Gewichtsmessung relativ große Abweichungen verursachen.

a)



b)

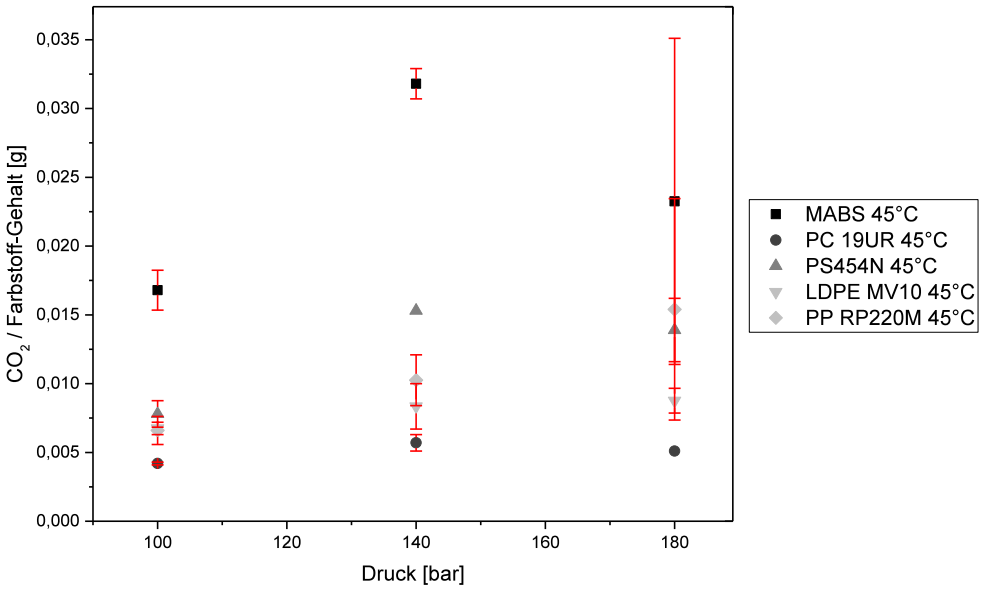


Abbildung 22: a) Endringtiefe, b) Gewichtsbestimmung bei 45°C

Ergebnisse zum Temperaturbereich 60°C

Im Temperaturbereich 60°C werden die beiden PS-Typen untersucht, da sie ab 70°C zur Randschwellung und Blasenbildung bis hin zur Schäumung tendieren. Die rein optischen Ergebnisse zeigen von 120 bar auf 160 bar bei 60°C eine deutliche Farbstoffzunahme. Hingegen ist beim Übergang 160 bar zu 200 bar kein visueller Unterschied zu vermerken. Das Ergebnis von 180 bar und 45°C zu 120 bar und 60°C

weist, rein optisch betrachtet, keine unterschiedliche Färbung der beiden PS-Typen auf. Die Eindringtiefenmessungen zeigen dagegen, dass diese zunimmt. Bei den Versuchen 60°C beim PS 124 L tritt eine minimale Schwellung am Rand auf. Des Weiteren ist bei PS 124 N/L eine deutliche Abnahme der Risse ab 120 bar zu verzeichnen und bei 200 bar können Blaseneinschlüsse festgestellt werden. Rein optisch ist zwischen 180 bar und 45°C zu 120 bar und 60°C kein Unterschied zu erkennen. Ansonsten kann bei der Druckerhöhung auch eine höhere Eindringtiefe gemessen werden.

Ergebnisse zum Temperaturbereich 70°C

Die Ergebnisse der Färbung im Temperaturbereich 70°C fallen für die verschiedenen Kunststoffe unterschiedlich aus. Beim MABS ist zwar rein optisch eine deutliche Färbung erkennbar, aber auch eine Zunahme der Blasenbildung bis hin zur Schäumung durch die Temperatur und Druckzunahme. Daher wird die Eindringtiefe nur noch bei 120 bar gemessen, vgl. Abbildung 24a. In den anderen Druckbereichen wird das Material mit entsprechender Volumenzunahme geschäumt . Aus diesem Grund wird auf einen Vergleich der Eindringtiefen verzichtet. Die mikroskopische Aufnahme bei 120 bar und 70°C zeigt die Messung der Eindringtiefe, die im Vergleich zu 45°C höher ist und lässt deutlich die Blasenbildung im Polymer erkennen. Außerdem wird in der Abbildung 23 ersichtlich, dass keine exakte Farbstoffdiffusionsgrenze ermittelt werden kann.

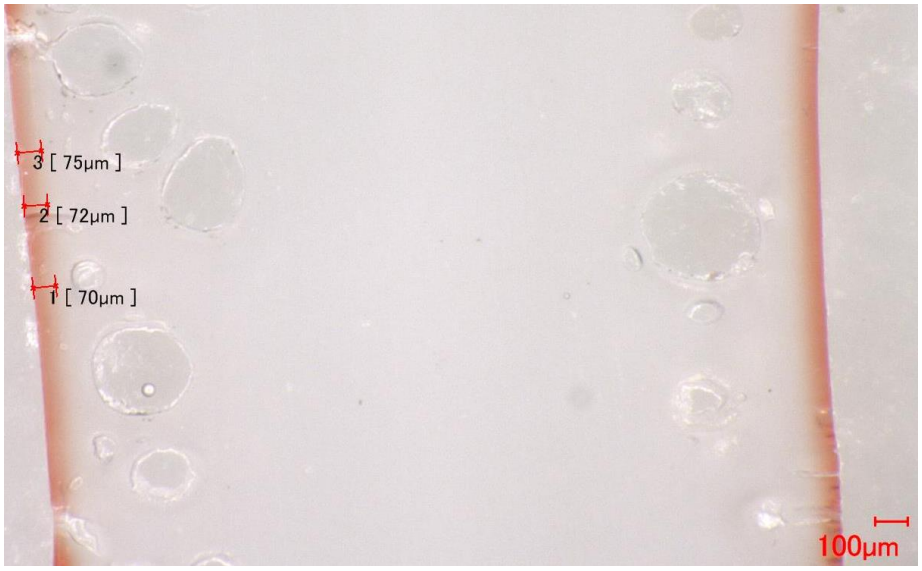


Abbildung 23: Eindringtiefe MABS bei 120 bar und 70°C (LM)

Der Kunststoff HDPE zeigt bei 70°C ein intensiveres Färbeergebnis als bei 45°C. In den untersuchten Druckbereichen tritt jeweils eine leichte Zunahme der Färbung auf, welches sich auch bei den Ergebnissen der Eindringtiefenbestimmung bestätigt. Hierbei liegt bei HDPE bei 200 bar noch keine komplette Durchfärbung der Probe vor und die Färbung wirkt weiterhin orange.

Die Ergebnisse der Eindringmessungen der drei LDPE-Typen ergibt wie zuvor eine komplette Durchfärbung der Proben. Dagegen wird rein visuell betrachtet bei 70°C und Druckzunahme aus der orangen eine orange-rote Färbung, was für eine höhere Farbstoffaufnahme spricht. Dabei weisen alle drei Kunststoffe im Druckbereich 120 bar zwar eine intensive aber auch fleckige Färbung auf. Der Grund hierfür kann an dem Löslichkeitsverhalten des Farbstoffes liegen, der teilweise noch in Pulverform vorliegt und sich durch das Rühren auf den Kunststoffproben ablegt. Dafür spricht, dass im Bereich von 160 bar meist keine fleckigen Färbungen mehr zu sehen sind. Bei 200 bar kann visuell die intensivste Färbung festgestellt werden. Es zeigt sich, dass schon eine leichte Erhöhung der Entspannungsgeschwindigkeit zur Blasenbildung führt. Der LDPE 1800S tendiert dabei am meisten zum Aufschäumen, dann LDPE 1965T und nur ganz leicht LDPE MV10 bei einer Entspannungszeit von 20 min für die Druckdifferenz von 25 auf 0 bar. Die Blasen sind nicht oberflächig, sondern im inneren der Proben und haben kein bevorzugtes Auftreten am Rand, wie beispielsweise beim MABS. Laut Angaben des Herstellers haben alle drei Typen keine zusätzlichen Additive. Die unterschiedliche Schäumung kann daher beispielweise durch Unterschiede im Spritzgießen entstehen, wobei sich der amorphe und kristalline Teil unterschiedlich in der Formplatte absetzten.

Bei den drei PP-Typen kann beim weißlichen PP EP547 durch die Druckerhöhung bei 70°C eine optisch intensivere Färbung verzeichnet werden genauso wie beim PP RP310M. Hingegen scheint die Druckerhöhung keinen weiteren Einfluss mehr auf den PP RP220M zu haben. Die Auswertung unter dem Mikroskop bestätigt diese Ergebnisse, jedoch wird auch beim PP RP220M eine leichten Erhöhung der Eindringtiefen gemessen. Des Weiteren zeigen sich unterschiedliche Eindringtiefen der einzelnen PP-Typen wie zuvor bei 45°C. So hat PP RP310M eine etwas höhere Eindringtiefe als PP EP547 und PP RP220M höher als PP RP310M.

Im Temperaturbereich 70°C und 120 bar verformen sich die beiden PS Kunststoffe und weisen Schwellungen am Rand auf. Auch ist der PS 124 N geschäumt. Daher werden hier keine weiteren Untersuchungen angefertigt.

Die zwei PC-Kunststoffe zeigen sowohl durch die Temperaturzunahme von 25°C als auch bei den einzelnen Druckzunahmen eine deutlichere Einfärbung der Proben, welches sich durch die Zunahme der Eindringtiefe bestätigt. Auch kann wieder bei PC 19UR eine höhere Eindringtiefe verzeichnet werden als bei PC 201 10. Die einzige Problematik besteht aus den zuvor beschreibenden Gründen auch hier wieder in fleckigen Färbeergebnissen bei 120 bar und 70°C.

Die zwei PA-Typen verzeichnen erstmals bei 70°C eine ganz leichte rosa Färbung, wobei rein optisch keine unterschiedliche Färbung bei Druckzunahme erkennbar wird. Der PA 6AV weist eine etwas bessere Farbstoffaufnahme auf. Bei der mikroskopischen Untersuchung kann diesbezüglich keine Imprägnierung der Kunststoffe ermittelt werden. Aufgrund nicht zufriedenstellender Färbeergebnisse wird für die Polymertypen noch eine Versuchsreihe bei 100°C gefahren. Jedoch wird hier der Druck auf konstant 200 bar gehalten und die Einwirkzeit um 15 min erhöht, siehe unten.

Die Massenergebnisse im Bereich 70°C zeigen, dass MABS auch weiterhin an CO_2 und Farbstoffgehalt zunimmt und im Vergleich zu 45°C höher liegt, welches mit der einen Eindringtiefenmessungen übereinstimmt, vgl. Abbildung 24.

Tendenziell zeigt sich für die einzelnen betrachteten Kunststoffe eine Zunahme der Gewichtserhöhung mit der Eindringtiefe. So nimmt der CO_2 und Farbstoffgehalt bei PA 6AV zu und zeigt erstmalig eine Einfärbung, vgl. Abbildung 24. Das gilt aber nicht für die Gesamtheit der betrachteten Kunststoffe. So kann es sein, dass ein Material mehr CO_2 und Farbstoff aufnimmt, aber nicht unbedingt eine hohe Eindringtiefe haben muss. Dies zeigt sich im Vergleich von MABS zum PP RP220 oder beim PC 19UR zum PP RP220M.

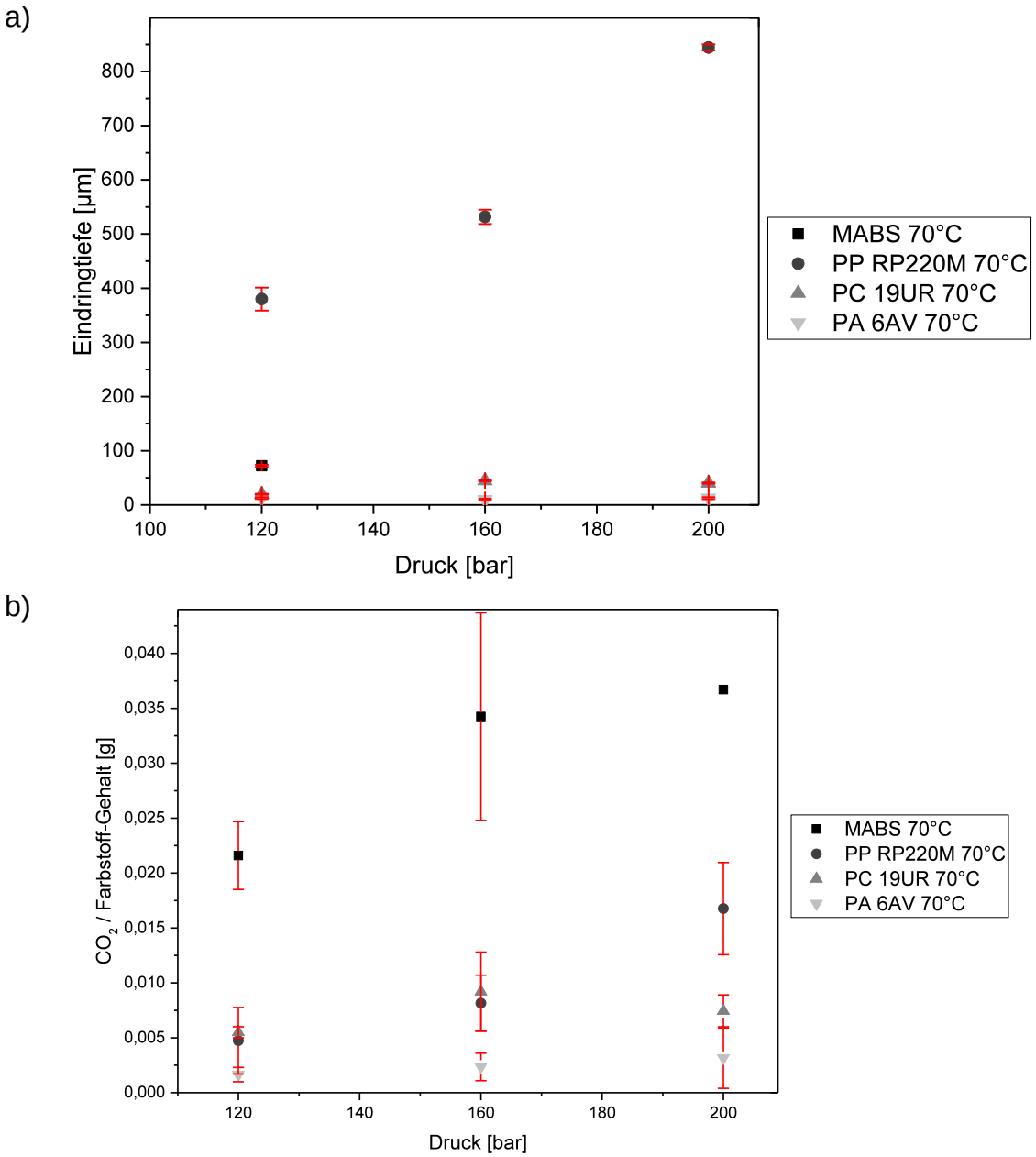


Abbildung 24: a) Eindringtiefe, b) Massenbestimmung bei 70°C

Ergebnisse zum Temperaturbereich 100°C

Die zwei PA-Typen werden speziell bei 100°C und 200 bar untersucht, da sie zuvor nur eine sehr geringe Färbung aufwiesen. Auch ist hier die Einwirkzeit erhöht, um bessere Färbeergebnisse zu erhalten. Die Färbeergebnisse der beiden PA-Typen zeigen eine starke dunkelrosa Färbung bei 15 min Einwirkzeit, die sich bei 30 min Einwirkzeit noch intensiviert. Allerdings sind die Proben der beiden PA-Typen hinsichtlich der Färbung bei den Einwirkzeiten 30 min und 45min optisch gleich.

Außerdem sind auf den Aufnahmen die Abdrücke der Zugprüfkörper zu sehen, vgl. Abbildung 25.

Abbildung 25: PA 6AV bei 30 min Einwirkzeit

Generell ist die Färbung bei PA 6AV immer etwas stärker als bei PA 66 SN. Dies bestätigen auch die Eindringtiefenmessungen der zwei PA-Typen und es kann eine degressive Zunahme der Eindringtiefe bei Einwirkzeiterhöhung festgestellt werden, vgl. Abbildung 26.

Die Massenzunahme zeigt eine große Abweichung bei der Einwirkzeit 15 min und weicht von den Ergebnissen der Eindringtiefe ab. Bei der Massenmessung 30 min ist ebenfalls die absolute Standardabweichung sehr hoch. Um die Ergebnisse besser auswerten zu können, würde eine Überprüfung der Massenzunahme sinnvoll sein. Der Vergleich zu den Messwerten von PA 6AV bei 70°C zeigt in beiden Messverfahren eine Zunahme, vgl. Abbildung 24 und Abbildung 26.

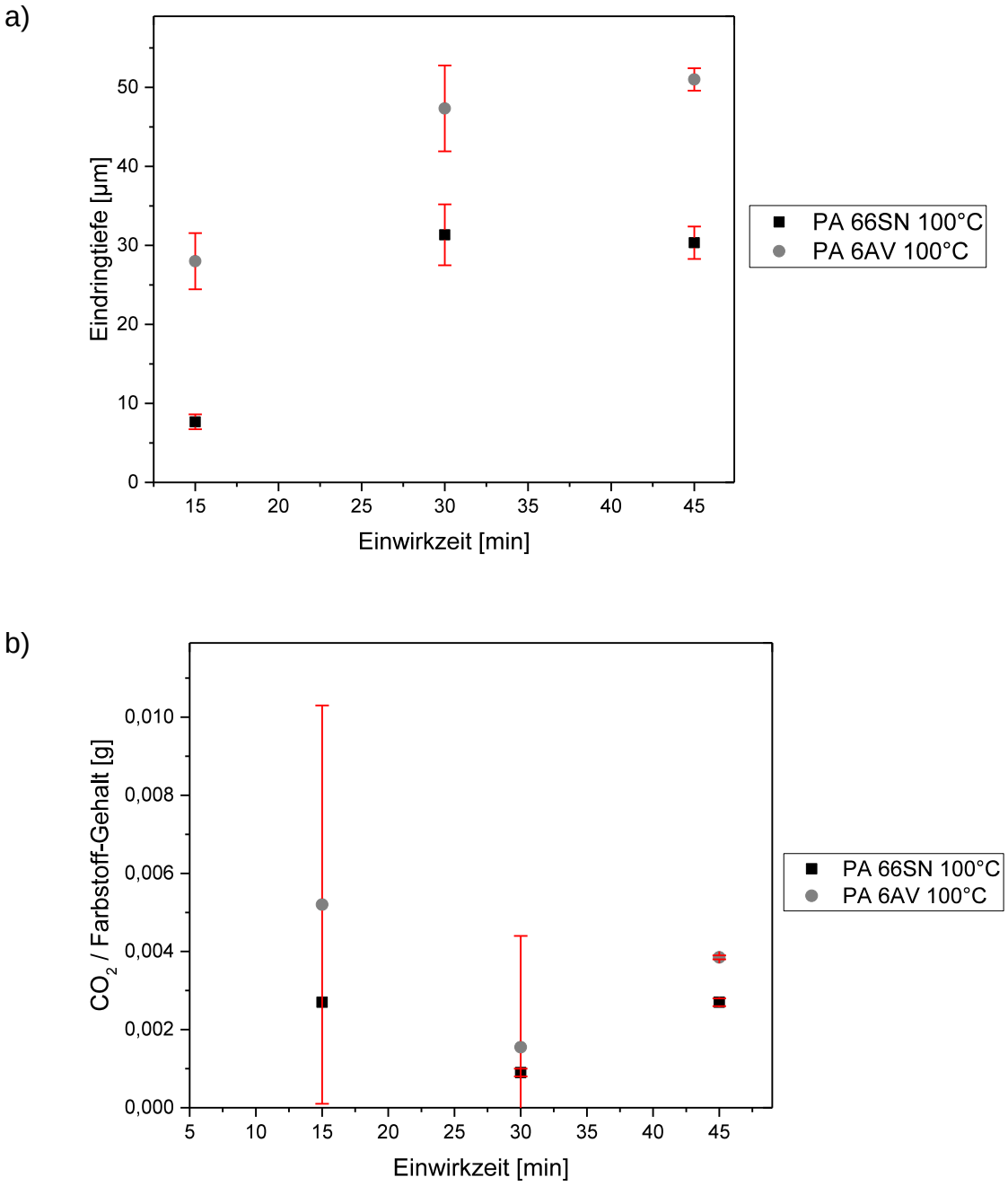


Abbildung 26: a) Eindringtiefe, b) Massenbestimmung 100°C

Ergebnisse zu SEBS

Der Kunststoff SEBS nimmt den Farbstoff zwar gut auf, schäumt aber schon bei geringen Versuchsparametern. Daher wird hier eine Versuchsreihe bei 20°C mit folgenden Entspannungsparametern durchgeführt.

Tabelle 14: Entspannungsgeschwindigkeit von SEBS bei 20°C

Druckbereich [bar]	Entspannungsgeschwindigkeit [bar/h]	Zeit [h]
80-0	40	2
80-0	20	4
80-0	7	12

Hierbei wird über zwei neu installiertes Ventile (V4 und V5) entspannt, welches den Druck kontinuierlich und langsam ablassen soll. Die Untersuchung zeigt jedoch, dass die Druckabnahme unter Verwendung dieser Ventile nicht kontinuierlich erfolgt. Bei 20 bar kommt es zu einer erhöhten Druckabnahme. Daher wird im nächsten Temperaturbereich von 30°C wieder mit den Auslassventilen V2 und V3 entspannt.

Die Auswertung der Versuche ergibt, dass der Kunststoff Blaseneinschlüsse bzw. eine Schäumung aufzeigt, vgl. Abbildung 27. Die Aufschäumung der Probe erstreckt sich jedoch über die Dauer von mehreren Tagen und betrifft meist nicht die ganze Fläche sondern nur einzelne Stellen. Die Blaseneinschlüsse sind jedoch weiterhin zu sehen. Die mikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass die Blasenbildung nur im Bereich der Färbung zu sehen ist, was auf eine unvollständige Durchdringung von CO_2 im Kunststoff hinweist.

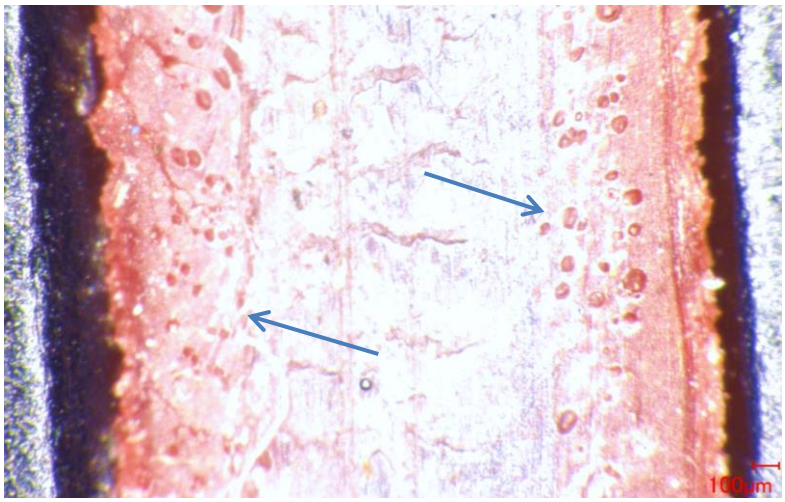


Abbildung 27: SEBS bei 80 bar und 20°C (LM)

Tabelle 15: Entspannungsgeschwindigkeit von SEBS bei 30°C

Druckbereich [bar]	Entspannungsgeschwindigkeit [bar/min]	Zeit [min]
70-0	1,5	45
80-0	1,3	60
100-0	1,6	60

Die Versuche zeigen, dass optisch durch das Saphirfenster kein Aufschäumen festgestellt werden kann. Bei Entnahme der Proben aus der Hochdrucksichtzelle fängt der Kunststoff in kürzester Zeit an, leicht aufzuschäumen. Diese äüßert sich durch eine Zunahme an weißen Stellen. Wird der Versuch bei 80 bar und der Entspannungsgeschwindigkeit 1,3 [bar/min] wiederholt, die Probe jedoch nicht nach Versuchsende, sondern einen Tag später aus der Sichtzelle genommen dann schäumen weniger Stellen weiß. Auch nach einer Wartezeit von 72 h kann eine Schäumung nicht ganz vermieden werden, jedoch folgt das beste Ergebnis, welches in Abbildung 28 zu sehen. Hier ist links und rechts am Rand noch eine leichte Veränderung des Kunststoffes zu sehen.

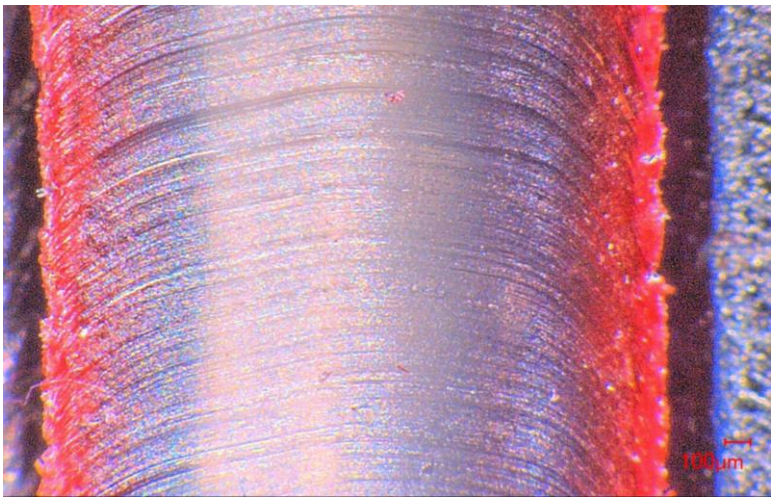


Abbildung 28: SEBS bei 80 bar und 80 20°C (LM)

Ergebnisse der Masseänderung

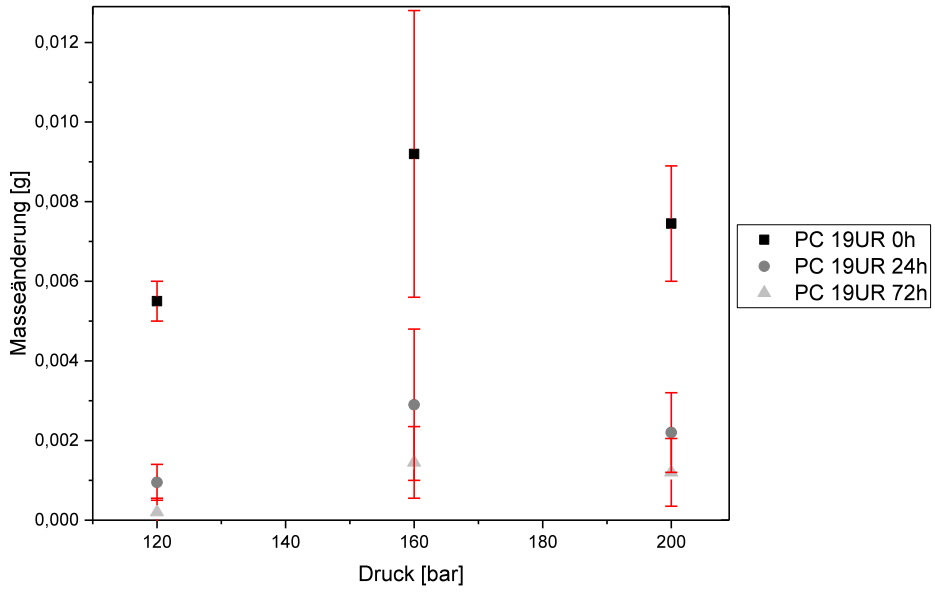
In der Arbeit von Shabestari wird die Massezunahme von Poylcarbonat bei 230 bar und 120°C untersucht. [Sha11] Sie trocknet die Proben (0,2x19×19mm³) nach Versuchsende für zwei Stunden im Trockenschrank und legt sie zum Abkühlen in

den Exsikkator. Hierbei untersucht sie die Massenzunahme als Funktion der Einwirkzeit. Die hier untersuchten Proben werden nicht getrocknet, da es durch die Trocknung im Trockenschrank zu Extraktion von Substanzen kommen kann. Sie werden nur in einem Exsikkator aufbewahrt der eine Feuchtigkeitszunahme vermeiden soll und nach Versuchende, nach 24 Stunden und 72 Stunden gewogen.

Die Messwerte zeigen, dass die meisten Proben beim Versuchenende an Masse zugenommen haben, aber danach einen Masseverlust erleiden. Wahrscheinlich diffundiert der Restgehalt an CO2 aus. In den Messungen nach 24 h und 72 h kann eine leichte bis keine Abnahmen verzeichnet werden, vgl. Abbildung 27. Nach 72 h liegen keine Messwerte vor, so dass auch nicht gesagt werden kann, was danach weiter passiert. Ab 70°C und nach 72 h Exsikkatorzeit resultieren tendenziell positive Massenänderungen, vgl. Abbildung 27a. Unterhalb 70°C und nach 72 h Exsikkatorzeit liegen die Masseänderungen von PC nahe Null und im Bereich der Messgenauigkeit der Waage. Beim HDPE sind beispielweise die Werte nahe Null, was an der geringen Eindiffusionsmenge liegen kann, vgl. Abbildung 29.

Generell ist es schwierig, Masseänderung bei 72 h auszuwerten, da die Waage nur bis zur dritten Dezimalstelle geeicht ist, die Masseänderungen aber bei der vierten Dezimalstelle erfolgen. Daher ist es fraglich, ob es sich hier um CO_2 Restgehalt handelt oder um den Farbstoff. Im Vergleich zu der Arbeit von Shabestari können nicht so große Masseänderungen festgestellt werden, wass an der höheren Temperatur und dem Druck liegen könnte. Diese haben einen Einfluss auf die Eindringtiefe und auf die Massenänderung. Eine Stagnation der Masseänderung bei 24 h kann aus vorherigen Arbeiten nicht bestätigt werden. Ebenfalls ist unklar, ob bei den Messungen nach 72 h noch ein Masseverlust auftreten würde.

a) PC 19 UR



b) HDPE

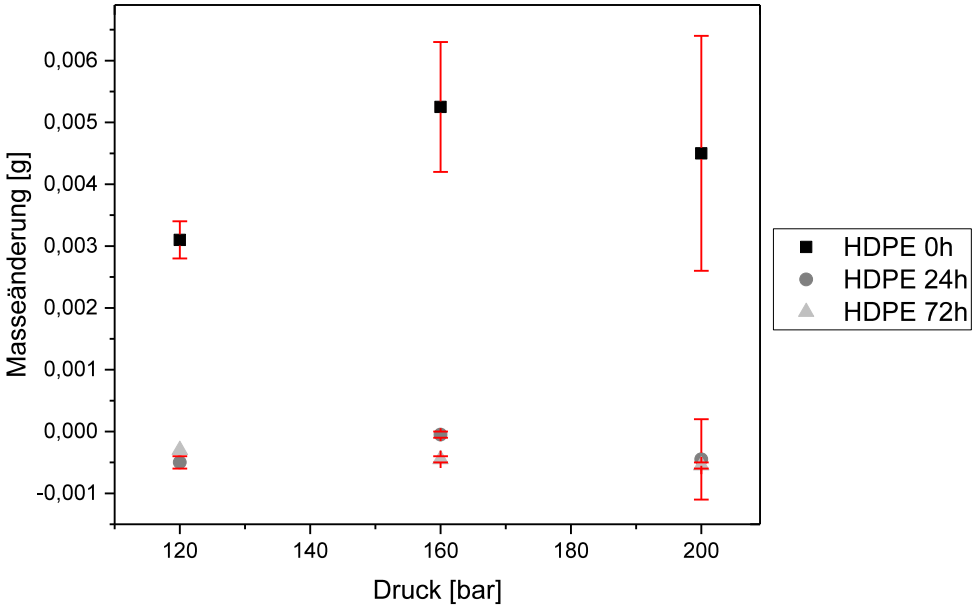


Abbildung 29: Masseänderung bei 70°C gegenüber dem Ausgangszustand

Ergebniszusammenfassung

Die oben beschriebenen Färbeergebnisse werden in der Tabelle 16 bezüglich der Polymerimprägnierung zusammengefasst, um eine bessere Übersicht zu erhalten. Hierbei enthält die Tabelle 16 die erreichten Färbungen, ab wann sie Färbung aufweisen und ob die Polymere imprägnierbar sind. Generell kann auch bei nicht Durchfärbung ein optisches Durchfärbungsergebnis bei den meisten Kunststoffen

erzielt werden. Die Veränderungen von Druck, Temperatur und Einwirkzeit weisen unterschiedliche Einflüsse auf die Polymertypen auf, jedoch führt eine Erhöhung dieser Parameter tendenziell zu einer besseren Färbung.

Tabelle 16: Färbeverhalten

Polymer	Färbung	Färbung ab		Imprägnierung mit Farbstoff
		T [°C]	P [bar]	
MABS	Rot	20	60	ja, aber danach Ethanol unverträglich
HDPE	Orange	45	100	ja
LDPE 1965T	Orange	45	100	ja
LDPE MV10	Orange	45	100	ja
LDPE 1800S	Orange	45	100	ja
PA 6AV	Dunkelrosa	70	120	ja
PA 66SN	Dunkelrosa	100	200	ja
PC 201-10	Rot	45	100	Möglich, aber Reinigung erst bei Raumtemperatur
PC 19UR	Rot	45	100	ja
PP RP220M	Orange	45	100	ja
PP RP310M	Orange	45	100	ja
PP EP548	Rot	45	100	ja
PS 124N/L	Rot	45	100	Momentan nicht ohne Rissbildung möglich
PS 454N	Rot	45	100	ja
TPU C78A	Rot	20	60	ja
SEBS	Rot	20	80	Momentan nicht möglich, Aufschäumen des Kunststoffes

6.5 Porositätsbestimmung der Polymere

Im folgenden Kapitel werden Hochdruckversuche zur Porositätsbestimmung von 2 Polymeren (LDPE 1965T und TPU C78A) beschrieben. Die thermodynamischen Randbedingungen für die Versuche (Druck, Zeit und Temperatur) werden anhand der

Imprägnierungsversuche festgelegt. Der Versuchsablauf ist ähnlich wie beim Imprägnieren, nur ist die Entspannungsgeschwindigkeit deutlich höher und die Schmelztemperatur sollte nicht überschritten werden, vgl. Anhang A – 2.

6.5.1 Versuchsdurchführung

Für die Porositätsversuche werden die Proben wie zuvor hergestellt und einen Tag vorher im Exsikkator gelagert, vgl. Kapitel 6.1. Die Proben werden in die Hochdrucksichtzelle gelegt, die Zelle verschlossen und drucklos erhitzt. Im Anschluss wird der Druck über das Einlassventil V1 eingestellt. Nach der Einwirkzeit von 15 min, werden der Druck über die Auslassventile V2, V3, V4 und V5 nach vorgegebener Druckabbaukinetik entspannt. Anschließend werden sie im Exsikkator aufbewahrt, um sie zum späteren Zeitpunkt unter dem Auflichtmikroskop (LM) und dem Rasterelektronenmikroskop (REM) zu betrachten.

Der Druckabbau bei den Temperaturen 60°C, 75°C und 90°C, erfolgt nach der Tabelle 17.

Tabelle 17: Entspannungsgeschwindigkeit für die Porositätsbestimmung

Druckbereich [bar]	Entspannungsgeschwindigkeit [bar/s]	Zeit [s]
100-0	1,7	60
100-0	3,3	30
100-0	10	10
150-0	2,5	60
150-0	5	30
150-0	15	10
200-0	3,3	60
200-0	6,6	30
200-0	20	10

Die Aufnahmen zur Porositätbestimmung werden mit dem Auflichtmikroskop (LM) mit einer 100-fachen Vergrößerung hergestellt. Speziell für die Untersuchung am Rasterelektronenmikroskop (REM) werden die präparierten Proben mittels leitfähiger doppelseitiger Klebestreifen auf Probeträger befestigt. Um eine Elektronenleitfähigkeit der Proben sicherzustellen, werden die befestigten Proben

mit Gold unter Vakuum besputtert (bestäubt). Hierbei werden die Proben in unterschiedlichen Größeneinstellungen betrachtet, um einen gesamten Eindruck der Porenbildung im Kunststoff zu bekommen. Die Aufnahmen werden bei 15-, 150- und 300-fachen Vergrößerung und die Porengrößen im mittleren Bereich bei 300-facher Vergrößerung bestimmt.

6.5.2 Ergebnisse der Porositätsbestimmung

Im Ergebnisteil werden die Porositätsergebnisse optisch und mikroskopisch ausgewertet und mit der Massenzunahme nach Versuchende verglichen. Dabei werden die rein optischen mit den mikroskopischen Aufnahmen verglichen und die Porengröße bestimmt. Hier werden nur vereinzelt Aufnahmen gezeigt, die restlichen optischen und mikroskopischen Aufnahmen der zwei Kunststoffproben befinden sich im Anhang A - 8 bis A - 10.

Ergebnisse zum Temperaturbereich 60°C

Die Ergebnisse der Porositätsbestimmung im Temperaturbereich 60°C fallen für die zwei Kunststoffe unterschiedlich aus. Der Kunststoff LDPE 1965T lässt im Druckbereich 100 bar schon vereinzelt Blasen erkennen und weist mit Zunahme des Druckes eine Zunahme der Blasenbildung auf. Das Verkürzen der Entspannungszeit vermehrt die Blasenbildung, wobei sich die Blasengröße optisch nicht verändert.

Der Kunststoff TPU C78A zeigt bei der ersten Druckreihe keine Blasenbildung bzw. Schäumung. Erst ab 150 bar ist bei TPU C78A eine sehr kleine und von den Entspannungszeiten unabhängige Blasenbildung zu verzeichnen, die bis 200 bar zunimmt. Die Blasenbildung tritt nur im Randbereich auf mit deutlich weniger und kleineren Blasen als beim LDPE 1965T.

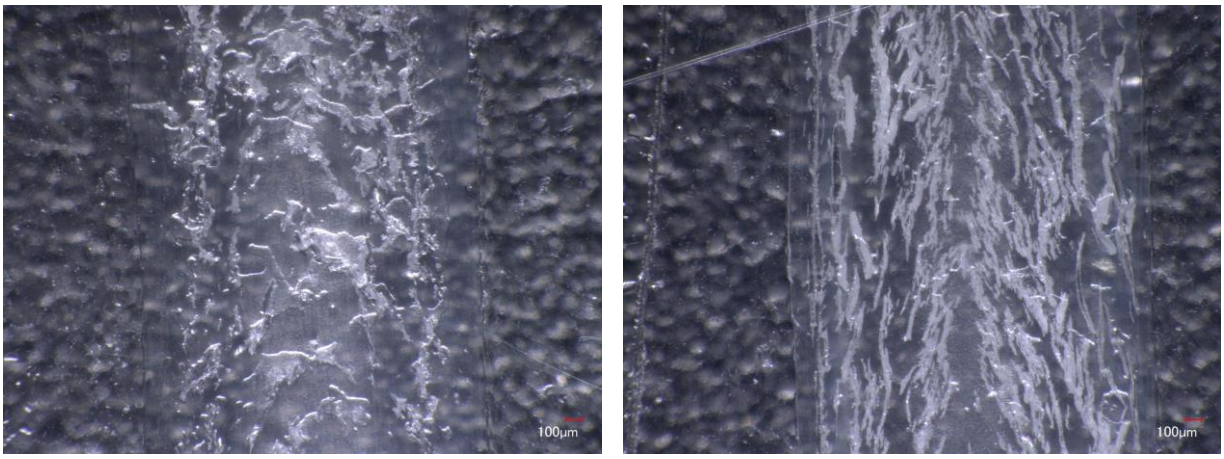
Auf eine mikroskopische Untersuchung wird bei diesem Temperaturbereich verzichtet, da die Blasenbildung noch zu gering ist.

Ergebnisse zum Temperaturbereich 75°C

Die Erhöhung der Temperatur auf 75°C lässt die Blasenbildung bei LDPE 1965T deutlich ansteigen. Wie bei 60°C verstärkt die Zunahme des Druckes die Blasenbildung, wobei die Proben optisch keinen Unterschied zwischen 150 bar und 200 bar aufweisen. Im Druckbereich 100 bar ist tendenziell wieder eine Zunahme der

Blasenbildung bei Abnahme der Entspannungsgeschwindigkeit zu betrachten. Ab 150 bar tendieren die LDPE 1965T Proben zu vereinzelten großen Blasenbildungen, vgl. Abbildung 31a.

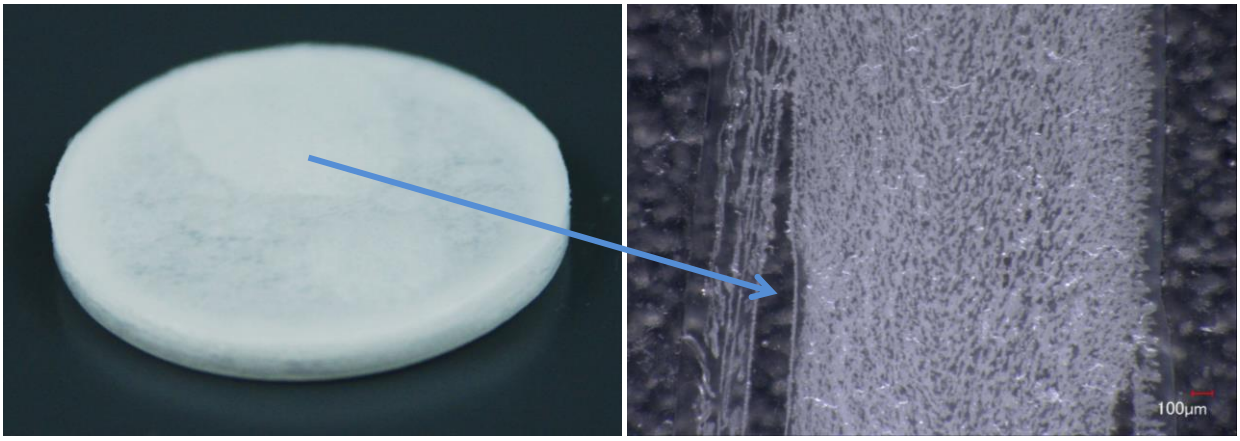
Die mikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass hier keine übliche Blasenbildung vorliegt, dafür fehlt die homogene Blasenform beim Druck von 100 bar. Der Kunststoff zeigt eher eine feine Rissbildung, vgl. Abbildung 30.



a) 100 bar **b) 200 bar**

Abbildung 30: Porosität von LDPE 1965T bei 75°C und 60s (LM)

Die mikroskopischen Aufnahmen ab 150 bar zeigen eine Zunahme der weißen Bereiche, die sich aus der durch das Herabsetzen der Entspannungskinetik feiner werdende Strukturierung erklärt, vgl. Anhang A – 9. Auch ist eine Zunahme der Blasenbildung bei der Abnahme der Entspannungskinetik zu erkennen. Bei der Entspannungszeit von 10s ist deutlich ein Riss im Polymer sichtbar, vgl. Abbildung 31b. Dieser Riss, entspricht in der Kamera-Aufnahme (Abbildung 31a) einer großen Blase und wird erst durch die dünne Schnitttechnik unter dem LM zum Riss.



a) Kamera-Aufnahme **b) LM-Aufnahme**

Abbildung 31: LDPE 1965Tbei 150 bar, 75°C und 10 s

Bei 200 bar nimmt die feine weiße Struktur zu, jedoch nicht so deutlich wie bei 150 bar. Die Rissbildung bzw. große Blasenbildung nimmt bei Verringerung der Entspannungszeit zu. Die Vermutung liegt nahe, dass der Kunststoff durch die hohen Drücke während der Entspannung zerreißt, aber keine feinen Poren gebildet werden. Hierbei hat die Entspannungskinetik einen deutlichen Einfluss auf die Größe der Rissbildung.

Der TPU C78A zeigt eine deutliche Zunahme an Porenbildung im Temperaturbereich 75°C und bei der Erhöhung des Druckes. Eine Reduzierung der Entspannungszeit führt im Druckbereich 150 bar zur verstärkten Blasenbildung. Das tritt im Bereich 200 bar nicht auf, da die Kunststoffproben geschäumt vorliegen und eine deutliche Volumenzunahme stattgefunden hat. Allerdings kann eine Reduzierung über mehrere Tage beobachtet werden.

Die mikroskopische Untersuchung bestätigt, dass es sich im Druckbereich 100 bar um Blasenbildung handelt. Unterschiede in den Entspannungszeiten können nicht festgestellt werden. Ab 150 bar ist unter dem LM deutlich am Rand eine Porenbildung zusehen, die sich bei Verringerung der Entspannungszeit zur Mitte hin vergrößert. Im letzten Druckbereich 200 bar kann unter dem LM die Porengröße nicht mehr bestimmt werden, da diese zu klein ist, vgl. Abbildung 32. Jedoch zeigen Aufnahmen, dass die Porengröße mit Verringerung der Entspannungszeit abnimmt. Die Porenverkleinerung und Vermehrung führt zu einer Trübung. Um die Porengröße zu bestimmen, müssen die Kunststoffproben mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) untersucht werden, vgl. Abbildung 32.

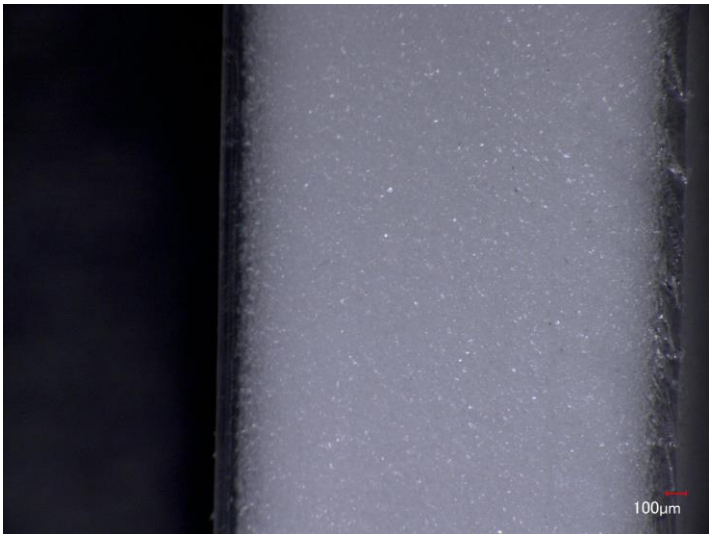
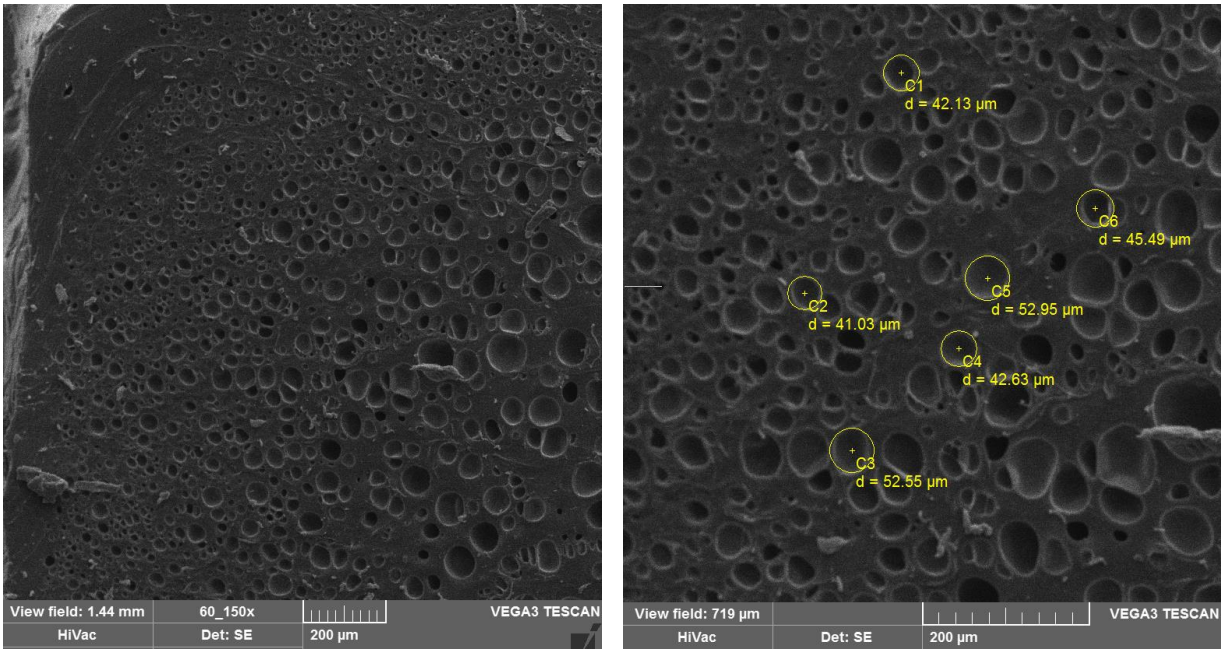


Abbildung 32: Porosität von TPU C78A bei 200 bar und 60 s (LM)

In REM-Aufnahmen bei 15-fachen Vergrößerung für den Druckbereich 200 bar und 60 s Entspannungszeit kann deutlich eine Verminderung der Porengröße im äußeren Bereich festgestellt werden. Ganz am Rand selbst ist, wie zuvor auch, fast keine Porenbildung zu sehen, was sich mit dem LM-Aufnahmen deckt. In der 150-fachen Vergrößerung ist die eben beschriebene Porenbildung am Rand deutlicher zu erkennen, vgl. Abbildung 33a. Für die Porenmessung wird die 300-fache Vergrößerung im mittigen Bereich gewählt, damit die Ergebnisse vergleichbar sind. Hierbei tritt eine Abweichung der Porengrößen, auf die zum einen an dem Schäumungsprozess liegt und zum anderen, wie zuvor auch, an der Position der einzelnen Poren, die nicht immer mittig getroffen werden. Die REM-Aufnahmen zeigen eine Porenverkleinerung bei Abnahme der Entspannungszeit, vgl. Abbildung 35 und Anhang A - 10.



a)150-fache Vergrößerung **b) 300-facheVergrößerung**

Abbildung 33: Porosität von TPU C78A bei 200 bar und 60 s (REM)

Ergebnisse zum Temperaturbereich 90°C

Die optischen Aufnahmen vom LDPE 1965T zeigen keine Veränderung zwischen 100 und 150 bar. Beide weisen überall kleine Poren und vermehrt größere Blasen auf. Ab dem Druckbereich 150 bar kann eine Verformung festgestellt werden. Im Druckbereich 200 bar sind eine deutlich kleinere Porenbildung und bis zur Entspannungszeit von 10s keine vereinzelten großen Blasen zu verzeichnen. Bei 10s zeigt sich eine große Blase, die in der Nähe des Randes geplatzt ist.

Die LM-Aufnahmen des Kunststoffs LDPE 1965T zeigen im Druckbereich 100 bar eine große Rissbildung, die mit abnehmender Entspannungszeit zunimmt. Ab 10 s Entspannungszeit sind am Rand Blasen zu erkennen. Im Druckbereich 150 bar nehmen die weißen feinen Rissbereiche zu und zeigen eine Blasenbildung ab 30 s Entspannungszeit. Bei der Entspannungszeit von 10 s ist deutlich ein Riss bzw. Hohlraum zu erkennen. Ab 200 bar treten viele homogen verteilte geschlossene Poren auf, vgl. Abbildung 34. Es ist auch deutlich zu erkennen, dass die Porengröße bei niedriger Entspannungszeit abnimmt und die Schäumung bis zum Kunststoffrand geht, vgl. Abbildung 34 und Anhang A - 9. Die Porengrößen schwanken teilweise sehr stark. Das liegt unter anderem an der Präparation, da die Poren nicht immer mittig getroffen werden. Die Entspannungszeit 10s im Druckbereich 200 bar führt

dazu, dass der Kunststoff platzt, welches sich durch die Rissbildung in der mikroskopische Aufnahme wiederspiegelt, vgl. Abbildung 34.

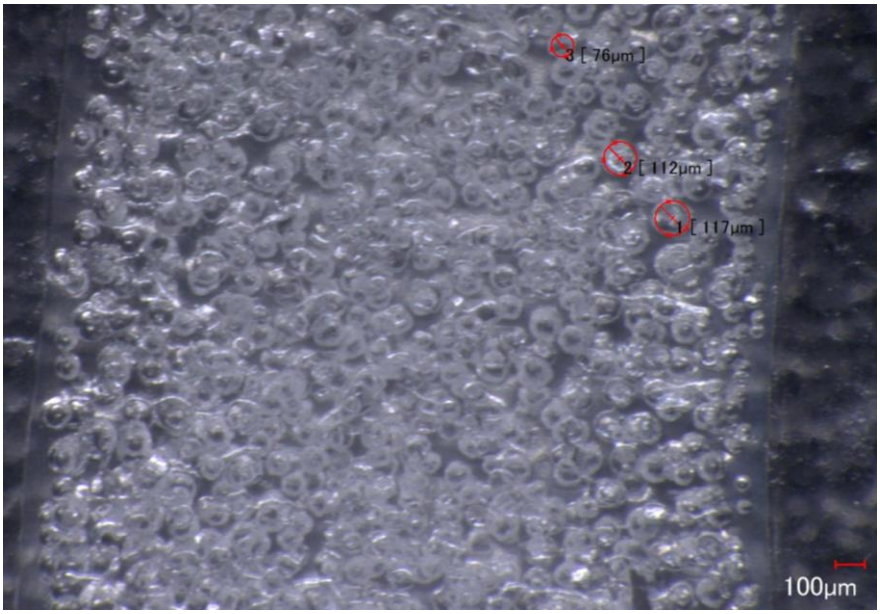


Abbildung 34: LDPE 1965T bei 90°C, 200 bar und 60 s (LM)

Die optischen Aufnahmen des Kunststoffs TPU C78A zeigen, wie zuvor auch, bei Erhöhung der Temperatur und des Druckes eine Zunahme der Blasenbildung, wobei die Probe bei 100 bar und 30 s Entspannungszeit deutlich mehr geschäumt war als bei 60 s. Dies könnte unter anderem an Abweichungen in der Herstellung des Kunststoffes liegen oder an Abweichungen der Versuchsparameter. Ab dem Druckbereich kann auch wieder eine Volumenzunahme verzeichnet werden, die größer als zuvor bei 75°C ausfällt. Die LM-Aufnahmen bestätiten die Ergebnisse und weisen ab 150 bar vermehrt eine weiße Trübung durch Zunahme der Porenbildung auf. Daher wird die Porengröße ab 150 bar mit dem REM bestimmt. Die Porenbildung nimmt mit der Entspannungszeit zu, jedoch geringer als zuvor bei 200 bar und 75°C, vgl. Abbildung 35. Die Abbildung 35 zeigt außerdem, dass die Temperaturerhöhung tendenziell zu einer effektiveren Verkleinerung der Poren führt, als eine Druckerhöhung von 50 bar oder Verringerung der Entspannungszeit. Dafür kann durch die zwei Parameter die Porenanzahl tendenziell mehr erhöht werden.

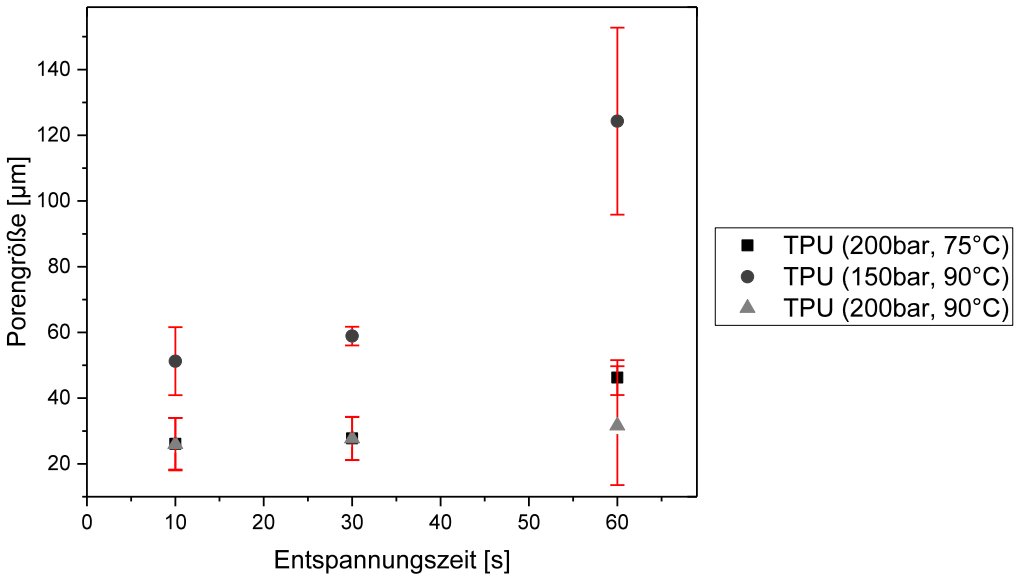


Abbildung 35: Porengröße von TPU C78A

Der Vergleich der beiden Kunststoffproben ergibt, bei 75°C und 200 bar für TPU C78A eine kleinere Porenbildung als für LDPE 1965T, vgl. Tabelle 18. Bei beiden kann eine Abnahme der Porengröße durch Entspannungszeit, Druck und Temperatur festgestellt werden. Der LDPE 1986T hat in vielen Bereichen vereinzelte große Blasenbildungen, die beim anderen Polymer nicht auftritt und weist eine geringere Volumenzunahme auf. Die Porenbildung beim TPU C78A bei 200 bar, 90°C und 60 s geht nicht bis zum Rand.

Tabelle 18: Porengröße der zwei Polymere bei 200 bar und 90°C

Entspann-ungszeit	TPU C78A		LDPE 1965T	
t_{ex} [s]	$\bar{x}_{Po}$ [µm]	$\sigma_{\bar{x}_{Po}}$ [µm]	$\bar{x}_{Po}$ [µm]	$\sigma_{\bar{x}_{Po}}$ [µm]
60	31,64	18,10	101,67	18,26
30	27,71	6,56	62,00	7,35
10	25,99	7,98	58,67	0,94

7 Diskussion

In diesem Abschnitt werden die oben beschriebenen Versuchsergebnisse zur Löslichkeit, Färbung und Porosität diskutiert. Hierbei sind die Löslichkeit und die Färbung in einem Kapitel zusammen gefasst.

7.1 Diskussion der Färbeergebnisse

Löslichkeit

Das Löslichkeitsverhalten vom Farbstoff in CO_2 ist ähnlich dem Löslichkeitsverhalten von CO_2 im Polymer aufgrund der Dichteveränderung des CO_2s. Bei beiden hat eine höhere Temperatur ein schlechteres Löslichkeitsverhalten zur Folge. Hingegen verbessert sich das Löslichkeitsverhalten bei Druckzunahme. Das Löslichkeitsverhalten ist aber nicht allein entscheidend für den Stofftransport, viele Einflussfaktoren wie Polymerschwellung, Kristallinität des Polymers oder Verteilung der kristallinen Bereiche beeinflussen den Stofftransport. So kann nicht alleine über die Löslichkeit eine Aussage hinsichtlich des Stofftransports getroffen werden. Dazu sind umfassendere Untersuchungen nötig. Auch müsste die Löslichkeit von Farbstoff im Polymer untersucht und mit den anderen beiden Löslichkeiten verglichen bzw. im ternären System betrachtet werden.

Eindringtiefe

Die Eindringtiefenmessungen zeigen, dass bei den Kunststoffen sehr unterschiedliche Eindringtiefen erreicht werden, was meist auf den Kristallisationsgrad zurückzuführen ist. Hierbei kann die Herstellung der Proben einen großen Einfluss auf den Kristallisationsgrad haben, da der aufgeschmolzene Kunststoff in den Werkzeugplatten abgekühlt wird. Dadurch kommt es im äußeren Bereich zu einer schnelleren Abkühlung und das begünstigt eine Bildung von amorphen Bereichen. Hingegen findet im Inneren eine langsame Abkühlung statt und begünstigt die Bildung eines kristallinen Bereiches. Der Kristallisationsgrad ist aber nicht alleine für die Eindringtiefe des Farbstoffes entscheidend, auch die Polarität des Farbstoffes zum Polymer ist eine wichtige Eigenschaft. Beispielsweise hat PP einen hohen Kristallinitätsanteil, der bis zu 70 % betragen kann. Dagegen ist PC weitestgehend amorph und müsste daher eine höhere Eindringtiefe aufweisen, vgl. Abbildung 24 und [Sch09]. Dies ist aber nicht der Fall, welches wahrscheinlich am

Farbstoffverhalten zum Kunststoff liegt. Hinsichtlich der Eindringtiefe ist auch unklar, ob bei PC Kunststoff eine Durchfärbung mit dem Verfahren erreicht werden. Das müsste anhand von weiteren Untersuchungen noch analysiert werden. Generell wirken die imprägnierten Proben ab einer bestimmten Parametereinstellung wie durchgefärbt, obwohl zum Teil keine Durchfärbung gemessen werden kann. Die Parameter Druck, Temperatur und Einwirkzeit wirken sich tendenziell bei einer Zunahme positiv auf die Farbeintensität aus.

Massenänderung

Es können unmittelbar nach Versuchsende Massenzuwächse festgestellt werden, die sich durch Variation der Prozessparameter verändern und die mit den Eindringtiefen-Messungen zum größten Teil korrelieren. Allerdings wird danach über einen bestimmten Zeitraum Massenverlust verzeichnet, wobei es sich höchstwahrscheinlich um den Rest CO_2-Gehalt handelt. Hier muss nochmals auf die großen Abweichungen hingewiesen werden, die durch die Ungenauigkeit der Waage und durch den Wiegeablauf zu Stande kommen.

Probeneinfluss

Bei der Imprägnierung mit Farbstoff werden die Proben je nach Polymertyp gleichzeitig imprägniert, um die gleichen Einfluss-Parameter zu haben. Temperatur, Einwirkzeit, Druck und die Entspannungsgeschwindigkeit beeinflussen die Messgenauigkeiten und können zu abweichenden Ergebnissen führen. Nachteilig ist nach Shabestari, dass bei Zunahme der Probenanzahl geringere Eindringtiefe erzielt wird, somit können leichte Farbänderungen auftreten, wenn der Versuch mit einzelnen Proben wiederholt wird. [Sha11] Generell ist aber die Eindringtiefenänderung so gering, dass dieses in Kauf genommen wird und somit Messungenauigkeiten durch die Prozessparameter vernachlässigt werden.

Blasenbildung

Die Blasenbildung findet häufig in den Randbereichen der Proben statt, was unter anderem an der höheren Belastung an den Kanten liegen kann. Ein weiterer Einflussfaktor mag die Herstellungsweise sein, da in den Werkzeugplatten der aufgeschmolzene Kunststoff abgekühlt wird. Dadurch kommt es im äußeren Bereich zu einer schnelleren Abkühlung, was eine Bildung von amorphen Bereichen

begünstigt. Hingegen findet im Inneren eine langsame Abkühlung statt, die die Bildung eines kristallinen Bereiches begünstigt. Die Kunststoffe weisen unterschiedliche Blasenbildungen bei unterschiedlichen Drücken, Temperaturen und Entspannungszeiten auf. So ist es nicht möglich, durch die Wahl einheitlicher Parameter Blasenbildung zu vermeiden und eine gute Imprägnierung zu erhalten.

Schwellung

Bei machen Proben, wie beispielsweise bei den PS-Typen, fiel im Temperaturbereich 60°C und höher eine Randschwellung auf, vgl. Anhang A - 6. Diese könnte an einer höheren Belastung an den Kanten liegen, da an diesen Stellen das CO_2 von beiden Seiten eindringt, vgl. Abbildung 36. Dementsprechend tritt bei der späteren Entspannung eine höhere Belastung auf, die zu einer Verformung führt. Teilweise reicht bei MABS eine Einwirkzeit von 15 min aus, um Randverformungen hervorzurufen. Die Gefahr einer Randschwellung nimmt mit Zunahme von Druck, Temperatur, Einwirkzeit und Entspannungsgeschwindigkeit zu. Der Punkt, der dagegenspricht ist, dass am Rand keine intensivere Färbung der Proben wahrgenommen werden kann. Die Materialeigenschaften am Rand (z.B. Dichte) können sich auch durch die Bohrung oder Stanzung verändert haben und möglicherweise zu einer Schwellung am Probenrand führen. Häufig tendieren die härteren Kunststoffe zu Randschwellungen.

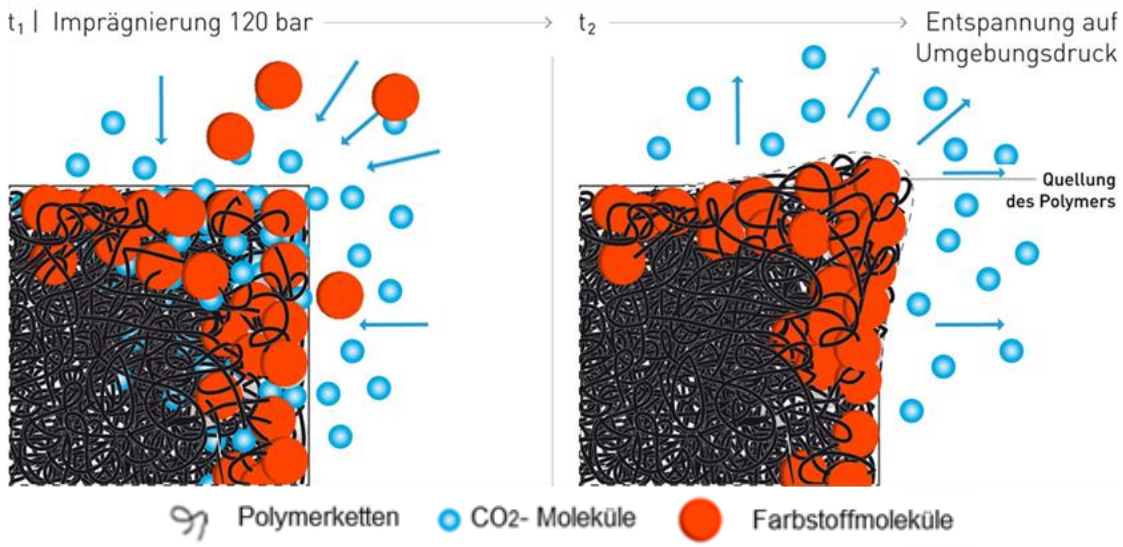


Abbildung 36: Schematische Darstellung der Kantenverformung

Farbwirkung

Zur Färbung von Polymeren sind Farbstoffe geeignet, die sich relativ gut im Medium lösen, wenig Polarität und nicht zu große Moleküle aufweisen. Der verwendete Farbstoff Solvaperm Red PFS besitzt eine geringe Polarität. Die feinen Farbstoffteilchen werden durch die Polarität während des Färbeprozesses zur Oberfläche hingezogen. Durch unterschiedliche Polarität der Polymere differenziert sich ihre Anziehungskraft und beeinflusst so den Stofftransport. Dies kann zur Folge haben, dass unterschiedliche Färbungen auftreten und die Färbungen orange bis rot oder rosa erklären. Eine weitere Theorie besagt, dass nur ein Teil eindiffundiert. Um sicher zu gehen, sollten Untersuchungen z. B. mit einem Spektrometer folgen, um die Farbspektren vergleichen zu können. Generell fällt auf, dass Kunststoffe mit hoher Dichte stärker rot gefärbt sind als solche mit niedriger Dichte. Es ist zu vermuten, dass dies ebenfalls einen Einfluss auf das Färbeergebnis hat.

Imprägnierbarkeit

Die Imprägnierung vom Farbstoff ins Polymer ist bei den meisten teilkristallinen und amorphen Polymeren möglich, ohne optische Veränderungen festzustellen. Nur einige Kunststoffe weisen Risse nach der Versuchsdurchführung auf. Die Vermutung liegt nahe, dass Substanzen extrahiert werden. Dementsprechend wäre es hilfereich, weitere Versuche wie zum Beispiel Zugversuche durchzuführen und zu prüfen ob sich das E-Modul ändert. Dies würde für eine Änderung des Kunststoffes sprechen.

7.2 Diskussion der Porositätsversuche

Mit Hilfe des LM und REM können die Porengrößen der zwei Kunststoff bestimmt werden. Dabei tritt teilweise eine hohe Standardabweichung in der Porengrößenbestimmung auf, die unter anderem durch die Präparation verursacht wird, da die Poren nicht immer mittige getroffen werden. Bei den untersuchen Parametern lagen die Porengrößen im Mikrometer-Bereich. Häufig werden in der Industrie für Isolierungen Porengrößen im Nanometer-Bereich benötigt, um eine bessere Dämmung zu erzielen. Zum Erreichen dieser Größenordnung ist es sinnvoll, die Temperatur weiter zu erhöhen, da das den größten Einfluss auf die Porengröße hat. Die Wahrscheinlichkeit, dies mit LDPE 1965T zu erreichen, ist relativ gering, da die Schmelztemperatur bei 106 °C liegt und die Porengröße bei 90°C noch relativ groß ist. Beim TPU C78A hingegen liegt die Schmelztemperatur bei ca. 160°C und

die Porengröße beträgt bei 200 bar und 90°C 20 bis 40 µm. Hinsichtlich der Reduzierung der Entspannungszeit ist bei 200 bar nicht mehr viel Spielraum, da die Leitungen durch das schnelle Entspannen vom CO_2 vereisen. Der Druck kann bei der verwendeten Hochdrucksichtzelle nur bis ca. 300 bar erhöht werden. Somit ist unklar, ob eine Erstellung von Nanoschaum mit Hilfe dieser Hochdrucksichtzelle und den Kunststoffen gelingt.

Ein Kunststoff, der dafür in Frage kommen kann, ist SEBS, da er schon bei niedrigen Temperaturen aufquillt. Problematisch ist jedoch die enorme Volumenzunahme bei der Entspannung, so dass bei höheren Drücken die Sichtzelle durch die Ausdehnung des Kunststoffes beschädigt werden kann. Ein weiterer Punkt, der noch zu untersucht wäre, ist der Einfluss der Einwirkzeit auf die Porengröße und -anzahl. Ob die Volumenzunahme, die bei der Entspannung entsteht und nachher wieder abnimmt, durch ein Kollabieren der Poren entsteht, ist unklar. Fraglich ist auch, ob sich der Volumenschwund durch eine schnelle Abkühlung vermeiden lässt. Die unterschiedliche Porenbildung der beiden Kunststoffe liegt unter anderem an den unterschiedlichen Löslichkeiten, den damit verbundenen Polaritäten und den Kristallinitätsgraden, die unterschiedlichen Einflüsse auf die Porengröße und -anzahl ausüben.

Das Schäumen mit verdichtetem CO_2 kann noch in viele Richtungen untersucht werden. Fest steht, dass Kunststoffe teilweise ohne Randschäumung erstellt werden können und es möglich ist, mit dem verwendeten Herstellungsprozess nur im äußeren Bereich zu schäumen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Imprägnierbarkeit von verschiedenen Polymeren mittels verdichtetem CO_2 untersucht und das Porositätsverhalten von zwei unterschiedlichen Polymeren im überkritischen CO_2 Bereich analysiert. Ziel der Imprägnierungsversuche ist, das Färbeverhalten der Polymertypen zu untersuchen und die Optimierung der Färbung, welche in den letzten Jahren durch die umweltschonende und ressourcenschonende Herstellungsweise zunehmend in den Fokus geraten ist. Die Zielsetzung der Analyse des Porositätsverhaltens ist, eine Übersicht zur Porenbildung, Verteilung und Optimierung des eingesetzten Verfahrens zu erhalten, um aus industrieller Sicht zu prüfen, für welche Einsatzbereiche sich das Verfahren eignet.

Um einen momentanen Stand der Technik zu den zwei Themengebieten zu bekommen, wird eine umfangsreiche Patentrecherche durchgeführt. Mit Hilfe dieser Recherche und den vorangegangen Arbeiten am Fraunhofer Institut UMSICHT in Oberhausen wird der Ablauf der Versuche und deren Versuchsdurchführung geplant. Für die Versuche werden die Polymerproben am Fraunhofer Institut UMSICHT angefertigt und das Löslichkeitsverhalten vom Farbstoff in CO_2 und CO_2 ins Polymer bestimmt. Hierbei wird die Löslichkeit von CO_2 ins Polymer mittels des Sanchez-Lacombe Modells berechnet. Anschließend wird mit dem eingesetzten Hochdruckverfahren imprägniert und geschäumt. Dabei werden die Proben vor allem in Abhängigkeit der Prozessparameter Druck, Temperatur und Zeit untersucht.

Die Imprägnierungsversuche werden optisch und mikroskopisch ausgewertet, die Eindringtiefe des Farbstoffes bestimmt und die Massenänderung über einem bestimmten Zeitraum dokumentiert. Hierbei kann gezeigt werden, dass die Hochdruckimprägnierung von Polymeren mit verdichtetem Kohlendioxid für die meisten Kunststoffe ohne optische Veränderungen möglich ist, mit Ausnahme von PS 124 SN, das optisch durch die Imprägnierung feine Risse aufweist und SEBS wegen seiner Porenbildung. Der Einfluss der Prozessparameter ist abhängig vom Polymer, so dass für die einzelnen Polymerarten und –typen Färbereihen angefertigt werden müssen, um intensive Färbeergebnisse zu erhalten. So ist beispielweise eine hohe Eindringtiefe kein Garant für eine optisch intensive Färbung. Außerdem zeigen

die einzelnen Polymere unterschiedliche nicht prognostizierbare Färbungen. Die Untersuchungen der Masseänderung zeigen, dass die Ergebnisse nur zum Teil mit denen der Eindringtiefenmessungen übereinstimmen. Nach Versuchsende kommt es teilweise zu einer Massenabnahme, was vermutlich auf den Restgehalt an CO_2 zurückzuführen ist.

Die Porositätsversuche werden optisch und mikroskopisch ausgewertet. Hierbei zeigt sich, dass die Porengröße und Verteilung von den Prozessparametern und dem Polymer abhängig ist. Tendenziell führt eine Temperaturerhöhung zu kleineren Poren. Dafür nimmt bei einer Druckerhöhung und einer Verringerung der Entspannungszeit die Zahl der Poren mehr zu. Die Porengröße liegt, dabei im Mikrometerbereich. Ob Porengrößen im Nanometerbereich mit dem Hochdruckverfahren hergestellt werden können, ist noch unklar. Generell eignet sich das Verfahren zur Aufschäumung von teilkristallinen und amorphen Polymeren und ermöglicht eine randlose Schäumung.

Beide Verfahren zeigen, dass die Hochdruckimprägnierung von Polymeren mit verdichtetem Kohlendioxid ein vielversprechender Verfahrensansatz für zukünftige Forschungen, Entwicklungen und Prozessauslegungen ist.

Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit ebnen den Weg für weitere Untersuchungen in verschiedene Richtungen. Im Hinblick auf die Imprägnierung von Polymeren stellt das Verfahren eine vielversprechende Alternative zu herkömmlichen Verfahren dar und sollte dementsprechend weiter erforscht und optimiert werden. Hierbei wäre eine Ausweitung des Sanchez-Lacombe Modells hin zur Stofftransport-Simulierung von großer Bedeutung für weiterführende Entwicklungen. Die Imprägnierbarkeit bietet nicht nur hinsichtlich der Färbung ein großes Forschungsfeld, auch die Imprägnierbarkeit von polymeren Materialien mit Nanopartikeln ist noch nicht ausreichen erforscht. Die Porositätsversuche stellen nur eine erste Parameterstudie dar, mit deren Hilfe ein Verfahren optimiert werden könnte, um genaue erwünschte Ergebnisse zu erzielen.

9 Literaturverzeichnis

[Abt14] Abts G.: Kunststoff-Wissen für Einsteiger. Hanser, Carl, München, 2014.

[All09] Alles S.: Imprägnierung von PA - Pulver unter Verwendung verdichtetem CO2, Oldenburg, 2009.

[Are01] Areerat S., Hayata Y., Katsumoto R., Kegasawa T.: Solubility of Carbon Dioxide in Polyethylene/Titanium Dioxide Composite Under High Pressure and Temperature. www.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.10944/epdf, 11.07.2016.

[Bai05] Baillet: Verfahren zum Färben eines durchsichtigen Artikels aus Polycarbonat sowie daraus hergestellte Artikel, DE000060013582 T2l, 2005.

[Bas66] Basf: Thermoplastisches Polyester-Polyurethan-Elastomer (TPU). www.polyurethanes.basf.de, 01.09.2016.

[Bea99] Beauge C., Duceiler C., Le Moual M.: Verfahren und Vorrichtung zum Schäumen von Kunststoffen, DE000019808266A1, 1999.

[Ber13] Bertling J.: Verfahren zur Einbringung mikroskaliger Partikel in polymere Oberflächen und Bauteil mit einer derartigen Oberfläche, DE102012221522A1, 2013.

[Ber87] Beres A., Huvard G., Korsmeyer R.: Verfahren zur Einarbeitung eines Additivs in ein Polymer und das so erhaltene Produkt, AT000000063929, 1987.

[Ber89] Berens A., H. G.: Interaction of Polymers with Near-Critical Carbon Dioxide,. In ACS Symposium, 1989; S. 206–223.

[Bic99] Bichler M.: Kunststoffteile fehlerfrei spritzgießen. Erfolgreiche Strategien zur Erkennung und Beseitigung von Oberflächen-, mechanischen und masslichen Fehlern an Spritzgussteilen. Hüthig, Heidelberg, 1999.

[Boe16] Boeck M.: Spritzgießen. www.fh-kiel.de/fileadmin/Data/maschinenwesen/Forschung_Wissenstransfer/Professor_innen/Mauritz_Boeck/Kunststofftechnik/Info_Spritzgiessen.pdf, 18.07.2016.

[Bra85] Braun G.: Verfahren zur Reinigung von Polymeren, DE000003323949A1, 1985.

[Bri01] Brimmer J.: Verfahren zur Entkoffeinierung koffeinhaltiger Naturstoffe und Adsorber zur Durchführung des Verfahrens, DE000010036011A1, 2001.

[Bru94] Brunner, G.: Gas extraction: an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes. Steinkopff; Springer, Darmstadt, New York, 1994.

[Cam88] Campus: Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation. XANTAR® 19 UR. www.campusplastics.com, 15.09.2016.

[Cla95] Clariant: Solvaperm Red PFS. www.clariant.com, 01.09.2016.

[Dom42] Domo: DOMO® Engineering Plastics. DOMAMID® PA 6AV and PA 66SN. www.domochemicals.com, 01.09.2016.

[Ech93] Echte A.: Handbuch der technischen Polymerchemie. VCH, Weinheim, New York, Basel, 1993.

[Egg97] Eggers R., Schnitzler J., Wörner G., Huber R.: Process for dyeing a textile substrate in at least one supercritical fluid, WO1997014843A1, 1997.

[Egg98] Egger R., Schnitzler J., Truckenmüller K.: Verfahren zum Färben von textilen Substraten, DE000019746656 A1, 1998.

[Eli01] Elias H. G.: Industrielle Polymere und Synthesen // Makromoleküle. Wiley-VCH, Weinheim, Chichester, 2001.

[Fis15] Fischedick M., Gröner K., Thomeczek M.: CO2: Abtrennung, Speicherung, Nutzung. Ganzheitliche Bewertung im Bereich von Energiewirtschaft und Industrie. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015.

[Gie10] Giesen B.: Imprägnierung polymerer Matrices durch Anwendung des überkritischen Kohlendioxids., Krefeld, 2010.

[Haa92] Haarhaus U.: Spektroskopische Hochdruckuntersuchungen zur Löslichkeitsbestimmung von Dispersionsfarbstoffen in überkritischen Gasen bei Drücken bis zu 2 kbar und Temperaturen zwischen 300 und 410 K. Shaker, Aachen, 1992.

[Hay12] Haynes, W. M.: Critical Constants of Inorganic Compounds. In CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2012; 6.83 - 6.85.

[Hen03] Henriksen O. Larsen T., Iversen S., Felsvang K.: Process for treatment of wood using a carrier fluid under high pressure without damaging the wood, WO200309565A1, 2003.

[Hol85] Holleman A., Wiberg E., Wiberg N.: Lehrbuch der anorganischen Chemie // Lehrbuch der Chemie. De Gruyter Verlag; Veit, Berlin, 1985.

[Hop15] Hopmann C., M. W.: Einführung in die Kunststoffverarbeitung. Hanser, Carl, München, 2015.

[Ine36] Ineos Styrolution: Styrolution PS 124N/L and PS 454N. www.ineos-styrolution.com, 01.09.2016.

[Ito72] Ito H., Ohara K., Mima S.: Verfahren zum Herstellen eines geschäumten Materials, DE000002140525, 1972.

[Jar13] Jaroschek C.: Spritzgießen für Praktiker. Hanser, München, 2013.

[Joh02] Johannaber F., M. W.: Handbuch Spritzgießen. Hanser, München, Wien, 2002.

[Kaz00] Kazarian S. G.: Polymer Processing with Supercritical Fluids. In Polymer Science, 2000.

[Kle91] Klempner D., S. V.: Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology. Hanser, München, 1991.

[Loc10] Lochard H., Freuss B.: Method for impregnation with supercritical carbon dioxids, WO2010130799A2, 2010.

[Lyo53] Lyondellbasell: Moplen PP: EP310K, EP548R, RP220M, LDPE:1800S. www.lyondellbasell.com/, 01.09.2016.

[Mat08] Materialarchiv: Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS). www.materialarchiv.ch.

[Mei15] Meier J.: Antimikrobiell wirksame Ausstattung von Polymeren in überkritischer Kohlendioxidatmosphäre. Masterarbeit, Bochum, 2015.

[Min14] Minelli M., De Angelis M. G.: Fluid Phase Equilibria. An equation of state (EoS) based model for the fluid solubility in semicrystalline polymers. In Elsevier, 2014; S. 173–181.

[Mül13] Müller M.: Zum Stofftransport schwer flüchtiger Additive in Polymerbeschichtungen. Untersuchungen mit Hilfe der konvokalen Mikro-Raman-Spektroskopie. KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, 2013.

[Par92] Park C. B., Suh N. P.: Extrusion of microcellular filament: a case study of axiomatic design, 1992; S. 69–91.

[Per94] Perman A., Bartkus M.,Riechert E., Witcher J., Stefely S., Gozum J.: Verfahren zum Imprägnieren von Polymeren, WO994018264A1, 1994.

[Pie07] Piermatteo C., K. K.: Process for treatment of plastics profile, WO2007025579A2, 2007.

[Pol06] Polimeri Europa: Riblene® MV10. Low Density Polyethylene. www.fornarolipolimeri.pl, 01.09.2016.

[Pra99] Prausnitz J., S. M.: A Themodynamic Correlation of Gas Solubilities. Third Edition, 1999; S. 1–860.

[Ren10] Renner M., Weidner E., Bertling J.: Impregnation of Polymers with Colors and Nanoscale Particle. www.isasf.net/fileadmin/files/Docs/Graz/HtmlDir/Papers/CO33, 11.07.2016.

[Roh96] Rohr R., T. C.: High pressure chemical engineering. Proceedings of the 3rd International Symposium on High Pressure Chemical Engineering, Zürich, Switzerland, October 7-9, 1996. Elsevier, Amsterdam, New York, 1996.

[Sab76] Sabic: SABIC® LDPE 1965T. Low density polyethylene for Injection moulding. www.SABIC-europe.com, 01.09.2016.

[Sae13] Saechtling H., Baur, E.: Saechtling Kunststoff-Taschenbuch Ausg. 31. Hanser, München, 2013.

[San78] Sanchez I., L. R.: Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions. In American Chemical Society, 1978; S. 1145–1156.

[San86] Sand M.: Method for impregnating a thermoplastic polymer, 1986.

[Sat00] Sato Y., Takikawa T., Sorakubo A., Takishima S., Masuoka H., Imaizumi M.: Industrial & engineering chemistry research. Solubility and diffusion coefficient of carbon dioxide in biodegradable polymers, 2000, 12; S. 4813–4819.

[Sch02] Schnitzler J.: Der Stofftransport in Färeprozessen von // Der Stofftransport in Färbeprozessen von Polymeren mit überkritischem CO2. Shaker, Aachen, 2002.

[Sch09] Schlicht C.: Imprägnierung von Kunststoffpulvern und Kunststoffbauteilen mittels überkritischem CO2, Krefeld, 2009.

[Sch90] Schollmeyer E.: Verfahren zum Färben von textilen Substraten, DE000003906724A1, 1990.

[Sch93] Schollmeyer E., Knittel D., Benken R.: Verfahren zum Aufbringen von Substanzen auf Fasermaterialien und Textile-Substrate, WO001993014259A1, 1993.

[Sch95] Scholz W., Hiese W., Ettel W.-P.: Baustoffkenntnis. Werner, Düsseldorf, 1995.

[Sha11] Shabestari S. S.: Verfahrensentwicklung zur Imprägnierung polmerer Oberflächen, Köln, 2011.

[She12] Shen-Kung l., P.-S. C.: "Special Issue-Supercritical Fluids" Literatures on Dyeing Technique of Supercritical Fluid Carbon Dioxide. In American Journal of Analytical Chemistry, 2012; S. 923–930.

[Shi97] Shim J., S. H.-D.: Effect of Cosolvent on Dye Solubility in Supercritical Carbon Dioxide. In International Symposium on supercriticalFluids, 1997; S. 467–470.

[Sol04] Solms N. von, Nielsen J. K., Hassager O., Rubin A., Dandekar A., Andersen S., Stenby E.: Direct measurement of gas solubilities in polymers with a high-pressure microbalance. In Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91; S. 1476–1488.

[Sun14] Sun Y., Matsumoto M., Kitashima K., Haruki M., Kihara S., Takishima S.: Solubility and diffusion coefficient of supercritical-CO2 in polycarbonate and CO2 induced crystallization of polycarbonate. In The Journal of Supercritical Fluids, 2014, 95; S. 35–43.

[Swi94] Swidersky P.: Spektroskopische Hochdruckuntersuchungen zur Löslichkeit von Anthrachinonfarbstoffen in überkritischen Gasen bei Drücken bis zu 180 MPa und Temperaturen zwischen 300 K und 360 K. Shaker, Aachen, 1994.

[Ton14] Tong Siang C.: Drydye. Saving Water with pure Performance. www.drydyefabric.com.

[Tri10] Trinseo: Injection Molding of CALIBRE™ 201-10 Polycarbonate Resin. www.trinseo.com, 01.09.2016.

[Tru94a] Truckenmüller K.: Verfahren zum Färben eines Substrates in einem überkritischen Fluid, DE000004237823A1, 1994.

[Tru94b] Truckenmüller K.: Vorrichtung zur Behandlung von textilen Gütern, DE4238622A1, 1994.

[Tum98] Tuma D., S. G.: High-pressure solubility of disperse dyes in near- and supercritical fluids: measurements up to 100 MPa by a static method. In The Journal of Supercritical Fluids, 1998; S. 37–42.

[Uke14] Uken M.: Färben ohne Wasser. In Zeit Online, 2014.

[Ven01] Vennemann N., Hündorf J., Kummerlöwe C., Schulz P: Phasenmorphologie und Relaxationsverhalten von SEBS/PP-Blends. In Plasterverarbeiter, 2001; S. 362–367.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Nina Mankau, Matrikel-Nr. 213207670, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solchen kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Oberhausen,…….. Unterschrift……

Anhang