

Auslegung. Ziel ist, die Relaxationszone so zu gestalten, dass die in die formgebende Zone des Extrusionswerkzeugs eintretende Schmelze ein möglichst vollständig relaxiertes Polymernetzwerk mit verschlaufenen Makromolekülen aufweist. Damit ist die einheitliche Molekülorientierung am Werkzeugaustritt gewährleistet, und die Halbzeuge können mit wenig Verzug und homogener Struktur hergestellt werden.

Relaxationszonen in Werkzeugen

**KALMAN GEIGER
GERHARD MARTIN
ANDREAS SOBOTTA**

Bei der Auslegung von Werkzeugen wird fast immer nur das viskose Fließen von Polymeren berücksichtigt. Oft werden dabei nur Ausstoß und Druckverlust berechnet. Das ist unzureichend, weil die Abreinigung von Werkzeugoberflächen nicht betrachtet wird. Nur wenn man die Wandschergeschwindigkeiten und damit die Wandschubspannungen für die Abreinigung der Oberflächen richtig wählt, lassen sich Ablagerungen vermeiden.

Sinnvoll ist eine nach Stoffwerten ausgelegte Relaxationszone stromauf der Bügelzone. Verweilzeit und Schergeschwindigkeit können – unter Berücksichtigung von Zersetzung und Abreinigung – frei gewählt werden. Für eine werkstoffgerechte Auslegung von Relaxationszonen in Werkzeugen müssen die charakteristische Relaxationszeit und die kritische Schergeschwindigkeit, bei der sich die Makromoleküle aus der Streckung zurückstellen, bekannt sein.

Als Beispiel wird ein Werkzeug zur Extrusion von Mikroschläuchen berechnet und verbessert, das in seiner ursprünglichen Ausführung kurze Laufzeiten infolge von Ablagerungen hatte.

Viskoelastische Eigenschaften von Schmelzen

Aus der makromolekularen Struktur der Kunststoffschmelzen resultieren deren spezifische rheologische Eigenschaften.

Dabei bilden die Makromoleküle eine flexible Polymerkette aus kurzen Kettensegmenten [1, 2] (Bild 1a).

Je Segment sind zehn Monomerbausteine des Polymers zusammengefasst und mit einem Pfeil charakterisiert. Seine Länge und Orientierung zu benachbarten Pfeilen kann sich beliebig ändern. Ruhend bilden diese Segmente ein dreidimensionales statistisches Knäuel (coil), das unter makroskopischen Deformationen in einer Scher- oder Dehnströmung gestreckt und verspannt werden kann.

In einer konzentrierten Schmelze befinden sich viele Polymerketten nebeneinander. Durch mikrobrownsche Bewegung und Diffusion der flexiblen Ketten bilden sich Verschlaufungen (Bild 1b). So entsteht ein dreidimensionales Netzwerk mit temporären physikalischen Knoten, das das Deformationsverhalten der Schmelze bestimmt. Das Netzwerk weist elastische und viskose Eigenschaften auf. Das elastische Deformationsverhalten dominiert bei kurzen Beanspruchungszeiten mit hohen Deformationsgeschwindigkeiten, das vis-

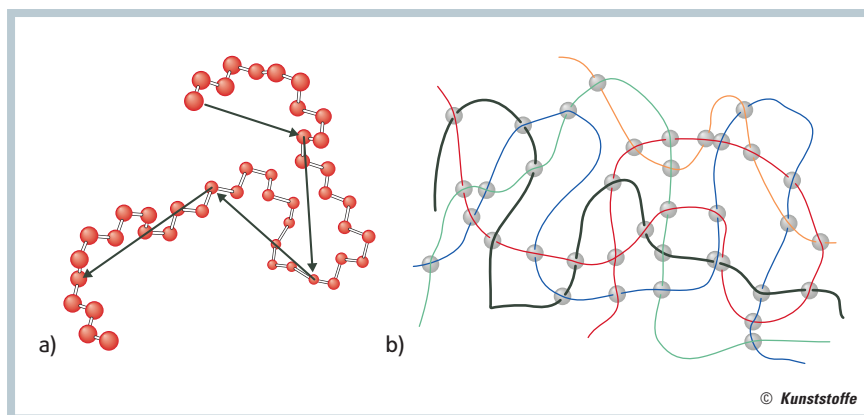


Bild 1. a) Schematische Darstellung der Segmente eines Makromoleküls von einem Polyethylen [1–3]; b) schematische Darstellung eines verschlaufenen Polymernetzwerks

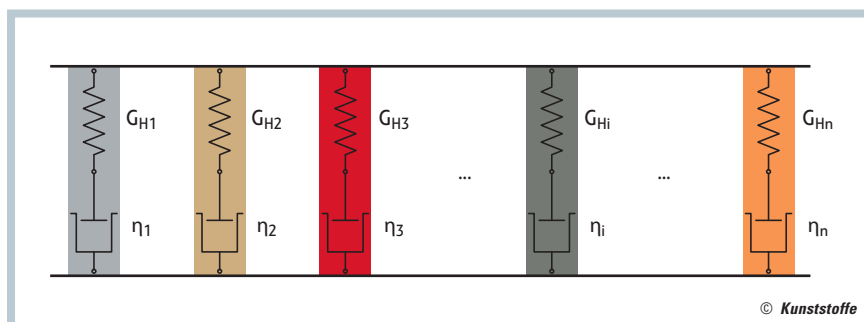


Bild 2. Parallel geschaltete Maxwell-Modelle

ARTIKEL ALS PDF unter www.kunststoffe.de
Dokumenten-Nummer KU110739

kose Fließen überwiegt bei langen Beanspruchungszeiten mit niedrigen Deformationsgeschwindigkeiten. Die Deformation der Makromoleküle führt zu Spannungen, die nach Wegfall der Beanspruchung relaxieren. Die Relaxation ist komplex. Der charakteristische Materialkennwert hierfür ist die Relaxationszeit.

Eine Polymerschmelze hat keine einheitliche Relaxationszeit, sondern weist ein Relaxationszeitspektrum auf, dessen Ursache unterschiedliche räumliche Konfiguration und Verknüpfungstellen der Makromoleküle sind. Um das zu veranschaulichen, führt man ein Modell für das elastische Verstrecken und das viskose Fließen des Polymernetzwerks ein. Das Maxwell-Modell beschreibt das Feder-Dämpfer-Verhalten dieses Netzwerks (**Bild 2**). Die Feder steht für das elastische Verhalten bei kurzfristiger Beanspruchung, während der Dämpfer das viskose Fließen bei langanhaltender Beanspruchung beschreibt. Für eine reale Schmelze muss man mehrere Maxwell-Modelle parallel schalten, um die breite Streuung unterschiedlicher Molekülkonfigurationen zu erfassen. **Bild 2** zeigt n parallel geschaltete Maxwell-Modelle mit der jeweiligen individuellen Federkonstante G_{Hi} und der Relaxationszeit $\lambda_i = \eta_i / G_{Hi}$. Fließt eine Schmelze durch ein Werkzeug, strecken sich die Moleküle entsprechend der Beanspruchung und die Verknüpfungen gleiten aneinander ab. Nach dem Modell steht die Viskosität für das Abgleiten der Verknüpfungen im Netzwerk. Reduziert man die Beanspruchung, stellen sich die Makromoleküle zurück und streben den Knäuelzustand an. Diese komplexe Theorie wird hier stark reduziert und die Zusammenhänge in der stationären Scherströmung aufgezeigt.

Im Extrusionswerkzeug wird die Schmelze vorwiegend stationär geschert. Die Strömung ist rheologisch voll entwickelt. Der Zusammenhang von Viskosität und Schergeschwindigkeit lässt sich mit der sogenannten Fließkurve (**Bild 3**) beschreiben. Bei sehr niedrigen Schergeschwindigkeiten liegt die höchste Viskosität vor. Die Verschlaufungen können sich hier ungehindert ausbilden. Mit zunehmender Schergeschwindigkeit strecken sich die Makromoleküle und die Verschlaufungen können sich nach dem Abgleiten nicht wieder voll ausbilden. Die Viskosität der Polymerschmelze nimmt ab.

Die Viskosität bei niedriger Schergeschwindigkeit wird als Nullviskosität

bezeichnet. Man erhält sie aus der Viskositätsfunktion $\eta_0 = \eta(\dot{\gamma} \rightarrow 0)$ mit dem Plateauwert des Schubrelaxationsmoduls G_0 und einer charakteristischen Relaxationszeit λ_{char} gemäß der Gleichung [2, 3]

$$\eta_0 \approx G_0 \cdot \lambda_{char} \quad (1).$$

Umgestellt ergibt sich die Bestimmungsgleichung für die charakteristische Relaxationszeit der Polymerschmelze:

$$\lambda_{char} \approx \frac{\eta_0}{G_0} \quad (2).$$

Die Scherviskositätsfunktion einer Kunststoffschmelze (**Bild 3**) wird für Berechnungen mit dem Carreau-Ansatz beschrieben:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{a}{(1 + b \cdot \dot{\gamma})^c} \quad (3).$$

Aus der Viskositätskurve lässt sich ablesen, ab welchen Schergeschwindigkeiten sich die Makromoleküle reversibel strecken. Der Schnittpunkt der horizontalen Tangente im newtonschen Fließbereich bei $h(\dot{\gamma} = 0) = \eta_0 = a$ mit der Asymptote mit der Steigung -c im strukturviskosen Fließbereich bei sehr hohen Schergeschwindigkeiten wird mit dem Parameter $b = \dot{\gamma}_{krit}^{-1}$ charakterisiert. Dieser Wert steht für den Übergang vom newtonschen zum strukturviskosen Fließverhalten und repräsentiert eine Schergeschwindigkeit, die nicht überschritten werden darf, wenn die scher- →

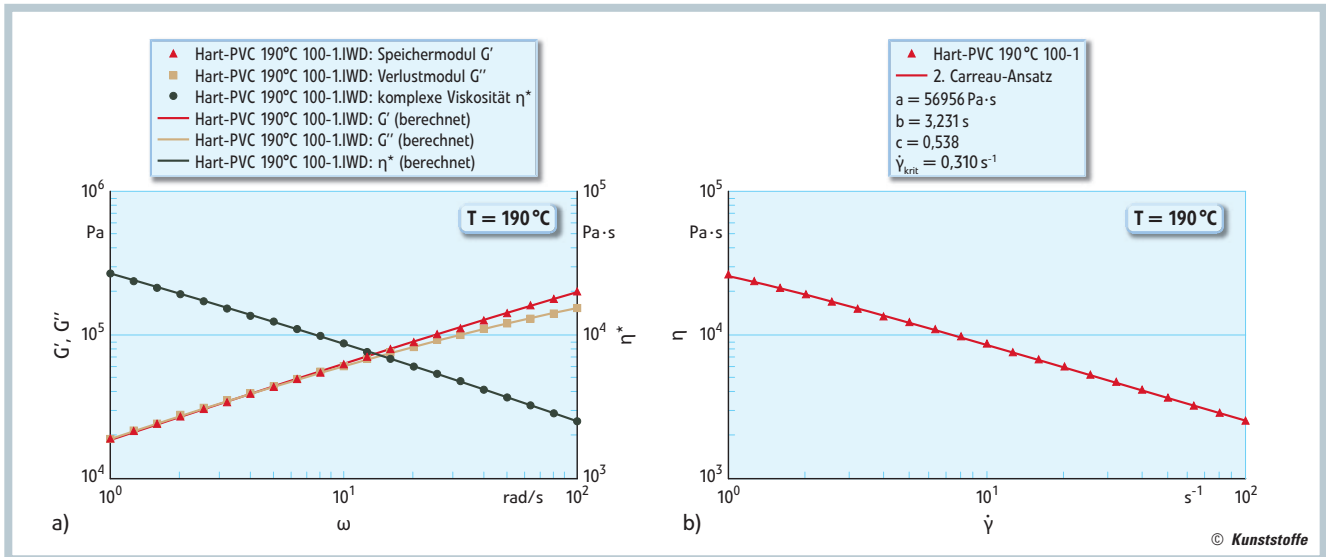


Bild 4. a) Speichermodul G' , Verlustmodul G'' und komplexe Scherviskosität η^* als Funktion der Kreisfrequenz ω von einem PVC-U (Hart-PVC, K-Wert: 60) bei der Prüftemperatur $T = 190^\circ\text{C}$; b) stationäre Scherviskositätsfunktion einer PVC-U-Schmelze bei der Prüftemperatur $T = 190^\circ\text{C}$ (unter Zugrundelegung der Cox-Merz-Beziehung [7])

induzierten Molekülorientierungen durch Verschlaufungen ausgeglichen werden müssen. Im Bereich $\dot{\gamma}_w \leq \dot{\gamma}_{\text{krit}}$ entstehen die Verschlaufungen durch ständiges Lösen und Entstehen von physikalischen Knoten im Polymernetzwerk ausschließlich über

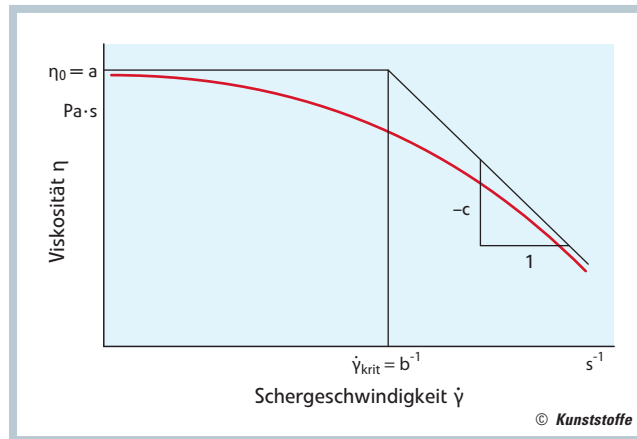


Bild 3. Viskositätskurve einer Kunststoffschmelze approximiert mit dem Carreau-Ansatz [3]

die Zeit. Man spricht vom linear-viskoelastischen Deformationsverhalten.

Die kritische Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{\text{krit}}$ hat die Dimension s^{-1} . Ihr Kehrwert $\dot{\gamma}_{\text{krit}}^{-1}$ kann als eine Art charakteristische Relaxationszeit der vorliegenden Polymerschmelze betrachtet werden. In der Relaxationszone eines Werkzeugs, an deren Austritt ein weitgehend einheitlicher Spannungs- und Orientierungszustand des Polymernetzwerks vorliegen soll, darf diese Relaxationszeit nicht unterschritten werden. Sie korreliert mit der aus Schwingungsversuchen gewonnenen charakteristischen Relaxationszeit λ_{char} . Den Parameter b verwendet man, ebenso wie λ_{char} , als Begrenzungskriterium von Wandschergeschwindigkeiten und mittleren Verweilzeiten in Relaxationszonen.

Anwendung von Stoffwerten

Anspruchsvolle Produkte – wie Mikroschläuche – müssen einen einheitlichen

Orientierungszustand der Makromoleküle aufweisen. Für die Auslegung der Relaxationszone im Werkzeug sollten Zahlenangaben für die minimale Relaxationszeit und die Begrenzung der Schergeschwindigkeit zur Verfügung stehen.

Tabelle 1 enthält die charakteristische Relaxationszeit λ_{char} – bestimmt aus dem diskreten Relaxationszeitspektrum [4–6] – und den Parameter b des Carreau-Ansatzes (3) von sechs Polymeren. Als Beispiele dienen ein thermoplastisches Polyurethan (TPU), drei Polyetherblockamide (PEBA), ein Polypropylen (PP) und ein Hart-PVC (PVC-U). Die aus λ_{char} und b berechneten $\dot{\gamma}_{\text{krit}}$ -Werte liegen in derselben Größenordnung. Damit lässt sich das aus der stationären Scherviskositätsfunktion hergeleitete $\dot{\gamma}_{\text{krit}}$ für eine rheologisch korrekte Auslegung von Relaxationszonen zugrunde legen.

Bild 4a zeigt den Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') sowie die komplexe Scherviskosität (η^*) einer Hart-PVC-Schmelze

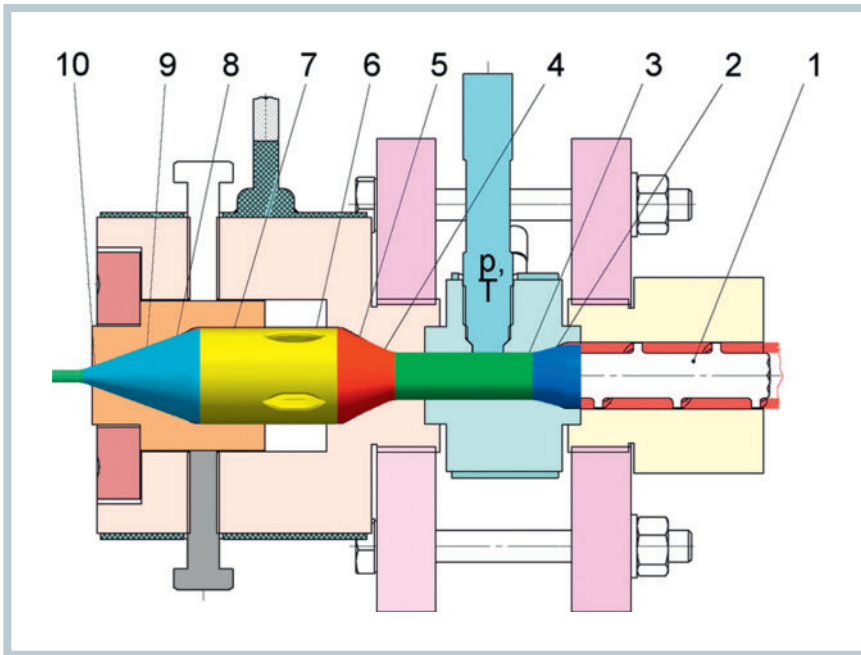


Bild 5. Extrusionswerkzeug zur Herstellung von Mikroschläuchen. 1 = Extruder, 2 = Übergangskanal, Abreinen der Schneckenspitze, 3 = Messstrecke für Druck und Temperatur, 4 = divergent-konischer Ringspalt um die Dornspitze, 5 = Dorn, 6 = Stegdornhalter, 7 = zylindrischer Ringspalt nach dem Stegdornhalter, 8 = Relaxationszone, 9 = Übergangskanal: Ringspalt mit abnehmender Spaltweite, 10 = Bügelzone: zylindrischer Ringspalt für die Formgebung

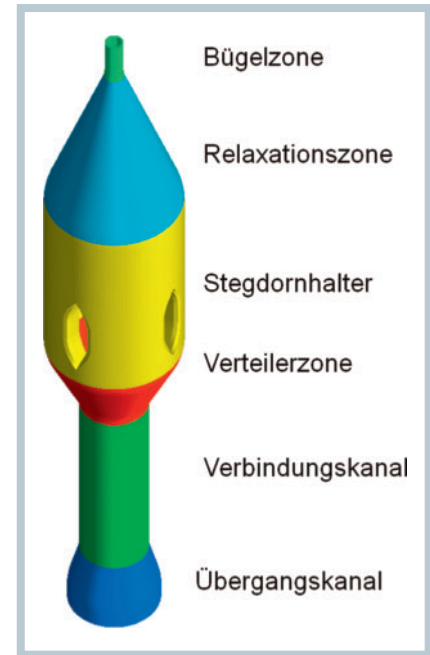


Bild 6. Dreidimensionale Darstellung des Fließkanals beim Mikroschlauchextrusionswerkzeug aus Bild 5

als Beispiel. Da sich PVC-Mischungen schnell zersetzen, müssen die Messzeiten am Rotationsrheometer eingeschränkt werden. Der Frequenzbereich $\omega = 1-100 \text{ rad s}^{-1}$ wurde bei diesem Hart-PVC festgelegt und die Messung – einschließlich Aufschmelzen und Temperieren der Probe – in sieben Minuten (während der Stabilisator in der PVC-Mischung wirksam bleibt) durchgeführt. λ_{char} beträgt für diese PVC-U 3,635 s. Das entspricht einer kritischen Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{\text{krit}} = 0,275 \text{ s}^{-1}$.

Die komplexe Scherviskosität η^* in **Bild 4b** kann als stationäre Scherviskosität der PVC-Schmelze für $\omega = \dot{\gamma}$ interpretiert werden [7] und mit dem Carreau-Ansatz (3) approximiert werden. Der Parameter b in diesem Ansatz beträgt für die untersuchte PVC-Mischung 3,231 s. Der Kehrwert dieser ergibt eine kritische Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{\text{krit}} = 0,31 \text{ s}^{-1}$ und damit etwa den gleichen Wert wie der mit λ_{char} errechnete. Für die Auslegung von Relaxationszonen in Plattenwerkzeugen können

Schergeschwindigkeit und mittlere Verweilzeit bis auf eine dünne Randzone auf diese Werte begrenzt werden.

Auslegung eines Rohrkopfs

Mikroschläuche für medizintechnische Anwendungen müssen hinsichtlich ihrer inneren Strukturen, Oberflächenqualität und Maßhaltigkeit sehr hohe Anforderungen erfüllen. Dies können sie nur, wenn der aus einem hochwertigen Polymer erzeugte Schlauch über Umfang und Länge eine einheitliche Orientierung der Makromoleküle aufweist. Dem Beispiel für ein Mikroschlauchextrusionswerkzeug liegt ein Auslegungskonzept zugrunde, bei dem die Wandschubspannungen einerseits hoch genug sind, um die Fließkanäle abzureinigen, und andererseits in der Relaxationszone hinreichend niedrig, um die Makromoleküle vor der Bügelzone zu relaxieren.

Mikroschläuche für medizintechnische Anwendungen werden u. a. aus Polypropylen (PP) mit einem miniaturisierten Rohrwerkzeug hergestellt (**Bild 5**). Die vom Extruder homogen aufbereitete Schmelze fließt durch einen gut ausgerundeten Adapter mit Abreinigung der Schneckenspitze und eine Messstrecke für Druck und Temperatur mit Rechteckquerschnitt $8 \times 12 \text{ mm}$ in den Rohrkopf (um Toträume an den Fühlern zu vermeiden, sind gerade Flächen erforder-

Polymer	λ_{char} [s]	b [s]	$\dot{\gamma}_{\text{krit}} = \lambda_{\text{char}}^{-1}$ [s ⁻¹]	$\dot{\gamma}_{\text{krit}} = b^{-1}$ [s ⁻¹]	T ₀ [°C]
TPU (thermopl. Polyurethan) Elastollan 1185 A10	0,0657	0,025	15,221	40,684	200
PEBA (Polyetherblockamid) Griflex ELG 6260n	0,0371	0,028	26,954	35,840	210
PEBA (Polyetherblockamid) Pebax 5533	0,0516	0,082	7,937	12,199	210
PEBA (Polyetherblockamid) Pebax 7033	0,1030	0,089	9,708	11,280	210
PP (Polypropylen) MFI = 2	1,6620	0,540	0,602	1,852	230
PVC-U (Hart-PVC) K-Wert: 60	3,6350	3,231	0,275	0,310	190

Tabelle 1. Charakteristische Relaxationszeit λ_{char} , Carreau-Parameter b und die daraus abgeleiteten kritischen Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}_{\text{krit}}$ für sechs Thermoplaste

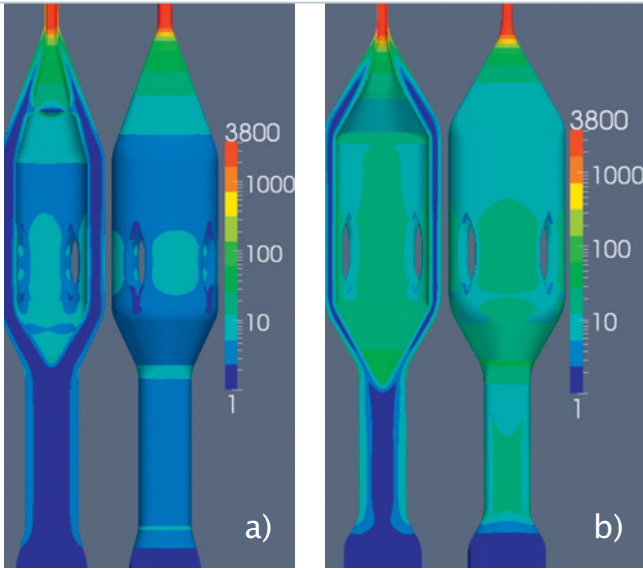


Bild 7. Schergeschwindigkeitsverteilung über den Querschnitt (links) und an der Oberfläche (rechts): a) ursprüngliches Werkzeug; b) modifiziertes Werkzeug

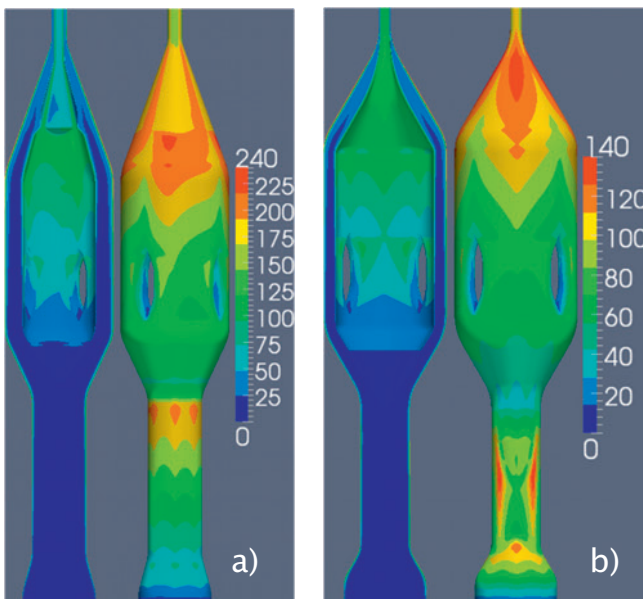


Bild 8. Axiale Verweilzeitverteilung über den Querschnitt (links) und an der Oberfläche (rechts): a) ursprüngliches Werkzeug; b) modifiziertes Werkzeug

lich). Das Rohrwerkzeug besteht aus möglichst wenigen Teilen, um die Zahl der Trennfugen zu reduzieren. In der Bügelzone muss der Spalt absolut zylindrisch sein, selbst bei kleinster Konizität verzieht sich ein Rohr mit geringster Wanddicke nachträglich. Dornspitze und Stegdornhalter sind einteilig, Mundstück und Dornvorderteil liegen auf derselben Fläche des Stegdornhalters auf. Dies ist Voraussetzung für eine Parallelität des Bügelspalts. Stromauf der Bügelzone ist eine Relaxationszone angeordnet, in der genügend Verweilzeit nach **Tabelle 1** zum Relaxieren der Makromoleküle gegeben ist. Die kritische Schergeschwindigkeit kann in den Randzonen nicht unterschritten werden. Dieser Anteil ist am Gesamtvolumen jedoch gering. Der Einlauf zur Bügelzone ist strömungsgünstig ausgerundet. Die Länge der Bügelzone ist gegenüber herkömmlichen Ausführungen extrem kurz. Damit ist der Druck deutlich niedriger als üblich.

Die Spaltweiten wurden so gewählt, dass die Wandschergeschwindigkeiten in allen Zonen stromauf der Relaxationszone konstant sind. Für die geforderte Flexibilität im Durchsatz liegt die Schergeschwin-

digkeit zwischen $\dot{\gamma}_w = 8 \text{ s}^{-1}$ und 20 s^{-1} . Damit kann in einem ausreichend weiten Durchsatzbereich gefahren werden.

Überprüfung der Fließkanäle

Bild 6 zeigt den Fließkanal dreidimensional. In den folgenden Bildern sind jeweils links der Querschnitt und rechts die Oberfläche des Fließkanals dargestellt. Hierbei wurden zwei unterschiedliche Werkzeugausführungen analysiert.

Die ursprüngliche Ausführung erlaubte nur kurze Laufzeiten wegen Ablagerungen im Fließkanal, und weil die Röhrchen sich nachträglich wegen ungleicher innerer Spannungen, die über der Zeitdehnungsgrenze lagen, verformten. Das modifizierte Werkzeug ist nach rheologischen Gesichtspunkten verbessert, die sich in der Verarbeitungspraxis bewährt haben. Die Auslegung erfolgte analytisch. Mit der vorgestellten Berechnungsmethode lässt sich der Fließkanal optimieren. Mithilfe des vom INO-Ingenieurbüro für Numerische Optimierungsmethoden, Aachen, eingesetzten FVE-Softwarepakets Inix wurde die Strömung einer Polypropylenschmelze in diesen Fließkanalzonen numerisch berechnet. Die Diskretisierung der einzelnen Fließkanäle wurde mit der finiten Volumen-Elemente-Methode (FVE) vorgenommen. Berechnet wurden die lokalen Größen Geschwindigkeit und Schergeschwindigkeit, die Wandschubspannung, die mittlere Verweilzeit und der Druck im Werkzeug.

Bild 7 zeigt die Schergeschwindigkeitsverteilung für die zwei Versionen des Werkzeugs. Die Wandschergeschwindigkeiten im Fließkanal an der Dornspitze sind in der ursprünglichen Ausführung mit 5 mm Spaltweite sehr niedrig. Die Oberflächen werden unzureichend abgereinigt (Putzströmung). Die modifizierte

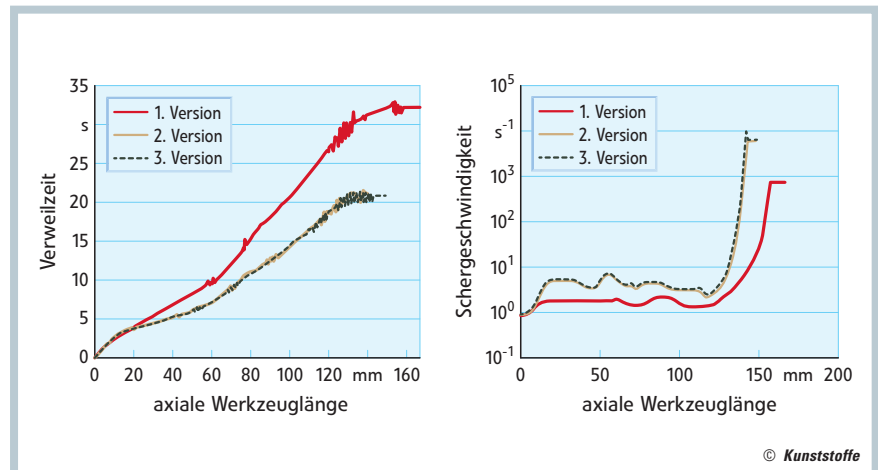


Bild 9. Mittlere Verweilzeit und Schergeschwindigkeit über der axialen Länge des Werkzeugs für verschiedene Ausführungen

Ausführung hat ein deutlich höheres Schergeschwindigkeitsniveau, weil die Fließkanäle mit 3 mm deutlich enger sind. Mit der Rechenmethode können gezielt einzelne Schwachstellen wie Radien, Dornspitzen oder Stege optimiert werden.

Die axiale mittlere Verweilzeitverteilung zeigt **Bild 8**. Das modifizierte Werkzeug hat eine deutlich kürzere mittlere Gesamtverweilzeit. Bei genauer Analyse der örtlichen Verweilzeit erkennt man Stagnationszonen. Hier ist die Darstellung in der Verweilzeit deutlich prägnanter als in der Schergeschwindigkeit. Man sieht an der roten Einfärbung (überlange Verweilzeit) am Beginn der Relaxationszone, dass der Radius an dieser Stelle mit 12 mm zu klein ist. Version 3 mit einem Radius von 16 mm vermeidet diesen Fehler.

Die Unterschiede zeigt der direkte Vergleich der Verweilzeit und der Schergeschwindigkeit über der Werkzeuglänge (**Bild 9**). Die Verweilzeit in der verbesserten Ausführung ist deutlich kürzer, und das Schergeschwindigkeitsniveau ist kontrolliert höher. Die sehr hohe Schergeschwindigkeit stellt sich erst in der Bügelzone im letzten Fließkanalabschnitt ein und gewährleistet einen einheitlichen Molekülorientierungszustand am Werkzeugaustritt.

Zusammenfassung

Die Prozessoptimierung erfolgt durch eine werkstoffgerechte, rheologisch korrekte Auslegung von Relaxationszonen in Extrusionswerkzeugen. Die charakteristische Relaxationszeit λ_{char} einer Kunststoffschmelze kann man entweder aus dem in einem Schwingungsversuch ermittelten Relaxationszeitspektrum oder aus der stationären Scherviskositätsfunktion gewinnen. Ziel ist es, die Relaxationszone so zu gestalten, dass die in die formgebende Zone des Extrusionswerkzeugs (Bügelzone) eintretende Schmelze ein möglichst vollständig relaxiertes Polymernetzwerk mit verschlauften Makromolekülen aufweist. Damit ist die für das Extrudat erforderliche einheitliche Molekülorientierung am Werkzeugaustritt gewährleistet, und Halbzeuge können mit wenig Verzug und homogener Struktur hergestellt werden. Charakteristische Relaxationszeiten werden für mehrere Kunststoffe, die bei der Extrusion von Mikroschläuchen eingesetzt werden, angegeben. Es wird gezeigt, wie mit der Berechnungsmethode FVE – unter Beachtung kritischer Schergeschwindigkeiten – Wandschergeschwindigkeiten, Wandschubspannungen und mittlere Verweilzeiten berechnet und die

Fließkanalgeometrie rheologisch optimiert werden können. ■

LITERATUR

- 1 Boyd, R. H.; Phillips, P. J.: *The Science of Polymer Molecules*, Cambridge University Press, Cambridge 1993.
- 2 Rubinstein, M.; Colby, R.H.: *Polymer Physics*, Oxford University Press, Oxford 2003.
- 3 Dealy, J. M.; Larson, R. G.: *Structure and Rheology of Molten Polymers*, Hanser Verlag, München 2006.
- 4 Laun, H. M.: Description of the non-linear shear behaviour of a low density polyethylene melt by means of an experimentally determined strain dependent memory function, *Rheol. Acta*, 17, 1978.
- 5 Wagner, M. H.; Laun, H. M.: Nonlinear shear creep and constrained elastic recovery of a LDPE melt, *Rheol. Acta*, 17, 1978, S. 138–148.

6 Softwarepaket IRIS RheoHub, 2008.

7 Cox, W. P.; Merz, E. H.: Correlation of Dynamic and Steady Flow Viscosities, *J. Polym. Sci.*, 28, 1958, S. 619–622.

DIE AUTOREN

DR.-ING. KALMAN GEIGER, geb. 1947, ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart; kalman.geiger@ikt.uni-stuttgart.de

DR.-ING. GERHARD MARTIN, geb. 1941, ist Geschäftsführer der Kunststoff Prozess Technik Dr.-Ing. Martin GmbH, Nürnberg; gerhard.a.martin@t-online.de

DIPL.-ING. ANDREAS SOBOTTA, geb. 1958, ist Geschäftsführer des INO-Ingenieurbüro für Numerische Optimierungsmethoden, Aachen; andreas.sobotta@ino-fem.de