

# **Einfluss der Verarbeitungsparameter beim Thermoformen auf Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften von Polyethylenterephthalat**

Von der Fakultät Konstruktions-, Produktions- und Fahrzeugtechnik der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)  
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. David Liebing

aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Peter Eyerer

Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Schmauder

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Dezember 2008

Institut für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart

2008



## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kunststofftechnik (ehemals Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde (IKP)) der Universität Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt dem Direktor des ehemaligen Instituts für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde, Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Eyerer für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit. Die stets sehr großen Freiräume, die er mir gewährte und das Vertrauen, das er mir entgegenbrachte, ermöglichten ein selbständiges und vielseitiges Arbeiten.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Schmauder für die Anregungen und das Interesse an meiner Arbeit sowie für die Übernahme des Mitberichts.

Besonders herzlich danke ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. Jens Pflaum vom Lehrstuhl für Experimentelle Physik VI der Universität Würzburg sowie Frau Prof. Dr. Noëlle Billon vom Centre de Mise en Forme des Matériaux der Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris für viele hilfreiche Diskussionen und Anregungen.

Ich danke allen Kollegen, die mich direkt oder indirekt unterstützt haben sowie insbesondere den IKP-Ehemaligen Dr.-Ing. Martin Keuerleber und Dr.-Ing. Bernhard Hegemann.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern und meiner Frau Christiane, deren Unterstützung diese Arbeit überhaupt erst möglich gemacht hat.

Markgröningen, im Juni 2008

David Liebing



---

# Inhalt

<b>Nomenklatur</b> .....	<b>7</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>11</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung</b> .....	<b>13</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>17</b>
2.1 Struktur von PET .....	17
2.2 Methoden zur Untersuchung der Mikrostruktur .....	19
2.2.1 Röntgenstreuung .....	19
2.2.2 Thermische Charakterisierung (DSC) .....	31
2.2.3 Doppelbrechung .....	32
2.3 Methoden zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften .....	35
2.4 Struktur und mechanische Eigenschaften von Kunststoffen .....	36
2.5 Grundlagen der Verarbeitung .....	40
2.6 Regressionsanalyse .....	42
<b>3 Versuchsplan und -durchführung</b> .....	<b>45</b>
3.1 Halbzeugmaterial .....	45
3.2 Versuchsaufbau .....	46
3.2.1 Versuchswerkzeug .....	47
3.3 Versuchsdurchführung .....	49
3.3.1 Versuchsparameter .....	50
3.3.2 Prüfmethoden .....	52
<b>4 Ergebnisse</b> .....	<b>55</b>
4.1 Optische Untersuchungen .....	57
4.1.1 Röntgenstreuung .....	57
4.1.2 Doppelbrechung .....	70
4.2 Thermische Untersuchungen .....	75
4.2.1 Differenzkalorimetrie .....	75
4.3 Mechanische Untersuchungen .....	84
4.3.1 Zugversuch .....	84
<b>5 Diskussion</b> .....	<b>93</b>
5.1 Zusammenhang zwischen Mechanik und Mikrostruktur .....	93
5.2 Interpretation der Messergebnisse mit Hilfe von Modellannahmen .....	94
5.2.1 Modell nach Takayanagi .....	94
5.2.2 Statistisches Modell .....	101
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>115</b>
6.1 Zusammenfassung .....	115
6.2 Ausblick .....	116
<b>7 Literatur</b> .....	<b>117</b>



# Nomenklatur

## Formelzeichen

A	Fläche	m <sup>2</sup>
A <sub>Peak</sub>	Fläche der Streupeaks	m <sup>2</sup>
A <sub>Halo</sub>	Fläche des Halos	m <sup>2</sup>
a	Kantenlänge einer Einheitszelle	m
a <sub>0</sub>	Regressionsparameter	
a <sub>i</sub>	Regressionsparameter	
b	Kantenlänge einer Einheitszelle	m
B	Halbwertsbreite einer Sichel/Peaks	°
c	Kantenlänge einer Einheitszelle	m
c <sub>0</sub>	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	m/s
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid	
c <sub>p</sub>	spezifische Wärmekapazität	J/gK
d <sub>M</sub>	Abstand Netzebenen / Molekülabstand	m
d	Lichtweg / Probendicke	m
D	Kristallitdurchmesser	m
E	Elastizitätsmodul (Sekantenmodul)	MPa
E <sub>0</sub>	Makroskopischer Elastizitätsmodul	MPa
E <sub>a</sub>	Amorpher Elastizitätsmodul	MPa
E <sub>k</sub>	Kristalliner Elastizitätsmodul	MPa
E <sub>min</sub>	Minimal erreichbarer Elastizitätsmodul	MPa
E <sub>max</sub>	Maximal erreichbarer Elastizitätsmodul	MPa
e <sub>i</sub>	Residuum	
f	Orientierungsfunktion / -faktor	
f <sub>a</sub>	Orientierungsgrad der amorphen Phase	
f <sub>c</sub>	Orientierungsgrad der kristallinen Phase / rel. Orientierung	
F	Kraft	N
h	Plancksches Wirkungsquantum	Js
H	Enthalpie	J/g
ΔH <sub>max</sub>	Maximal erreichbare Enthalpie der Probe	J/g
ΔH <sub>cc</sub>	Kristallisationsenthalpie	J/g

## Nomenklatur

---

$\Delta H_m$	Schmelzenthalpie	J/g
I	Streuintensität	
K	Scherrer-Konstante	
l	Länge	m
m	Masse	kg
N	natürliche Zahl	
n	Brechungsindex	
$\Delta n_f$	Formdoppelbrechung	
O <sub>2</sub>	Sauerstoff	
p	Druck	Pa
Q	Wärme	J
R <sup>2</sup>	Bestimmtheitsmaß	
s	Standardabweichung	
T	Temperatur	°C
T <sub>cc</sub>	Kalkristallisationstemperatur	°C
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur	°C
T <sub>m</sub>	Schmelztemperatur	°C
t	Zeit	s
v	Heizrate	K/s
W <sub>K</sub>	Energie der K-Schale eines Atoms	eV
W <sub>L</sub>	Energie der L-Schale eines Atoms	eV
X <sub>C</sub>	Kristallinitätsgrad	%
x <sub>i</sub>	Messwerte bei Regression	
Y <sub>i</sub>	Zufallsvariable	
z	Interferenzordnung	
$\alpha$	Winkel der Einheitszelle zwischen b und c	°
$\beta$	Winkel der Einheitszelle zwischen a und c	°
$\gamma$	Winkel der Einheitszelle zwischen a und b	°
$\Gamma$	optischer Gangunterschied	m
$\varepsilon$	Dehnung	%
$\varepsilon_y$	Streckdehnung	%
$\theta$	Winkel zwischen einfallendem Strahl und Gitterebene	°
$\lambda$	Wellenlänge	m



---

$\lambda_0$	Wellenlänge im Vakuum	m
$\lambda_{K\alpha}$	Wellenlänge des $K_\alpha$ Übergangs	m
$\lambda_v$	Verstreckgrad	
$\Lambda$	Takayanagi-Parameter	
$\kappa_i$	Regressionskoeffizienten	
$\sigma$	mechanische Spannung	MPa
$\sigma_y$	Streckspannung	MPa
$\varphi$	Azimutalwinkel	°
$\Phi$	Takayanagi-Parameter	

## Abkürzungen

AFM	Kraftfeldmikroskop (atomic force microscope)
CSD	Karbonisierte Softdrinks (carbonised softdrinks)
DSC	Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry)
NMR	Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance)
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
A-PET	Amorphes Polyethylenterephthalat
C-PET	Kristallines Polyethylenterephthalat
G-PET	Glykolmodifiziertes Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
STM	Rastertunnelmikroskop (scanning tunneling microscope)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TMA	Thermo-mechanische Analyse



## Abstract

Thermoforming is a well established process for manufacturing of plastic parts. Nevertheless, it is relatively unknown and not very well developed in terms of technological aspects. Process parameter settings and further developments of parts are based on experience and are found empirically, respectively. Here, a saturation limit is reached, i.e. further developments cannot be performed but with high effort. To meet the requirements of the market or even open new markets, it is necessary to make the thermoforming process more reproducible and to have an in-depth investigation of the process. Newest trends in machine manufacturing industry show a promising development in this direction (instrumented machines, new machine controls,...).

In this work, moulded parts have been manufactured by means of a process which is very similar to thermoforming in industrial scale, but this process is much more defined in terms of temperature control and forming velocity. For this, a servo hydraulic universal machine was used, the heating was done by means of convection instead of infrared heating which is common in an industrial environment. It was ensured to test all relevant settings by variation of the process parameters in a very wide field.

In this way, parts from A-PET were manufactured well-defined. These parts were investigated in terms of their micro structure and their mechanical properties. These material properties were pulled together with the process parameter settings in order to identify relevant process parameters.

Between microstructure and mechanical properties, no direct interrelationship could be established. To enable a prediction of the mechanical properties of the moulded parts, a well established material model was used. Unfortunately, the results are not satisfying; hence the model was expanded to take into account the anisotropy of the material samples.

To predict the mechanical properties as well as the microstructure as a function of the process parameter settings, the phenomenological approach of the multiple nonlinear regression analysis was chosen. The results of this test analysis are absolutely satisfying and allow the direct prediction of mechanical properties as well as the microstructure, which influences further important parts properties such as optical or barrier properties.



# 1 Einleitung und Zielsetzung

Polyethylenterephthalat (PET) ist beständig gegen verdünnte Säuren, Kohlenwasserstoffe, Öle, Fette, Ester und Alkohole. Ferner zeigt es gute Sperreigenschaften gegenüber unpolaren Gasen wie O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> [38] und zählt deshalb zu den Verpackungsmaterialien, die von Jahr zu Jahr mit steigender Tendenz Marktanteile erobern und somit stetig an Bedeutung gewinnen [49]. Ausgehend von einem jährlichen PET-Verbrauch von ca. 5,6 Mio. Tonnen weltweit für das Jahr 1999 wuchs der PET-Verbrauch jährlich um weitere 10-15% auf 13,5 Mio. Tonnen im Jahr 2007 und wird voraussichtlich im Jahr 2015 20 Mio. Tonnen erreichen (Abb. 1). Aufgrund der hervorragenden Eigenschaften der Verpackungen aus PET werden kontinuierlich neue Anwendungsbereiche erschlossen [20]. So werden mittlerweile neben den etablierten Füllgütern wie karbonisierte Softdrinks (CSD), Mineralwasser und Speiseöl zunehmend auch Bier, Milch, Isotonische Getränke, Tee und Wein in PET-Verpackungen abgefüllt [2].

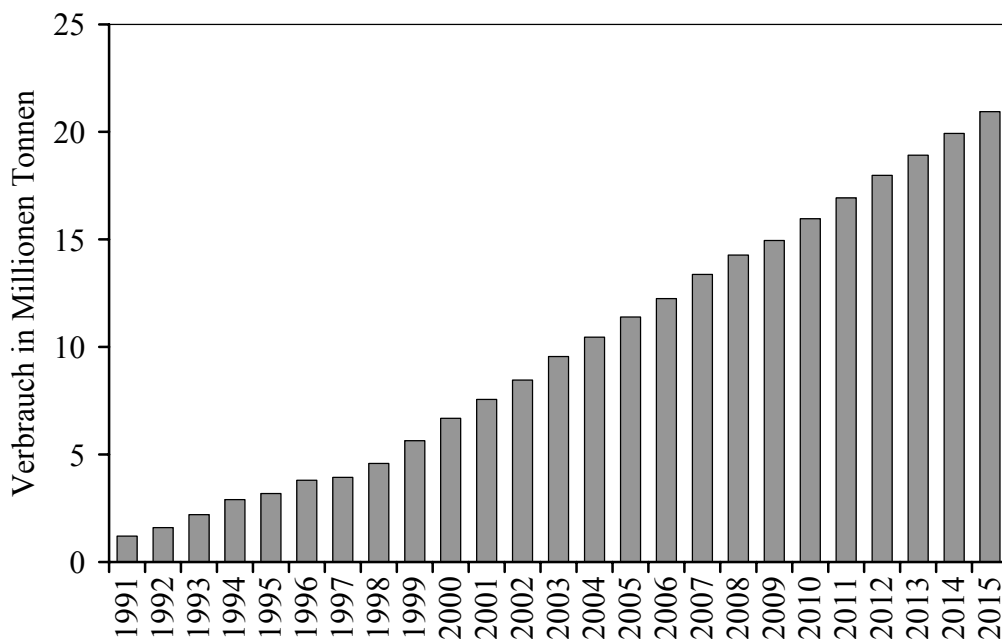


ABB. 1: WELTJAHRESVERBRAUCH VON POLYETHYLENTEREPHTHALAT

Softdrinks haben bis dato einen weltweiten Gesamtanteil von 40% am gesamten PET-Verbrauch [48]. Auf dem zweiten Platz liegt Mineralwasser mit einem Marktanteil von rund 20% [50]. Allein in den letzten fünf Jahren hat sich der Einsatz von PET-Verpackungen für diese Anwendung verdreifacht [58]. Als Textilfaser (Polyester) wird PET auch aufgrund weiterer nützlicher Eigenschaften eingesetzt. Es ist knitterfrei, reißfest, witterungsbeständig

und nimmt nur sehr wenig Wasser auf. Letzteres prädestiniert PET als Stoff für Sportkleidung, die schnell trocknen muss. Auch in der Lebensmittelindustrie wird PET als Verpackung für Wurst, Käse u.ä. bevorzugt eingesetzt. Es kann amorph verarbeitet werden und ist in dieser Form absolut farblos und von hoher Lichtdurchlässigkeit.

Für die Verarbeitung von PET kommen vornehmlich drei verschiedene Verfahren zur Anwendung.

Textile Fäden und Fasern aus PET werden im **Schmelzspinnverfahren** hergestellt. Dabei wird PET extrudiert und die Schmelze durch Düsen geleitet. Die aus den Düsen austretende Schmelze wird mit Geschwindigkeiten von bis zu mehreren Metern pro Sekunde abgezogen, abgekühlt und bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur nochmals nachverstreckt. Dabei wird der Werkstoff sehr stark in Faserrichtung orientiert.

Das **Blasformen** von PET kommt bei der Herstellung geschlossener Hohlkörper wie beispielsweise Flaschen zum Einsatz. Dabei wird ein spritzgegossener Vorformling aufgeheizt und mittels Druckluft in eine Hohlform aufgeblasen. Die dabei auftretenden Belastungsfälle und Dehngeschwindigkeiten sind nicht mit denen des Schmelzspinnverfahrens vergleichbar.

Mittels **Thermoformen** wird PET hauptsächlich zu Bechern und Lebensmittelverpackungen verarbeitet. Die Belastungsfälle sind sehr ähnlich dem Blasformen, jedoch herrschen abweichende Dehngeschwindigkeiten vor [64]. Das beim Thermoformen verarbeitete Halbzeug ist in der Regel extrudiert, während es beim Blasformen spritzgegossen ist.

Es existieren neben unterschiedlichen PET-Klassen (A-PET, C-PET, G-PET - vgl. Kapitel 2.1) verschiedene Werkstofftypen für die Anwendung mit den genannten Verfahren. Diese Typen unterscheiden sich durch deren intrinsische Viskosität. Neben diesen unterschiedlichen PET-Typen sorgt in erster Linie die Art der Verarbeitung für eine starke Beeinflussung der Formteileigenschaften. Bei jedem der Verarbeitungsprozesse haben die Prozesseinstellungen einen großen Einfluss auf Festigkeit, Steifigkeit, Haptik, Optik, Geometrie sowie Barriereigenschaften. Abb. 2 zeigt drei verschiedene Formteile aus PET, die unter Verwendung unterschiedlicher Prozesseinstellungen gefertigt wurden. Die unterschiedliche Lichtdurchlässigkeit ist deutlich erkennbar. Bislang wurden nur wenige Untersuchungen zur Klärung des Einflusses der Prozessparameter beim Thermoformen auf die Formteileigenschaften durchgeführt [26, 27]. Eine Hauptursache dafür ist, dass

Thermoformmaschinen erst in jüngster Zeit definierte und reproduzierbare Einstellungen erlauben [65].



ABB. 2: EINFLUSS DER VERARBEITUNGSPARAMETER AUF DIE OPTISCHEN EIGENSCHAFTEN VON FORMTEILEN AUS PET

Die optimalen Prozesseinstellungen werden seither empirisch oder aus Erfahrungswerten gewonnen. Die Anforderungen des Marktes, immer komplexere Verpackungen mit immer weniger Materialeinsatz zu realisieren, bringt das Verfahren an Grenzen, mit den althergebrachten Methoden weitere Verbesserungen sowohl des Prozesses als auch der Produktgestaltung vorzunehmen. Dies ist nur noch unter großem Zeit- und Kostenaufwand möglich, dem die Anforderungen des Marktes, immer schneller und kostengünstiger entwickeln und produzieren zu müssen, gegenüberstehen.

Ziel dieser Arbeit ist deshalb, den Einfluss der Verarbeitungsparameter beim Thermoformen von amorphem Polyethylenterephthalat (A-PET) auf das Eigenschaftsprofil von Formteilen zu untersuchen.

Abb. 3 zeigt vereinfacht, wie die Einflüsse auf das Eigenschaftsprofil zusammenhängen. Bereits die Verarbeitung des Rohstoffes zu einem Halbzeug mittels Extrusion oder Kalandrierung beeinflusst das Thermoformverhalten des Materials (z. B. Einkoppelverhalten von Infrarotstrahlung). Ebenso haben die Einstellungen der Prozessparameter (z. B. Temperatur von Infrarotstrahlern) Auswirkungen auf den Formgebungsprozess (z. B. Halbzeugtemperatur). Hier wird festgelegt, wie das Halbzeug bei der Umformung zum Formteil belastet wird (z. B. geringere Scherkräfte bei höherer Halbzeugtemperatur). Dies

wiederum beeinflusst die Ausbildung der Mikrostruktur und damit auch die makroskopischen Eigenschaften des Formteiles. Diese sind also von einer Vielzahl von Parametern abhängig, die untereinander wechselwirken. Aufgrund dieses hohen Komplexitätsgrades des Verfahrens ist es nicht möglich, den Prozess selbst im Detail zu untersuchen.

In dieser Arbeit soll daher der Einfluss der Verarbeitungsparameter direkt auf die finalen Eigenschaften des Formteiles untersucht werden. Aus diesem Grund wird die Systemgrenze wie in Abb. 3 mit einer gestrichelten Linie dargestellt festgelegt. Dazu wird ein Halbzeug gewählt, das aus einer einzigen Charge stammt und daher konstante Werkstoffeigenschaften besitzt. Auf diese Art und Weise kann der Einfluss des Extrusionsprozesses auf Formverhalten und Formteileigenschaften eliminiert werden. Ebenso wird eine Anlage zur Formteilherstellung verwendet, die definierte und reproduzierbare Prozesseinstellungen erlaubt.

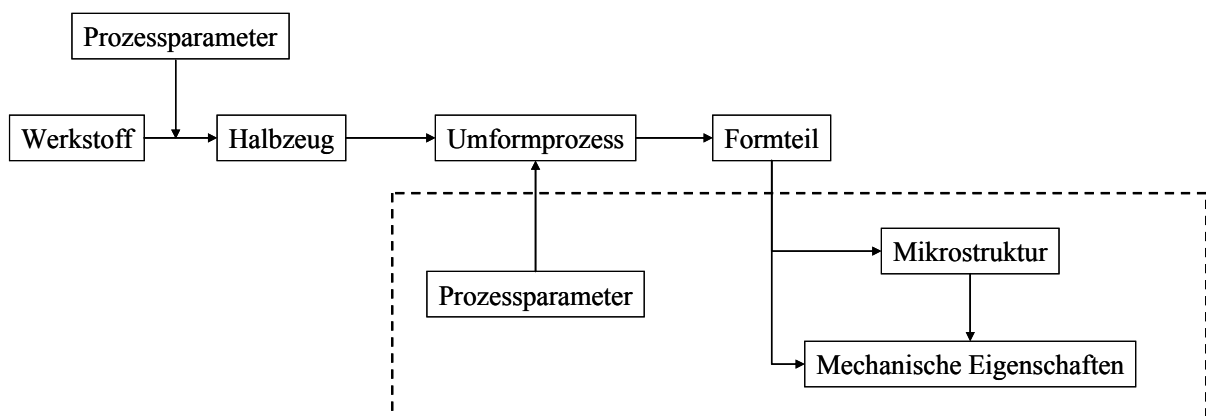


ABB. 3: EINFLUSSGRÖßEN AUF DIE EIGENSCHAFTEN VON THERMOFORMTEILEN



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Struktur von PET

Polyethylterephthalat (PET), Abb. 4, ist ein durch Polykondensation hergestellter thermoplastischer Kunststoff aus der Familie der Polyester. Die Monomere, aus denen PET hergestellt wird, sind Terephthalsäure (1,4-Benzoldicarbonsäure) und Glykol (1,2-Dihydroxyethan).

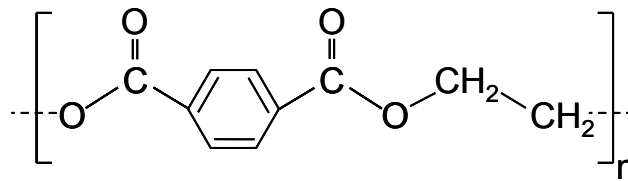


ABB. 4: STRUKTURFORMEL VON POLYETHYLTEREPHTHALAT

PET ist polar aufgebaut, dadurch entstehen starke zwischenmolekulare Kräfte. Das Makromolekül ist zudem linear aufgebaut ohne Vernetzungen. Beides sind Voraussetzungen für teilkristalline Bereiche. Durch diese Bereiche ergibt sich auch eine hohe Schlagzähigkeit, Bruchfestigkeit und Formbeständigkeit.

Polyethylterephthalat ist ein sehr langsam kristallisierendes Material, durch ein zügiges Abkühlen der Schmelze kann daher der Grad der sich ausbildenden Kristallstrukturen stark beeinflusst werden.

Für die technische Anwendung wird zwischen kristallinem PET (C-PET), amorphem PET (A-PET) und glykolmodifiziertem PET (G-PET) unterschieden. C-PET liegt als Halbzeug in kristalliner, opaker Form vor, wohingegen A-PET glasklar ist [17]. Dies soll aber nicht darüber hinwegtäuschen, dass auch A-PET einen, wenn auch geringen, Anteil an kristallinen Strukturen besitzt. Diese sind aber so klein und besitzen einen so geringen Anteil am Gesamtvolumen des Halbzeugs, dass sie das sichtbare Licht nicht in einem Maße streuen, als dass es vom menschlichen Auge wahrgenommen werden könnte.

A-PET neigt zu dehnungsinduzierter Kristallisation beziehungsweise kristallisiert ab der Kaltkristallisationstemperatur  $T_{cc}$ , die zwischen der Glasübergangstemperatur und der Schmelztemperatur liegt [17]. Bei einigen Anwendungen, beispielsweise in der Verpackungstechnik, ist eine Kristallisation aus optischen Gründen nicht erwünscht, weshalb glykolmodifiziertes PET (G-PET) Verwendung finden kann. Bei dieser Variante des PET verhindert

das bei der Polymerisierung beigefügte Glykol eine Kristallisation des Werkstoffes auch nach einem Aufschmelzen.

In dieser Arbeit wird aus zwei Gründen reines A-PET verwendet. Einerseits ist A-PET in der Verpackungstechnik sehr weit verbreitet und stellt damit einen für diese Branche hochinteressanten Werkstoff dar, andererseits besteht die Möglichkeit der gezielten Einflussnahme auf die Mikrostruktur durch die Wahl geeigneter Verfahrensparameter. Eine genauere Charakterisierung des verwendeten Halbzeuges findet sich in Kapitel 3.1.

Die kristallinen Anteile von PET besitzen eine triklinische Einheitszelle mit  $a=4,56 \text{ \AA}$ ,  $b=5,94 \text{ \AA}$ ,  $c=10,75 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=98,5^\circ$ ,  $\beta=118^\circ$ ,  $\gamma=112^\circ$  [8], wobei die Polymerkette parallel zur c-Achse liegt (Abb. 5).

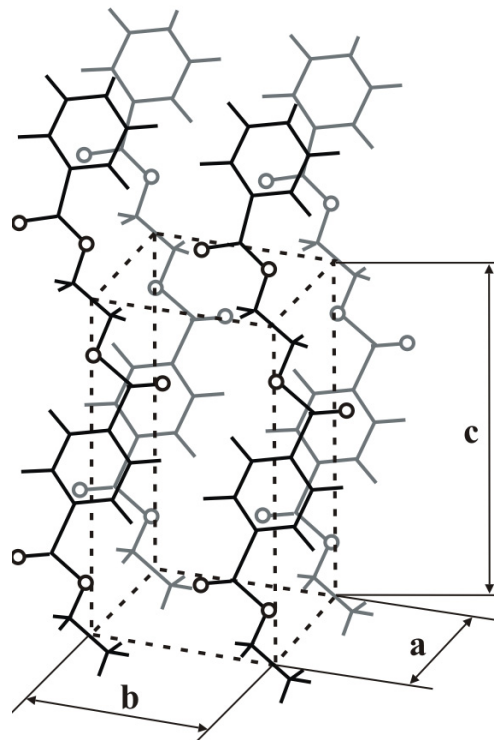


ABB. 5: EINHEITSZELLE VON POLYETHYLENTEREPHTHALAT

Da alle Winkel von  $90^\circ$  verschieden sind, entsprechen die Kantenlängen der Einheitszelle nicht den Abständen der Netzebenen. Diese sind vielmehr aus trigonometrischen Beziehungen zu errechnen und können Tabelle 1 entnommen werden.

**Tabelle 1: Netzebenenabstände von Polyethylterephthalat [19]**

Netzebene hkl	Abstand $d_M$ [Å]
(010)	5,059
( $\bar{1}$ 10)	3,944
(100)	3,467
(210)	1,977
(200)	1,733
(0 $\bar{1}$ 1)	5,399
( $\bar{1}$ 11)	4,170
(011)	3,775
( $\bar{1}$ $\bar{1}$ 1)	3,204
(0 $\bar{2}$ 1)	2,736
(101)	2,756
( $\bar{1}$ 12)	3,603
( $\bar{1}$ 03)	3,371
(0 $\bar{1}$ 3)	3,105
(003)	2,906
( $\bar{1}$ 13)	2,760

Bei der Verarbeitung können sehr unterschiedliche Kristallstrukturen in PET erzeugt werden [55]. Der resultierende Kristallinitätsgrad ist in hohem Maße von der Nukleierung sowie der Geschwindigkeit des Kristallwachstums abhängig. Der Sphärolithdurchmesser ist stark von der volumetrischen Nukleierungsrate abhängig, die Nukleierung wiederum hängt von der thermischen Vorgeschichte sowie der Kristallisationstemperatur ab [59].

## 2.2 Methoden zur Untersuchung der Mikrostruktur

### 2.2.1 Röntgenstreuung

#### 2.2.1.1 Röntgenerzeugung

Röntgenstrahlung ist elektromagnetische Strahlung von relativ kurzer Wellenlänge  $\lambda$ . Für die Strukturanalyse von teilkristallinen Kunststoffen mittels Röntgenstrahlbeugung werden gewöhnlich Strahlen mit Wellenlängen zwischen 0,05 und 0,3 nm verwendet. Diese Strahlung wird erzeugt, indem Elektronenstrahlen, die im Hochvakuum von einer Glühkathode emittiert

werden, mit einer starken elektrischen Gleichspannung (10 – 100 kV) beschleunigt werden und auf eine in der Regel metallische Anode auftreffen. In der Anode wird die kinetische Energie der Elektronen zur Erzeugung von Röntgenstrahlung genutzt, ein Teil jedoch auch in Wärme umgewandelt.

Durch Ablenken der Elektronen der Kathodenstrahlung an den Atomkernen des Anodenmaterials entsteht das kontinuierliche Spektrum der Bremsstrahlung. Die Elektronen werden abgebremst und geben einen Teil ihrer Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung ab. Die Energie dieser Bremsstrahlung hängt von der Flugbahn der Elektronen ab, die wiederum vom Abstand der Elektronen zu den Atomkernen abhängt. Daraus ergibt sich ein breites Energiespektrum der emittierten Röntgenstrahlung.

Diesem Strahlungsspektrum sind scharfe Linien, die sogenannte charakteristische Röntgenstrahlung des Anodenmaterials, überlagert. Sie entsteht dadurch, dass innere Elektronenschalen, welche durch die energiereichen eingestrahlteten Elektronen ionisiert worden waren, durch Elektronen aus benachbarten Schalen unter Emission von Röntgenstrahlen wieder aufgefüllt werden. So gilt zum Beispiel für die  $K_\alpha$ -Strahlung:

$$\frac{h \cdot c_0}{\lambda_{K_\alpha}} = W_L - W_K \quad (2.1)$$

$h = 6,6252 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$  Plancksches Wirkungsquantum

$c_0 = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$  Lichtgeschwindigkeit

$W_L - W_K$  Energiedifferenz der L- und K-Schalen des Atoms

Entsprechend wird die  $K_\beta$ -Strahlung durch Elektronenübergänge aus der M-Schale in die K-Schale hervorgerufen, die  $L_\alpha$ -Strahlung durch Übergänge von der M- in die L-Schale usw. (siehe Abb. 6).

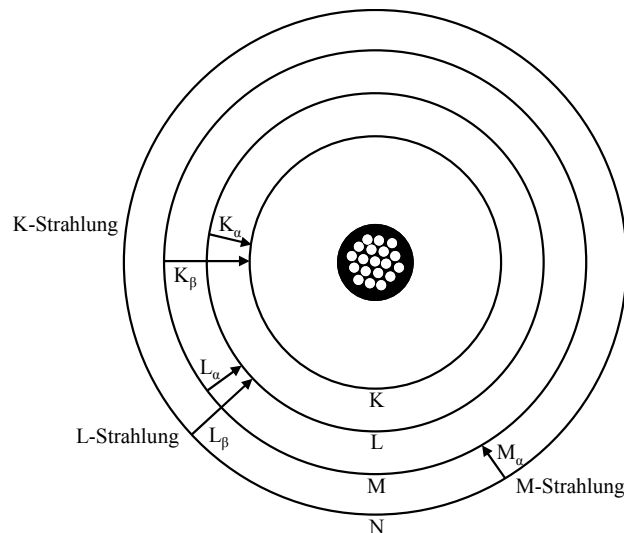


ABB. 6: ENTSTEHUNG DER CHARAKTERISTISCHEN STRAHLUNG

### Synchrotronstrahlung

Synchrotronstrahlung entsteht, wenn leichte geladene Teilchen wie beispielsweise Elektronen sich mit nahezu Lichtgeschwindigkeit bewegen und von einem Magneten abgelenkt werden. Die Elektronen werden in Speicherringen beschleunigt und erzeugen durch ihre Radialbeschleunigung an Ablenkmagneten eine "magnetische Bremsstrahlung". Diese Strahlung hat eine sehr hohe Energiedichte, eine geringe Strahldivergenz und ist stark polarisiert. Üblicherweise wird die Energie der Teilchen in Elektronenvolt (eV) gemessen. In Speicherringen erreichen Teilchen je nach Bauart eine Bewegungsenergie von einigen Tausend eV (keV) bis zu einigen Milliarden eV (GeV). Dies bedeutet, dass es sich um ein emittiertes polychromatisches Strahlungsspektrum im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 0,01 nm handelt [53].

Zur Erzeugung monochromatischer Strahlung wird die mehrfache Reflexion an Kristallen ausgenutzt. Dabei wird aus der polychromatischen Strahlung durch Interferenzfilter eine definierte Wellenlänge separiert.

Der Vorteil von Synchrotronstrahlung im Vergleich zu Strahlung, die mittels einer Röntgenröhre erzeugt wird, liegt in der vielfach höheren Energiedichte. Dadurch erhalten die Beugungsbilder eine deutlich höhere Brillanz. Ebenso kann eine Messung innerhalb von wenigen Sekunden bis Minuten durchgeführt werden. Aufnahmen unter Verwendung konventioneller Röntgenröhren benötigen eine Belichtungszeit von mehreren Stunden bis Tagen, um vergleichbare Resultate zu erzielen.

### 2.2.1.2 Physikalisches Prinzip der Röntgenstreuung

Die Diffraktion von Röntgenstrahlung [3, 41] stellt eine Methode dar, mit der die Struktur von Materie auf Längenskalen unterhalb von  $1\ \mu\text{m}$  untersucht werden kann. Die Röntgendiffraktion an Polymeren, insbesondere der Streuung an Fasermaterialien ist in [1] näher beschrieben. Die Vorteile dieser Methode gegenüber Mikroskopiemethoden wie Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscope – STM), Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope – AFM) oder Transmissionselektronenmikroskop (TEM) liegen zum einen darin, dass die Probe nicht zerstört werden muss, um eine Aufnahme zu erlangen, und dass die gewonnenen Daten einen Mittelwert über den betrachteten Probenraum ergeben, die Methode also vergleichsweise unempfindlich gegenüber lokalen Schwankungen der Probe ist. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit, Informationen über das gesamte Volumen der Probe und nicht nur über die Oberfläche zu gewinnen. Ein Nachteil ist, dass bei der Röntgenstreuung der reale Raum mittels einer Fouriertransformation abgebildet wird. Da bei der Aufnahme der Daten die Information über die Phase der gestreuten Intensität verloren geht, erfordert die Interpretation der Daten in der Regel Modellannahmen.

Das Braggsche Streugesetz beschreibt die Streuung von Röntgenstrahlen an zueinander parallel angeordneten Ebenen von Atomen eines Kristalls. Unter der Annahme, dass jede Netzebene einen kleinen Teil der einfallenden Röntgenstrahlung reflektiert, ergibt sich für den Fall der spekulären Reflexion an den Ebenen dann ein gestreuter Strahl, wenn die reflektierten Strahlen der zueinander parallelen Ebenen konstruktiv miteinander interferieren.

Für ein Gitter mit dem Ebenenabstand  $d_M$  beträgt der Gangunterschied der von zwei benachbarten parallelen Ebenen reflektierten Strahlen  $2d_M \sin \theta$ , wobei  $\theta$  der Winkel zwischen der Gitterebene und dem einfallendem Strahl ist (Abb. 7). Konstruktive Interferenz entsteht genau dann, wenn dieser Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen  $N$  der Wellenlänge  $\lambda$  entspricht, so dass gilt

$$2d_M \sin \theta = N\lambda \quad (2.2)$$

was einen einfachen Zusammenhang zwischen den Abständen der Atome des Kristallgitters und dem beobachteten Streubild herstellt.

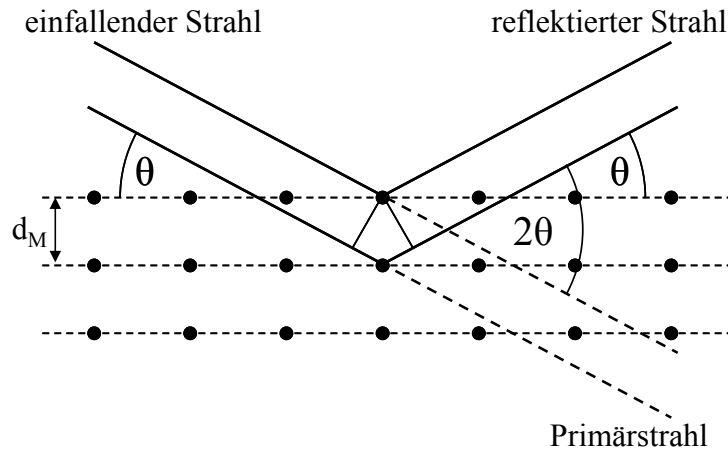


ABB. 7: BRAGG-REFLEXION

Um für amorphe Materialien derartige Überlegungen anstellen zu können, benötigt man die allgemeine Streutheorie, da aufgrund der fehlenden Fernordnung keine regelmäßigen Gitter mehr vorliegen. Dennoch gibt es gewisse Abstände, die besonders häufig auftreten, so zum Beispiel der mittlere Abstand der Moleküle  $d_M$ , der im wesentlichen dem Durchmesser der Moleküle entspricht.

Da neben dem mittleren Molekülabstand noch weitere Abstände häufig vorkommen können, überlagern sich mehrere dieser Streuintensitäten, so dass im Streubild lediglich ein „amorpher Halo“ (Abb. 9 bzw. Abb. 31a) beobachtet werden kann mit meistens nur einem breiten Maximum, aus dessen Lage der mittlere Molekülabstand  $d_M$  bestimmt werden kann durch

$$d_M = \frac{3 \lambda}{4 \sin \theta} \quad (2.3)$$

Je nach Größe des Ablenkwinkels wird zwischen der Weitwinkel-, der Kleinwinkel- und der Volumenstreuung unterschieden (Abb. 8). Für morphologische Untersuchungen ist jedoch nur die Weitwinkel- und die Kleinwinkelstreuung relevant. Aus Gleichung (2.2) ist ein reziproker Zusammenhang zwischen Streuwinkel und Netzebenenabstand bzw. streuendem Objekt zu erkennen. Je kleiner der beobachtete Streuwinkel, desto größer ist also das streuende Objekt.

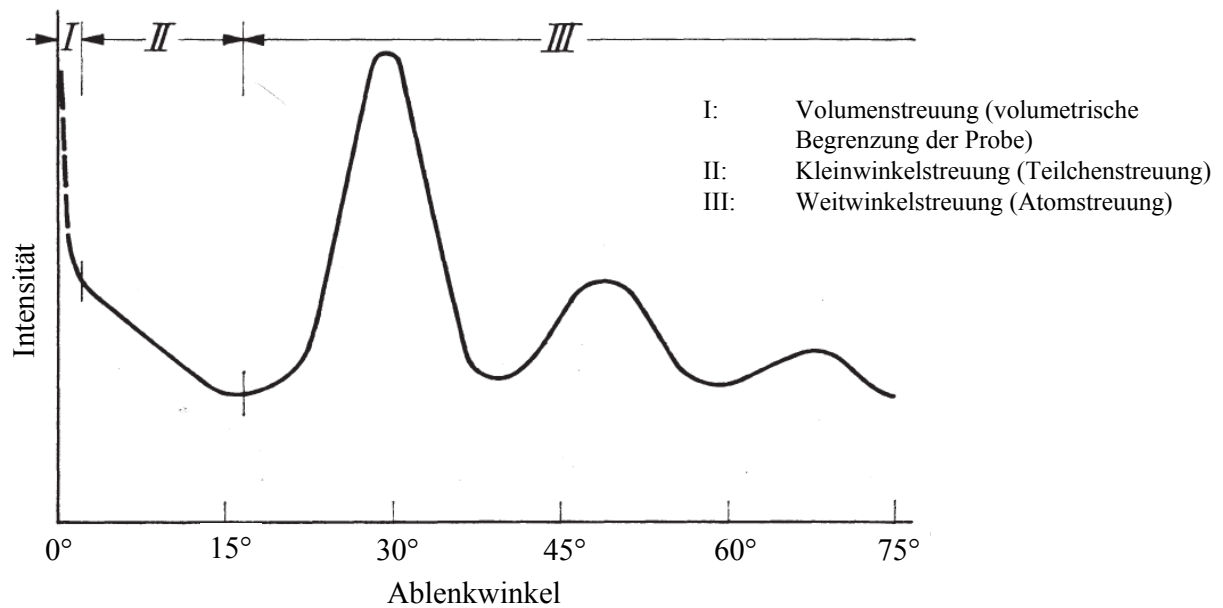


ABB. 8: ABGRENZUNG WEITWINKEL-, KLEINWINKEL- UND VOLUMENSTREUUNG [9]

### 2.2.1.3 Weitwinkelstreuung

Die Weitwinkelstreuung bildet die atomare und molekulare kristalline Struktur unterhalb der Nanometer-Dimension durch elastische Beugung ab [21].

Dieses Verfahren liefert Informationen über die Elektronendichte des untersuchten Materials im Größenordnungsbereich bis 20 Å. Es können also Kristallstrukturen wie der Abstand der Molekülketten, Netzebenenabstände oder auch die Dicke der kohärenten Schichtpakete bestimmt werden.

#### Kristallinitätsgrad

Die amorphen Bereiche des untersuchten Materials tragen zu einem sehr diffusen Signal bei, dem sogenannten Halo. Auf diesem Halo können je nach Kristallinität und Ausrichtung der Kristallebenen einzelne Peaks auftreten, die den Kristallebenen entsprechen (Abb. 9).



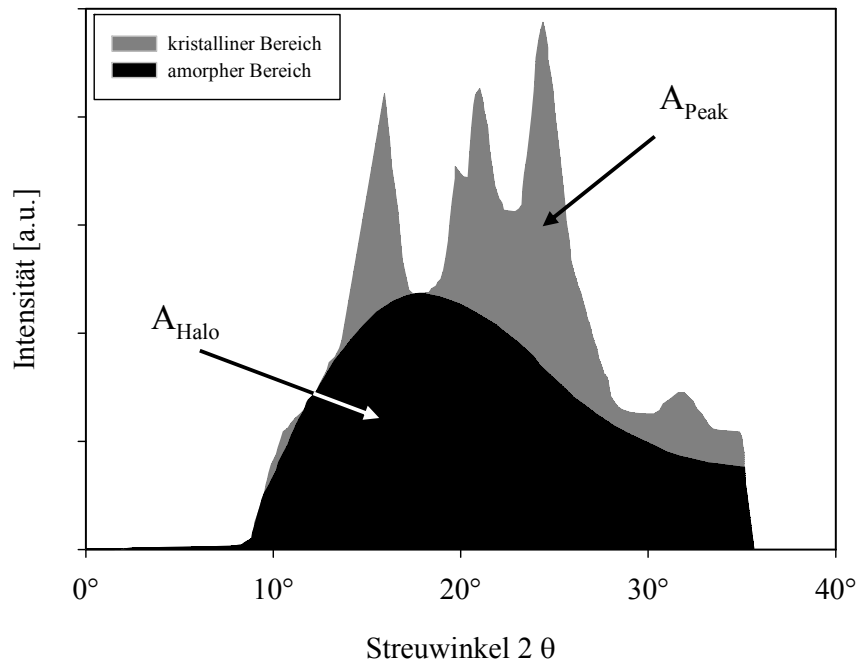


ABB. 9: WEITWINKELSTREUUNG MIT ANTEILEN AUS AMORPHEN UND KRISTALLINEN BEREICHEN

Aus dem Verhältnis der Flächen des Halos und des gesamten Messsignals lässt sich der Kristallinitätsgrad  $X_c$  wie folgt bestimmen:

$$X_c = \frac{A_{\text{Peak}}}{A_{\text{Peak}} + A_{\text{Halo}}} \quad (2.4)$$

Da sich die Peaks und der Halo überlagern, sind zur Bestimmung der Größe und Form der Halofläche Referenzmessungen an rein amorphem Material durchzuführen [51].

### **Abschätzung der Korngröße aus der Halbwertsbreite der Beugungslinien**

Aus der Verbreiterung der mit dem Bragg-Brentano-Verfahren ermittelten Streupeaks lässt sich gemäß der Scherrer-Formel die mittlere Korngröße abschätzen [57, 66] (Abb. 10).

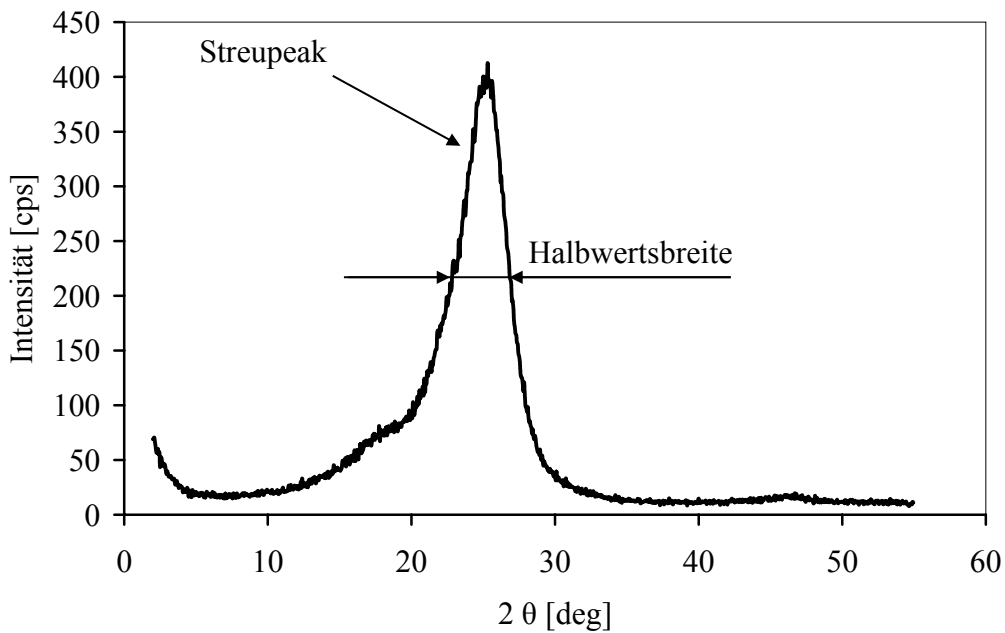


ABB. 10: STREUPEAK UND HALBWERTSBREITE

Unter der Annahme kugelförmiger Körner ergibt sich für die Kristallitgröße  $D$  nach der Scherrer-Formel (2.5):

$$D = \frac{K\lambda}{\Delta 2\theta \cdot \cos \theta} \cdot \frac{180^\circ}{\pi} \quad (2.5)$$

$\Delta 2\theta$  ist die Halbwertsbreite des Streupeaks,  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und  $\theta$  der Bragg-Winkel bzw.  $2\theta$  der Streuwinkel. Die Scherrer-Konstante  $K$  ist von der Kristallgestalt abhängig und liegt zwischen 0,89 und 1,39.

Es ist zu beachten, dass die Halbwertsbreite nicht nur von der Korngröße der Kristallite sondern auch in nicht zu vernachlässigendem Maße von apparativen Parametern (Spaltbreiten, Wellenlängen-Unschärfe der Primärstrahlung) abhängt. Daher können diese Daten nur relativen Charakter haben und nicht als Absolutwerte betrachtet werden.

Aus dem Auftreten höherer Beugungsordnungen können Rückschlüsse auf die Anzahl der kohärenten Schichten gezogen werden. Bei Einkristallen können 10 und mehr Beugungsordnungen beobachtet werden. Bei teilkristallinen Polymeren dagegen ist bereits die zweite Ordnung kaum noch detektierbar.

### Bestimmung der Orientierung mittels Röntgenanalyse

Abb. 11 zeigt die schematische Intensitätsverteilung eines Beugungsbildes einer anisotropen Polymerprobe, wie sie beispielsweise durch Verstrecken mittels Thermoformen entstehen kann.

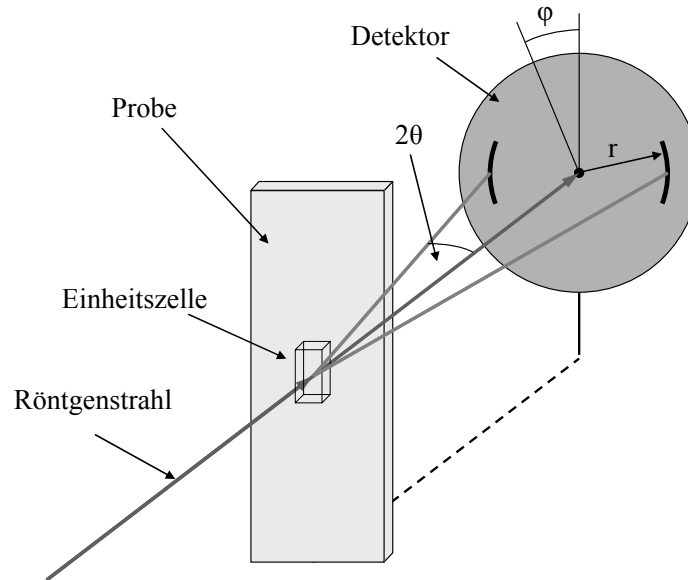


ABB. 11: SCHEMATISCHE INTENSITÄTSVERTEILUNG

Isotrope Materialien können als Pulver modelliert werden. Die Kristallite liegen in statistisch ungeordneter Form vor, ähnlich den Körnern eines Kristallpulvers. Die Reflexe des an den Kristallebenen gebeugten Röntgenstrahls haben aus diesem Grund die Form konzentrischer Ringe, der sogenannten Debye-Scherrer-Ringe (Abb. 12). Aus dem Radius der Ringe, aus dem sich mit dem Abstand zwischen Probe und Detektor der Beugungswinkel ermitteln lässt, lässt sich mit Gleichung (2.2) der Abstand der Kristallebenen berechnen.

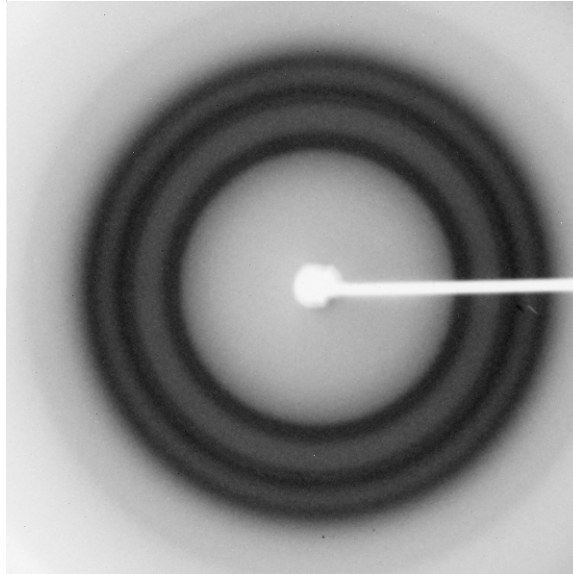


ABB. 12: DEBYE-SCHERRER-RINGE EINES ISOTROPEN POLYETHYLENTEREPHTHALATS

Liegt eine Anisotropie vor, so ist die azimutale Intensitätsverteilung der Ringe nicht mehr konstant, es bilden sich sogenannte Sichel, die orthogonal zur Vorzugsrichtung der untersuchten Probe liegen (Abb. 13). Die Breite dieser Sichel ist reziprok proportional zum Grad der Anisotropie des Materials.

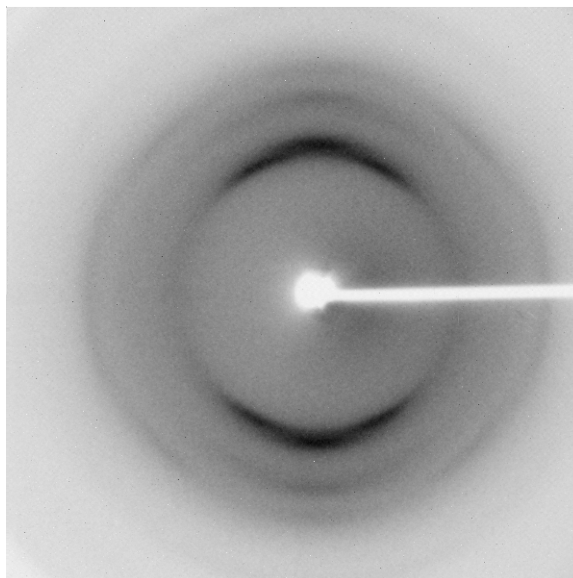


ABB. 13: SICHELFORMIGE INTENSITÄTSVERTEILUNG EINES ANISOTROPEN POLYETHYLENTEREPHTHALATS

Eine quantitative Analyse der Anisotropie kann mit Hilfe des Hermans'schen Orientierungsfaktors  $f$  vorgenommen werden [30-32].

$$f = \frac{3 \langle \cos^2 \Delta\varphi \rangle - 1}{2} \quad (2.6)$$

Wobei

$$\langle \cos^2 \Delta\varphi \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\varphi) \cos^2 \varphi \sin \varphi \, d\varphi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\varphi) \sin \varphi \, d\varphi}$$

Mit  $I$  Streuintensität

$\varphi$  Winkel zwischen der Polymerkettenachse und der Vorzugsrichtung

Dieses Verfahren ist für die Auswertung idealer Beugungsbilder hervorragend geeignet, in der Praxis jedoch haben Messrauschen sowie leichte Verkippungen der Probe und des Detektors einen großen Einfluss auf den errechneten Orientierungsfaktor. Aufgrund der relativ unkomplizierten Bestimmung sowie der Robustheit gegenüber leichten Ungenauigkeiten im Messaufbau hat sich die sogenannte relative Orientierung  $f_c$  als praktikabel erwiesen. Hierzu wird die Halbwertsbreite  $B$  eines Peaks der azimuthalen Intensitätsverteilung (Abb. 14), die einer Sichelbreite entspricht, auf den halben Umfang des entsprechenden Debye-Scherrer-Ringes bezogen:

$$f_c = \frac{180^\circ - B}{180^\circ} \quad (2.7)$$

Mit  $B$  Halbwertsbreite eines Peaks

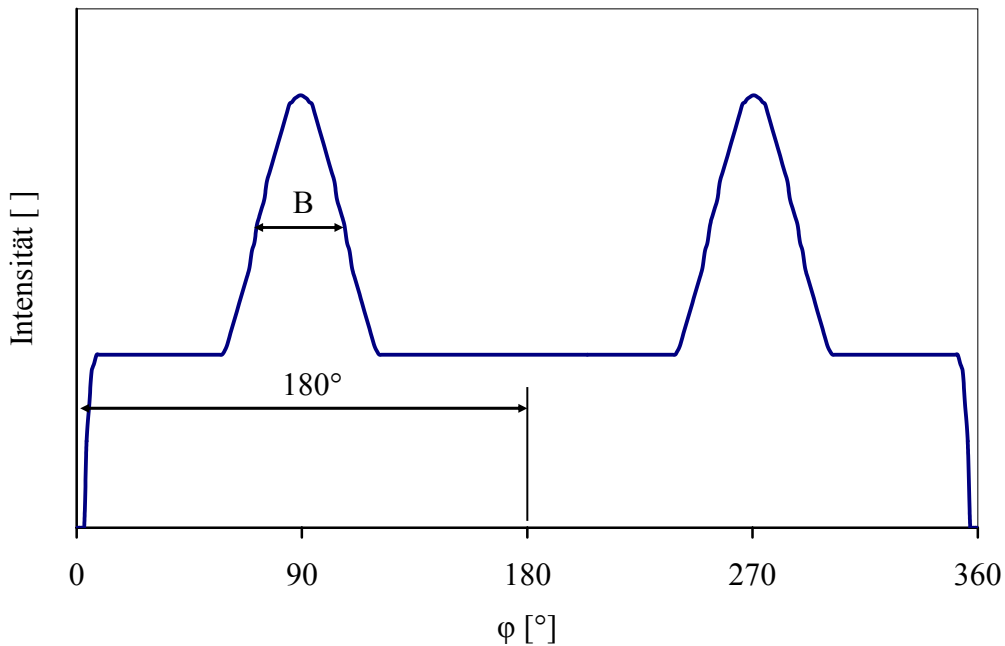


ABB. 14: AZIMUTALE INTENSITÄTSVERTEILUNG

Die relative Orientierung kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wobei 0 einer vollständig ungeordneten Anordnung entspricht, der Wert 1 eine vollständige Orientierung repräsentiert.

### 2.2.1.4 Kleinwinkelstreuung

Die Kleinwinkel-Röntgen-Streuung dagegen ist ein klassisches Untersuchungsinstrument der Kolloidchemie und der Polymerphysik. Die Röntgen-Beugung an Partikeln bis etwa 50 nm Durchmesser kann mittels der Guinier- und der Porod-Analyse [54] verstanden werden. Oberhalb dieser Größenordnung dominieren jedoch zunehmend Brechungseffekte [29] (Refraktion). Unabhängig von dieser Unterscheidung sind die relativen Signaländerungen jedoch in gleicher Weise von der Elektronendichte und der inneren Ober-/Grenzfläche (spezifische Oberfläche) abhängig, so dass es bei einem Probekörper-Vergleich nicht wesentlich auf die Abgrenzung von Beugungs- und Brechungseffekten ankommt [28].

Diese Methode eignet sich also zur Untersuchung der Elektronendichte aus größeren Bereichen, beispielsweise zur Bestimmung der Anordnung der Kristallite.

Aufgrund der kleinen Beugungswinkel von maximal 3-5° muss der Messaufbau sehr hohen Anforderungen an die Präzision des mechanischen Aufbaus genügen. Im Reflexionsmodus sind Messungen nur bei sehr ebenen Probenoberflächen möglich [34].

### 2.2.2 Thermische Charakterisierung (DSC)

Die dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (DSC – differential scanning calorimetry) verwendet im Gegensatz zur dynamischen Leistungs-Differenzkalorimetrie einen gemeinsamen Ofen zur Temperierung von Probe (mit Untersuchungsmaterial gefüllter Tiegel) und Referenz (leerer Tiegel). Die beiden Tiegel sind also demselben Temperaturprogramm unterworfen. Die Temperatur beider Messstellen, die sich auf einer wärmeleitenden Scheibe befinden, wird kontinuierlich gemessen. Folgen Probe und Referenz dem Temperaturprogramm in unterschiedlicher Weise, so resultiert aus der Temperaturdifferenz durch exotherme und endotherme Reaktionen der Probe ein nichtkonstanter Wärmestrom  $\delta Q/\delta t$ . Aus diesem berechnen sich die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  und die Enthalpieänderung  $\Delta H$  wie folgt:

$$c_p = \frac{1}{m} \cdot \frac{\delta Q}{\delta T} \quad (2.8)$$

$$\frac{\delta Q}{m \delta t} = v \cdot c_p \quad (2.9)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (2.10)$$

Mit

m	Masse der Probe
p	Druck
v	Heizrate

Mittels der Methode der DSC lassen sich wichtige Kennwerte wie unter anderem die Glasübergangstemperatur, Schmelztemperatur sowie indirekt auch den Kristallinitätsgrad auf relativ einfache Art und Weise bestimmen. Sie ist daher eine der wichtigsten Charakterisierungsmethoden für alle Arten von Kunststoffen.

Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  ist der wohl wichtigste Kennwerte von amorphen Polymeren und – im Widerspruch zu seiner Bezeichnung – keine exakte Temperatur, sondern ein Temperaturbereich.  $T_g$  äußert sich als Stufe im Verlauf der Wärmekapazität über der Temperatur. Wird ein diskreter Temperaturwert angegeben, so handelt es sich dabei meist um die Temperatur, an der die Kurve die halbe Stufenhöhe erreicht hat. Bei Überlagerung dieses

Bereichs mit anderen thermischen Effekten, wie beispielsweise einer Nachkristallisation, kann auch der Stufenbeginn angegeben werden, sofern dies entsprechend gekennzeichnet wird.

Die Bestimmung von  $T_g$  ist sehr empfindlich gegenüber der gewählten Heizrate oder auch der verwendeten Methode.

Bei teilkristallinen Kunststoffen lassen sich die Schmelztemperatur der Kristallite  $T_m$  sowie die Schmelzenthalpie  $\Delta H_m$  bestimmen. Durch Vergleich mit einem theoretisch maximal erreichbaren Wert für die Schmelzenthalpie  $\Delta H_{\max}$  ist dadurch der Kristallisationsgrad  $X_c$  der untersuchten Probe ermittelbar, Gleichung (2.11) [10, 22].

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{\max}} \quad (2.11)$$

### 2.2.3 Doppelbrechung

Die Doppelbrechung, die polarisationsoptisch ermittelt wird, ist als Differenz der Brechungsindices parallel und senkrecht zu einer in der Probe vorhandenen Vorzugsrichtung, beispielsweise infolge Molekülorientierungen durch Kalt- oder Warmver Streckung, definiert:

$$\Delta n = n_z - n_y \quad (2.12)$$

Sie errechnet sich, indem man den optischen Gangunterschied  $z \cdot \lambda$  auf den Lichtweg  $d$  durch die Probe bezieht:

$$\Delta n = \frac{z \cdot \lambda}{d} \quad (2.13)$$

Hierbei gibt  $z$  die Anzahl der beobachteten Interferenzordnungen (Isochromaten) und  $\lambda$  die verwendete Lichtwellenlänge an.

Die Hauptvorteile der Doppelbrechung liegen darin, dass diese einerseits außerordentlich empfindlich auf Änderungen des Ordnungszustandes reagiert, andererseits bei homogen orientierten Proben eine zerstörungsfreie Prüfung mit geringem präparativen Aufwand zulässt [23].



Grundsätzlich ist dabei zwischen mehreren Arten der Doppelbrechung zu differenzieren. Die Formdoppelbrechung spielt nur bei mehrphasigen Systemen eine Rolle, deren nicht kugelförmige Komponenten unterschiedliche Brechungsindices besitzen. Die Spannungs- und Deformationsdoppelbrechung wird bei Makromolekülen von energieelastischen Deformationen der Valenzwinkel und Atomabstände hervorgerufen. Die durch optische Anisotropie der Molekülketten bedingte Eigendoppelbrechung wird makroskopisch bei orientierten Polymeren wirksam. Sie führt also zur Orientierungsdoppelbrechung. Bei Polyethylenterephthalat beruht sie darauf, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Lichtwellen, deren Schwingungsebene parallel zur Kettenachse liegt, größer ist als die von senkrecht dazu schwingendem Licht.

Bei einer Messung wird stets die Summe aller auftretenden Doppelbrechungserscheinungen erfasst.

Zur quantitativen Bestimmung der doppelbrechenden Eigenschaften einer Probe wird üblicherweise ein Polarisationsmikroskop verwendet

### Polarisationsmikroskopie

Der Strahlengang im Polarisationsmikroskop ist aus Abb. 15 ersichtlich. Das Licht der Lichtquelle (L) wird linear polarisiert und mit dem Kondensator (Kn) in der Probenebene (Pr) konzentriert. Zwischen Objektiv (Ob) und Okular (Ok) befindet sich ein zweiter Polarisator (An), der Analysator, mit einer zum ersten Polarisator (Pol) senkrechten Schwingungsrichtung. Zur Messung von Gangunterschieden dient ein Kompensator (Kp). Das Okular entwirft ein virtuelles, visuell beobachtbares Bild des vergrößerten reellen Zwischenbildes.

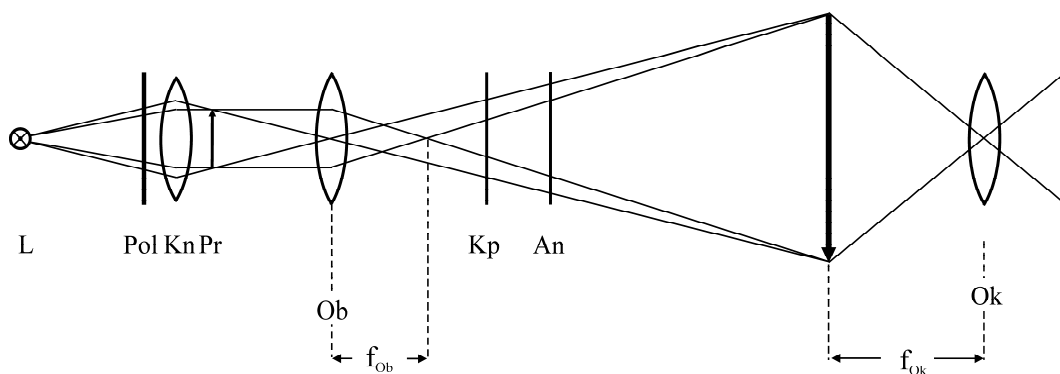


ABB. 15: STRAHLENGANG IM POLARISATIONSMIKROSKOP

Die Probe wird so orientiert, dass die Hauptbrechungsindices im Winkel von  $45^\circ$  bzw.  $135^\circ$  zur Polarisatorrichtung angeordnet sind (Abb. 16). Die einfallende, in Richtung Pol linear polarisierte, Welle wird dann in der Probe in zwei gleich starke, in Richtung der Hauptbrechungsindices  $n_y$  und  $n_z$  polarisierte, Wellen zerlegt, welche die Probe mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durchlaufen. Nach dem Durchtritt durch die Probe vereinigen sie sich zu einer im allgemeinen elliptisch polarisierten Welle, von der nur der parallel zur Analysatorrichtung polarisierte Anteil vom Analysator durchgelassen wird.

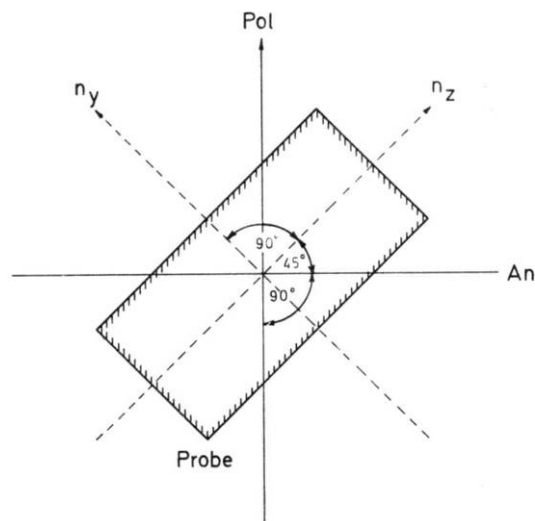


ABB. 16: ANORDNUNG DER PROBE ZU POLARISATOR UND ANALYSATOR

Da die Beziehung  $\lambda = \frac{\lambda_0}{n}$  ( $\lambda_0$ =Wellenlänge im Vakuum) gilt, sind die optischen Weglängen einer Probe der Dicke  $d$  für beide Polarisationsrichtungen verschieden, und zwar  $n_z \cdot d$  bzw.  $n_y \cdot d$ . Die Differenz der optischen Weglängen, der Gangunterschied  $\Gamma$  ist dann

$$\Gamma = (n_z - n_y) d \quad (2.14)$$

Für den Spezialfall, dass  $\Gamma = n\lambda_0$  ( $n \in \mathbb{N}$ ) gilt, ist die Welle nach Austritt aus der Probe linear in Polarisatorrichtung polarisiert und wird durch den Analysator vollständig zurückgehalten. Isotrope Proben ( $\Gamma = 0$ ) erscheinen also in dieser Anordnung zwischen gekreuzten Polarisatoren dunkel.

Mit Hilfe eines Kompensators (z.B. nach Babinet, Berek, Ehringhaus, Sénarmont) lässt sich ein Gangunterschied der beiden Teilwellen erzeugen, welcher entgegengesetzt gleich dem

durch die Probe hervorgerufenen Gangunterschied ist und an einer Skala abgelesen werden kann. Auf diese Weise lässt sich das Produkt  $(n_z - n_y)d$  auf ca. 0,2 - 1% genau bestimmen. Die Genauigkeit der Doppelbrechung hängt somit von der Genauigkeit der Bestimmung der Dicke  $d$  ab.

## 2.3 Methoden zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften

Zur Untersuchung der wichtigsten mechanischen Eigenschaften einer Kunststoffprobe werden üblicherweise Zugversuche nach DIN EN ISO 527-1 durchgeführt.

Die zulässigen Geometrien für Probekörper zur Untersuchung im Zugversuch sind sehr vielfältig und in verschiedenen Normen festgelegt. Je nach Beanspruchungsgeschwindigkeit oder Art des Probenmaterials können unterschiedliche Geometrien zur Anwendung kommen.

Aufgrund der geometrischen Abmessungen der in dieser Arbeit verwendeten Formteile (Kapitel 3.2), aus denen die Zugstäbe herauspräpariert werden, sowie deren geringe Wandstärke wird eine Zugstabgeometrie nach DIN 53504 (Form S3A) gewählt (Abb. 17).

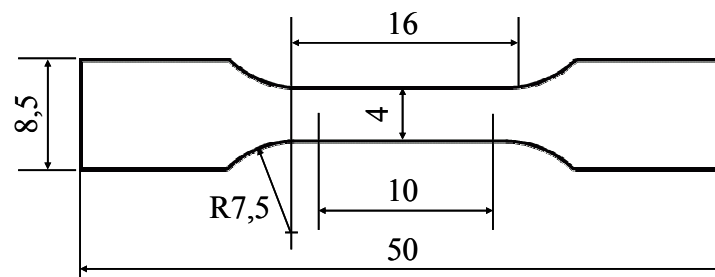


ABB. 17: ZUGSTAB S3A NACH DIN 53504

Die technische Spannung  $\sigma$  wird auf der Grundlage des Ausgangsquerschnitts der Probe  $A$  berechnet:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.15)$$

Mit  $F$  an der Probe angreifende Kraft

Entsprechend gilt für die Dehnung  $\varepsilon$  auf Basis der Ausgangslänge  $l_0$ :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2.16)$$

Mit  $\Delta l$  Längenänderung der Probe

Nach DIN EN ISO 527-1 wird empfohlen, den Elastizitätsmodul als Sekante zwischen den Dehnungswerten von 0,05% und 0,25% zu ermitteln. Sofern es aufgrund der Kurvenform notwendig wird, sind aber auch andere Auswertegrenzen zulässig.

Nach DIN EN ISO 527 ist eine Prüfgeschwindigkeit von 50 mm/min einzuhalten. Mit dieser vorgeschriebenen Prüfgeschwindigkeit sowie der Einspannlänge des Normzugstabes nach DIN EN ISO 527 von 115 mm ergibt sich eine Dehnrade  $\dot{\varepsilon}$  von  $26 \text{ s}^{-1}$ . Der Zugstab nach DIN 53504 besitzt eine Einspannlänge von 26 mm. Damit unter diesen Rahmenbedingungen die Dehnrade in einem ähnlichen Bereich gehalten werden kann, wie es die Norm empfiehlt, werden die Zugversuche bei einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min durchgeführt.

## 2.4 Struktur und mechanische Eigenschaften von Kunststoffen

Die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen hängen außer von ihrem chemischen Aufbau insbesondere auch von der räumlichen Anordnung der Kettenmoleküle im Festkörper ab. Infolgedessen nimmt ein und dieselbe Substanz beispielsweise mit unterschiedlichem Kristallinitätsgrad oder veränderlicher Kristallitorientierung unterschiedliche mechanische Eigenschaften an, auch wenn ihre chemische Struktur konstant bleibt [7]. Diese Unterschiede in der Kristallinität sowie der Orientierung treten beispielsweise bei thermogeformten Teilen auf. Insbesondere PET ist sensitiv auf Veränderungen des Kristallinitätsgrades während der Verarbeitung, wobei die genannten Unterschiede von den Prozesseinstellungen abhängen.

Im makroskopischen Deformationsverhalten teilkristalliner Kunststoffe überlagern sich die elastischen und die plastischen Eigenschaften der amorphen und der kristallinen Bereiche (Abb. 18), wobei die Art der Überlagerung unter anderem von der Kolloidstruktur abhängt, also von der Größe und der gegenseitigen räumlichen Anordnung der Kristallbereiche.

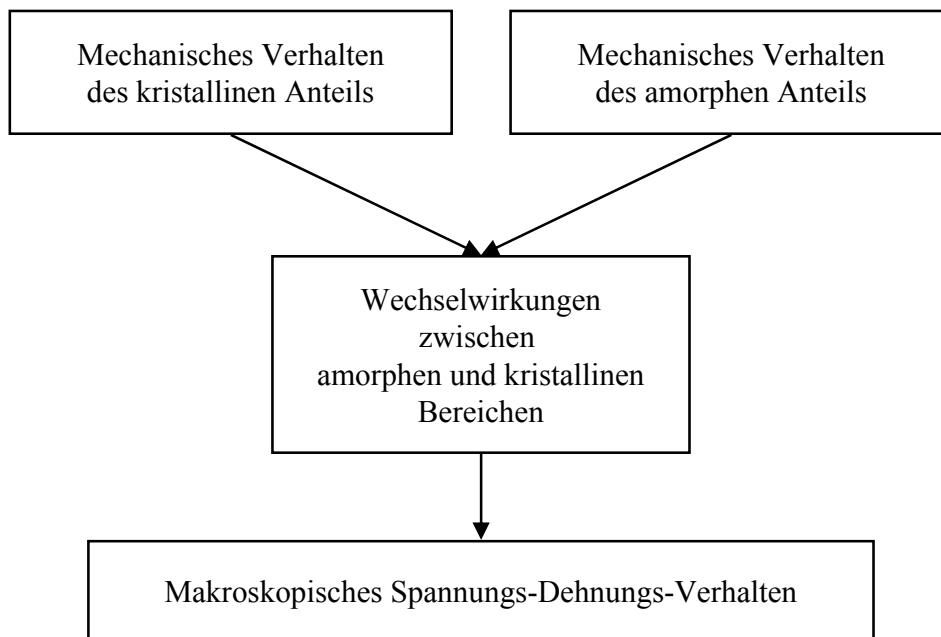


ABB. 18: ABHÄNGIGKEIT DES MAKROSKOPISCHEN VERHALTENS EINES KUNSTSTOFFES VON SEINEM AUFBAU

Zur näherungsweisen Beschreibung des Deformationsverhaltens von polymeren Werkstoffen können das amorph-kristalline 2-Phasen-Modell sowie das Konzept des Parakristalls nach Hosemann [35, 69] (Störstellen in Kristallmatrix) verwendet werden.

Ausschlaggebend für die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes ist jedoch die Orientierung der amorphen Phase. Der Einfluss des Kristallinitätsgrades sowie die Anordnung und Größe der kristallinen Bereiche ist demgegenüber als gering einzustufen. Die Verstreckung der amorphen Bereiche darf daher nicht vernachlässigt werden.

Das Verhalten der amorphen Bereiche kann nach Bonart [7] bestimmt werden. Es ist abhängig vom theoretischen Elastizitätsmodul der Molekülketten sowie deren Orientierungsverteilungsfunktion, die der Anisotropie des Werkstoffes Rechnung trägt.

Der Elastizitätsmodul in Längsrichtung der kristallinen Bereiche wird weitestgehend vom Modul einer einzelnen Kette in Abhängigkeit der Kraftkonstante zur Aufweitung der Valenzwinkel und der Hauptvalenzabstände bestimmt. Darüber hinaus können vorhandene Rotationsbarrieren, je nachdem, ob die Ketten ausgestreckt vorliegen oder durch Verdrillung verkürzt sind, den Elastizitätsmodul beeinflussen. Dies kann jedoch bei zu geringer Scherfestigkeit der Kristallbereiche gegebenenfalls vernachlässigt werden.

Bei Polyethylenterephthalat treten innerhalb der kristallinen Bereiche zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den Molekülketten auf, die ein Abgleiten benachbarter Ketten erschweren. Zu nennen seien hier Esterdipole sowie  $\pi$ -Elektronen der Benzolkerne (Abb. 19), die eine solche physikalische Vernetzung darstellen.

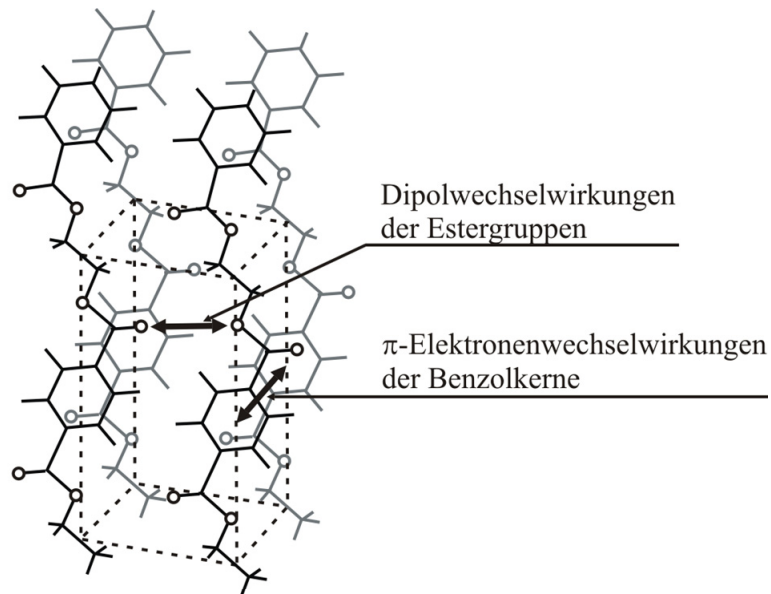


ABB. 19: WECHSELWIRKUNGEN INNERHALB EINER PET-EINHEITSZELLE

Zur Diskussion der amorph-kristallinen Wechselwirkungen haben Takayanagi et al. [62] das Diagramm Abb. 20 eingeführt. Eine identische Darstellung findet sich ebenfalls in [37]. In Analogie zu den Kraftlinien eines Kraftfeldes werden sogenannte Spannungsfäden angegeben, von denen  $\Lambda$  % zu  $\Phi$  % ihrer Länge durch den kristallinen (Fläche II) und zu  $(1-\Phi)$  % durch den amorphen Anteil (Fläche I) hindurchlaufen, beziehungsweise dass  $(1-\Lambda)$  % aller Spannungsfäden ausschließlich im Amorphen liegen. Aus solchen Takayanagi-Diagrammen ergeben sich die Gewichtungen, mit denen die Eigenschaften der amorphen und kristallinen Bereiche in das Gesamtverhalten eingehen. Für  $\Lambda = 1$  sind die amorphen und kristallinen Bereiche hintereinander, für  $\Phi = 1$  parallel geschaltet. Das Flächenverhältnis II/I entspricht etwa dem Kristallinitätsgrad.

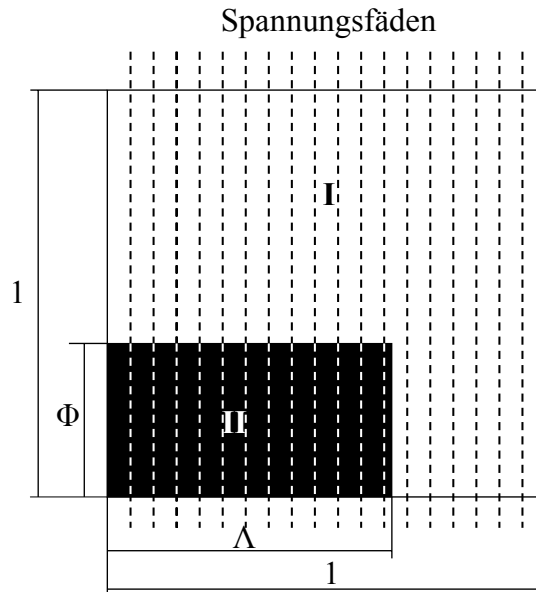


ABB. 20: TAKAYANAGI-DIAGRAMM

Die Steifigkeit des makroskopischen Werkstoffes kann nach diesem Modell als Ersatzschaltung von Federn mit unterschiedlichen Federkonstanten interpretiert werden, wobei die Federkonstanten den Elastizitätsmodul der amorphen bzw. der kristallinen Phase repräsentiert. Die Zusammensetzung der Ersatzschaltung ist von den Parametern  $\Lambda$  und  $\Phi$  abhängig.

Nach Heß und Kießig [33] gilt zumindest näherungsweise  $\Lambda = 1$ , woraus sich für den makroskopischen Elastizitätsmodul

$$E_0 = \frac{E_k \cdot E_a}{E_k - X_c (E_k - E_a)} \quad (2.17)$$

ergibt, wenn  $E_a$  bzw.  $E_k$  den amorphen bzw. kristallinen Modul und  $X_c$  den Kristallinitätsgrad angibt.

Abb. 20 setzt eine innere Isotropie sowohl der amorphen als auch der kristallinen Bereiche voraus, weshalb Gleichung (2.17) die Richtungsabhängigkeit des Moduls nicht wiedergeben kann. In der Realität treten jedoch in den amorph-kristallinen Übergangsbereichen von Fall zu Fall unterschiedliche Konzentrationen von Kettenrückfaltungen auf, die Inhomogenitäten in der Spannungsverteilung in den kristallinen Bereichen zur Folge haben.

In verrecktem Polyethylenterephthalat sind nach Dulmage und Contois [13] nur geringe Konzentrationen an Kettenrückfaltungen zu finden, weshalb Gleichung (2.17) hier ein brauchbares Modell darstellt.

## 2.5 Grundlagen der Verarbeitung

Beim Thermoformen nach DIN 8580 [67] wird ein formstabiles Kunststoffteil bei erhöhter Temperatur aus einem thermoplastischen Halbzeug hergestellt. Dieses durch Extrusion, Blasen oder Kalandrieren hergestellte Halbzeug wird durch Strahlungs-, Konvektions-, oder Kontaktheizung beziehungsweise durch Kombinationen aus den genannten Heizungsarten in einen zähweichen Zustand gebracht und anschließend mittels Druckdifferenz umgeformt [64]. Bei der Formgebung kommen häufig auch mechanische Vorstreckhilfen zum Einsatz (Abb. 21).

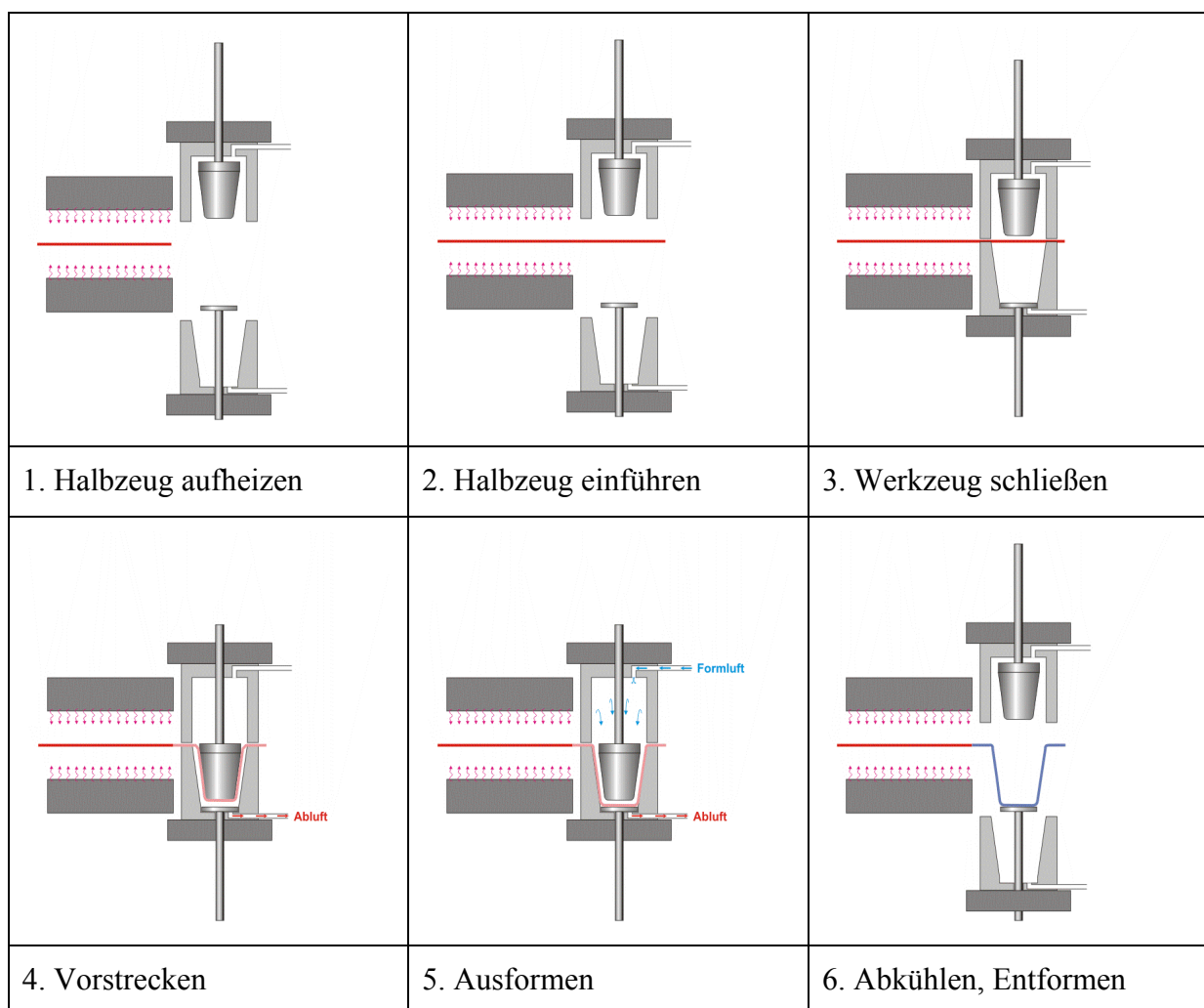


ABB. 21: PROZESSCHRITTE AM BEISPIEL DER STEMPELUNTERSTÜTZTEN NEGATIV-DRUCKLUFTFORMUNG [18]

Der Unterschied zum Tiefziehen von metallischen Werkstoffen liegt in der Materialführung und den damit verbundenen Belastungsfällen. Beim Metall-Tiefziehen wird der Werkstoff während der Umformung nachgeführt bzw. kann nachfließen und unterliegt somit Zug- sowie Druckbelastungen, in Dickenrichtung ist nahezu keine Formänderung zu verzeichnen und die



Oberfläche bleibt in etwa konstant [43]. Beim Thermoformen von Kunststoffen wird der Werkstoff am Rand der Kavität mit einem Spannrahmen festgehalten, damit wird ein Nachführen oder Nachfließen verhindert. Der Kunststoff unterliegt einer großen Dehnung von bis zu mehreren hundert Prozent. Die resultierende Wandstärke ist weder konstant noch kontrollierbar und die Oberfläche vergrößert sich [61].

Die einzelnen Verfahren werden je nach Art der Umformung und Einsatz von Vorstreckhilfen unterschieden. Grundsätzlich unterscheidet man Positivformung (Kontur auf der Innenseite des Formteils) und Negativformung (Kontur auf der Außenseite des Formteils), jeweils möglich in Kombination mit verschiedenen Vorstreckverfahren (mechanisches Vorstrecken, Vorblasen) sowie unterschiedlichen Ausformmöglichkeiten (Druckluft, Vakuum). Je nach Bedarf können sämtliche Varianten beliebig kombiniert werden [36]. Der Vollständigkeit halber seien hier auch Sonderverfahren wie das Freiblasen (zur Herstellung von Oberlichtern) und das Twin-Sheet-Verfahren genannt, das die Herstellung von geschlossenen Behältern bzw. doppelwandigen Teilen erlaubt.

Die Palette der Produkte, die im Thermoformverfahren hergestellt werden können, umfasst sowohl einfache Verpackungsteile als auch sehr komplexe technische Teile, die hohen Anforderungen genügen müssen [11]. Packmittel wie Joghurt- oder Getränkebecher, Tablettenblister oder Margarineschalen weisen meist eine geringe Wandstärke auf und werden häufig aus Massenkunststoffen wie Polystyrol, Polypropylen oder Polyethylen-terephthalat gefertigt. Die Vorteile gegenüber anderen Fertigungsverfahren liegen hauptsächlich in kürzeren Taktzeiten sowie dünneren Wandstärken, was einen geringeren Materialbedarf bedeutet [18].

Technische Teile dagegen, wie beispielsweise Transportpaletten, Kühlschranksgehäuse oder Kfz-Stoßfänger, die zum Teil hohen mechanischen Belastungen unterliegen, werden überwiegend aus technischen Thermoplasten wie Polycarbonat, Acrylnitril-Butadien-Styrol oder faserverstärkten Kunststoffen gefertigt. Geringe Werkzeugkosten, geringe Schließkräfte und die Möglichkeit zur Herstellung extrem großflächiger Teile sind dabei die Vorteile des Verfahrens.

Moderne Thermoformanlagen bieten die Möglichkeit, bis zu 400 verschiedene Prozessparameter einzustellen [65]. Dazu gehören neben diversen Temperatureinstellungen die Vorstreckgeschwindigkeit, Vorverstreckung, Drücke, Taktzeiten, Kühlparameter, Ver-

zögerungszeiten, Niederhalterkräfte sowie Einstellungen für die Stanzstation und die Stapleinrichtung. Diese hohe Zahl an Prozessparametern zeigt die Komplexität des Thermoformprozesses, aber auch die Notwendigkeit, den Prozess definierter und reproduzierbarer einstellen zu können. Ältere Maschinen bieten eine deutlich eingeschränkte Anzahl an Prozessparametereinstellmöglichkeiten und sind weniger komplex in der Bedienung. Es bedarf jedoch ein hohes Maß an Erfahrung, den Prozess einzustellen und die Reproduzierbarkeit des Prozessablaufes ist wesentlich geringer.

Der Einfluss der einzelnen Prozessparameter auf die Qualität der gefertigten Formteile in Bezug auf Mikrostruktur des Werkstoffes sowie mechanische Eigenschaften der Formteile wurde bisher nicht untersucht und ist daher nur sehr eingeschränkt bekannt.

## 2.6 Regressionsanalyse

Über die Regressionsanalyse wird ein mathematisches Modell für den Zusammenhang zwischen unabhängigen Größen (Einstellgrößen) und abhängigen Größen (Zielgrößen bzw. Messdaten) für vorhandene Daten angepasst. Dabei unterscheidet man verschiedene Modelle.

### Lineare Regression

Die lineare Regression geht von einem linearen Zusammenhang zwischen der Einstellgröße und der Zielgröße aus. Die Daten liegen hierzu als Wertepaare in der Form  $y_i, x_i$  vor. Als Modell gilt:

$$Y_i = a_0 + a_1 x_i + e_i \quad (2.18)$$

$Y_i$  ist dabei eine Zufallsvariable,  $x_i$  sind Messwerte. Die Daten  $y_i$  werden als Realisierungen von  $Y_i$  angesehen. Ziel der Regressionsanalyse sind die Parameter  $a_0$  und  $a_1$ ,  $e_i$  ist das Residuum, welches die Abweichung des Modells von der Realität beschreibt. Die Anpassung der Parameter erfolgt durch eine Minimierung von  $e_i$ .

### Nichtlineare Regression

Im Unterschied zur linearen Regression zeichnet sich die nichtlineare Regression dadurch aus, dass der Zusammenhang zwischen Einstellgrößen und Zielgrößen durch eine nichtlineare

Beziehung bestimmt wird. Von Bedeutung sind hier sowohl polynomische als auch exponentielle Funktionen zur Darstellung in einer Regressionskurve.

### Multiple Regression

Bei der multiplen Regression wird eine Anpassung der Zielgrößen aufgrund mehrerer Einflussgrößen durchgeführt. Das Ergebnis wird in Form von Trendflächen dargestellt.

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1x_2 + a_4x_1^2 + a_5x_2^2 \quad (2.19)$$

### Residuum

Das Residuum ist die Differenz zwischen geschätztem Wert und empirischem Wert. Es wird durch Subtrahieren der Modellschätzungen von den eigentlichen Daten berechnet:

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad (2.20)$$

Mit  $e_i$  Residuum

$y_i$  gemessener Wert

$\hat{y}_i$  durch Regression ermittelter Modellwert

Ist das Modell korrekt, müssen sich die Werte von  $e_i$  im gesamten Bereich von  $\hat{y}_i$  ohne erkennbare Struktur um 0 sammeln.

### Bestimmtheitsmaß

Die Güte des Modells wird anhand geeigneter Bewertungskriterien beurteilt. Dazu werden die prognostizierten Werte mit den gemessenen Werten verglichen. Trägt man die Prognosewerte über den Messwerten auf, ergibt sich im Idealfall (bei perfekter Modellgüte) eine Gerade mit der Steigung eins. In der Realität liegen die Punkte mehr oder weniger weit oberhalb oder unterhalb dieser Geraden. Das Bestimmtheitsmaß dient als Bewertungskriterium, inwieweit zwischen Prognose und Messung ein linearer Zusammenhang besteht. Das Bestimmtheitsmaß kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen, dabei bedeutet ein Bestimmtheitsmaß von 1, dass die lineare Abhängigkeit vollständig gegeben ist. Die Ermittlung des Bestimmtheitsmaßes erfolgt nach Gleichung (2.21).

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (2.21)$$

Mit  $\bar{y}_i$  gemessener Gesamtmittelwert

n Anzahl der Proben

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Rahmenbedingungen dargestellt. Das Halbzeugmaterial sowie der Versuchsaufbau mit seinen Werkzeugen zur Durchführung der Thermoformexperimente werden näher beschrieben. Zur Durchführung der Experimente wurden zunächst die Versuchparameter näher beleuchtet und für die Herstellung der Formteile festgelegt.

## 3 Versuchsplan und -durchführung

### 3.1 Halbzeugmaterial

Für die Herstellung der Formteile wird ein Folienhalbzeug aus amorphem Polyethylenterephthalat (A-PET) von der Firma Sicht-Pack Hagner verwendet. Tabelle 2 zeigt die wichtigsten charakteristischen Kennwerte des Halbzeugs, wie sie am Institut nach den angegebenen Normen beziehungsweise Prüfvorschriften ermittelt wurden.

**Tabelle 2: Kennwerte des verwendeten Folienhalbzeugs**

Kennwert	Wert	Einheit	Norm / Prüfbedingungen
E-Modul (Zug)	2500	MPa	DIN EN ISO 527
Zugfestigkeit	68	MPa	DIN EN ISO 527
Dehnung bei Zugfestigkeit	4	%	DIN EN ISO 527
Bruchspannung	70	MPa	DIN EN ISO 527
Bruchdehnung	400	%	DIN EN ISO 527
Glasübergangstemperatur	82	°C	DIN 53765
Schmelztemperatur	248	°C	DIN 53765
Schmelzenthalpie	34,3	J/g	DIN 53765
Umformtemperaturbereich	80-120	°C	
Grenzviskositätszahl	0,081	m <sup>3</sup> /kg	DIN EN ISO 1628-1
Dichte	1,335	g/cm <sup>3</sup>	DIN 53 479 oder DIN EN ISO 1183-1
Wasseraufnahme	0,2-0,5	%	DIN EN ISO 62
Wärmeausdehnung	$88 \cdot 10^{-6}$	K <sup>-1</sup>	DIN 53752
Chem. Beständigkeit			
Alkohole		gut	
Aromatische Kohlenwasserstoffe		gut-mittelmäßig	
Fette und Öle		gut	
Halogene		befriedigend-schlecht	
Halogenhydrocarbons		gut-schlecht	
Ketone		gut-mittelmäßig	
Laugen		schlecht	
Säuren - konzentriert		gut-schlecht	
Säuren - verdünnt		gut	

Die Streuungen der ermittelten Kennwerte liegen im üblichen Rahmen der verwendeten Messmethoden und bewegen sich im Bereich von 5%.

## 3.2 Versuchsaufbau

Das Verstrecken des Halbzeugs muss unter definierten Rahmenbedingungen erfolgen, um reproduzierbare Ergebnisse erzielen zu können. Die Relevanz für Thermoformanwendungen ist nur gegeben, wenn das Verstrecken möglichst nahe dem Thermoformprozess abläuft, da nur auf diese Weise den dabei auftretenden komplexen Lastfällen Rechnung getragen werden kann [26]. Da das Thermoformen jedoch ein offener Prozess ist, der keine definierte Temperierung zulässt, sind gewisse Abweichungen zwischen Prozessnähe und konstanten Versuchsbedingungen vorhanden.

Beim Thermoformen werden je nach Verfahren bis zu 90 % der Gesamtdehnung des Halbzeugs mittels mechanischer Vorstreckhilfen erreicht. Die restliche Ausformung erfolgt mit Hilfe von Druckdifferenz. Daher ist der Verfahrensschritt des Vorstreckens als der Wichtigste zu betrachten. Aufgrund dieser Tatsache und zur Vermeidung einer Vielzahl weiterer Prozessparameter, die eine kaum überschaubare Anzahl von Parameterkombinationen zur Folge hätten, wird auf die endgültige Ausformung mittels Druckluft verzichtet. Es handelt sich also bei dem hier angewendeten Verfahren um ein Positiv-Formgebungsverfahren.

Das Verstrecken des Halbzeuges erfolgt mit Hilfe einer servohydraulischen Universalprüfmaschine des Herstellers MFL Systeme vom Typ HUS1. Die maximale Geschwindigkeit des Kolbens beträgt bei diesem System 4 m/s, das Wegsignal wird dabei über einen induktiven Wegaufnehmer aufgezeichnet und in ein Speicheroszilloskop vom Typ Nicolet 3091 eingelesen. Das Oszilloskop dient ebenfalls zur Messdatenaufnahme des Kraftsignals, das von einem Piezokraftaufnehmer (Kistler T9331B) erfasst wird. Der Messbereich des Aufnehmers erstreckt sich von -20 kN bis +20 kN.

Die Temperierung des Halbzeuges erfolgt mittels Konvektion in einer Temperierkammer (Brabender Realtest, Modell TEE 100/80-X "S") mit einem Temperaturbereich von -80 °C bis +250 °C bei einer räumlichen Temperaturgenauigkeit von  $\pm 2$  K.

Eine schematische Übersicht des Versuchsaufbaus ist in Abb. 22 dargestellt.

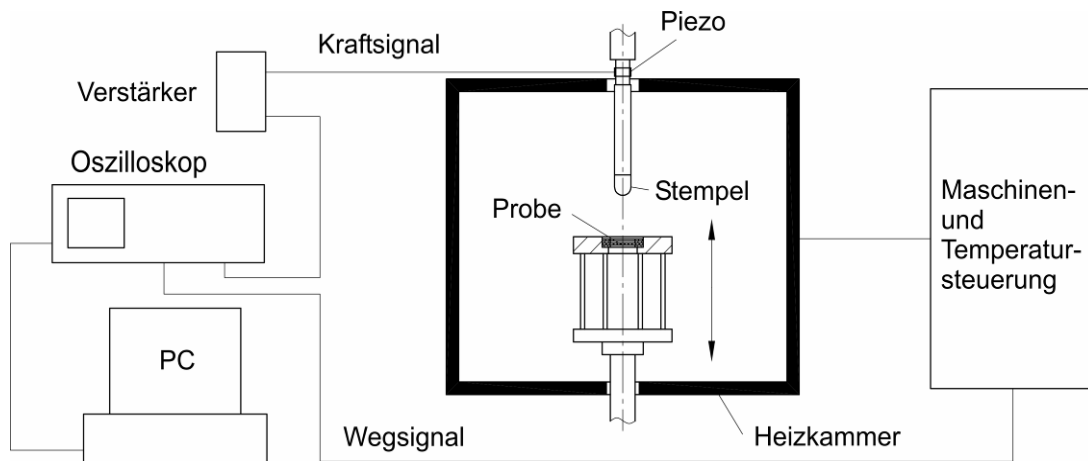


ABB. 22: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES VERSUCHSAUFBAUS

Mit dieser Anlage wird das stempelunterstützte Thermoformen nachgestellt, allerdings ohne den Schritt des Ausformens. Das Ausformen beinhaltet einen sehr geringen Teil der Verstreckung und dient nur dazu, die endgültige Ausformschärfe zu erreichen.

Der Hauptunterschied zum kommerziellen Thermoformen liegt in der Temperierung des Halbzeuges, die in diesem Fall über Konvektion und nicht wie im industriellen Maßstab üblich, über offene Heizstrahler erfolgt. Durch diese bewusste Abweichung vom industriellen Prozess werden eine präzise Temperaturführung sowie eine einstellbare Absoluttemperatur gewährleistet.

### 3.2.1 Versuchswerkzeug

#### 3.2.1.1 Oberstempel

Für Thermoformanwendungen existiert eine breite Palette von unterschiedlichen Stempelwerkstoffen, die sich von den etablierten Werkstoffen wie Holz oder Filz über Aluminium bis hin zu Hochleistungswerkstoffen wie Polysulfon, Polytetrafluorethylen oder maßgeschneiderten Werkstoffen erstreckt, deren Eigenschaften speziell für die jeweilige Anwendung eingestellt werden [46].

Die Haupteigenschaften, die das Formverhalten von Oberstempelwerkstoffen beeinflussen, sind thermische Eigenschaften wie Wärmekapazität, Wärmeleitung und Wärmeübergang sowie die tribologischen Eigenschaften [44].

Im Gegensatz zum industriellen Thermoformen ist der hier verwendete Versuchsaufbau isotherm angeordnet, weshalb die thermischen Eigenschaften des Werkstoffes in diesem Fall keine Rolle spielen. Das Reibverhalten von Halbzeug und Oberstempel ist eine Systemeigenschaft und daher nicht a priori einstellbar. Bereits die Bestimmung des Reibungskoeffizienten gestaltet sich sehr schwierig und ist mit großen Messunsicherheiten behaftet [45].

Verwendet wird ein Vorstreckstempel für Becherwerkzeuge (Abb. 23) aus dem syntaktischen Schaum HYTAC<sup>®</sup>-B1X. Dieser Werkstoff besteht aus Glashohlkugeln mit einem Durchmesser von 10-100  $\mu\text{m}$ , die in einer thermoplastischen Matrix eingebettet sind. HYTAC<sup>®</sup>-B1X zeichnet sich durch niedrige Wärmeleitfähigkeit aus und wird für die Anwendung mit PP, PE, and PET empfohlen. Weitere Charakteristika sind die einfache Verarbeitbarkeit sowie die für Thermoplaste hohe Dauergebrauchstemperatur von 180 °C [63].

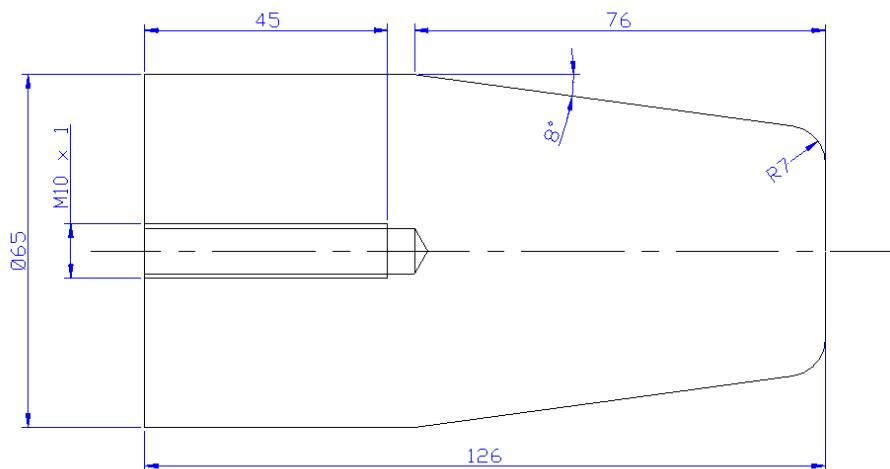


ABB. 23: VERWENDETE STEMPELGEOMETRIE

### 3.2.1.2 Einspannvorrichtung

Die Spannvorrichtung (Abb. 24) wird auf den beweglichen Kolben aufgeschraubt, der Stempel mit dem Kraftaufnehmer ist starr mit dem Maschinenrahmen verbunden.

Die Relativbewegung von Stempel und Halbzeug wird also durch ein Bewegen des Halbzeuges samt Einspannvorrichtung erreicht.



Das Halbzeug wird zwischen zwei Spannplatten eingelegt und mit Schnellspannern fixiert, damit während des Versuchs kein Material nachfließen kann. Die Klemmung kann mit verschiedenen Oberflächengeometrien der Spannplatten sowie über Schrauben und Tellerfedern an die jeweilige Beschaffenheit und Dicke des Halbzeugmaterials angepasst werden.

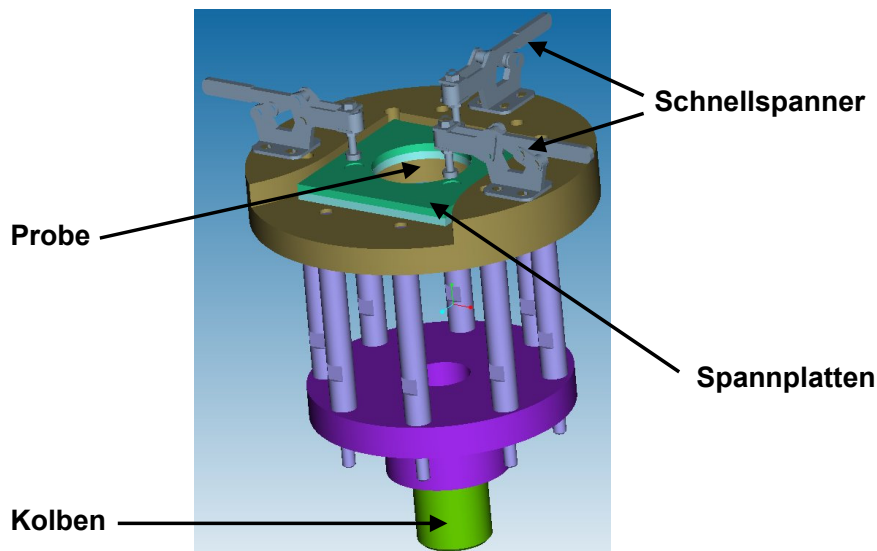


ABB. 24: EINSPANNVORRICHTUNG

### 3.3 Versuchsdurchführung

Zur Versuchsdurchführung wird zunächst die Heizkammer mit den darin befindlichen Versuchswerkzeugen (Einspannvorrichtung und Oberstempel) auf die gewünschte Temperatur gebracht, wobei eine Mindestheizdauer von ca. 90 Minuten einzuhalten ist. Dies ist notwendig, damit sich in der Kammer eine homogene Temperaturverteilung ausbilden kann. Abb. 25 zeigt den Temperaturverlauf während eines Aufheizvorganges in der Nähe der Einspannvorrichtung und am Kammerboden.

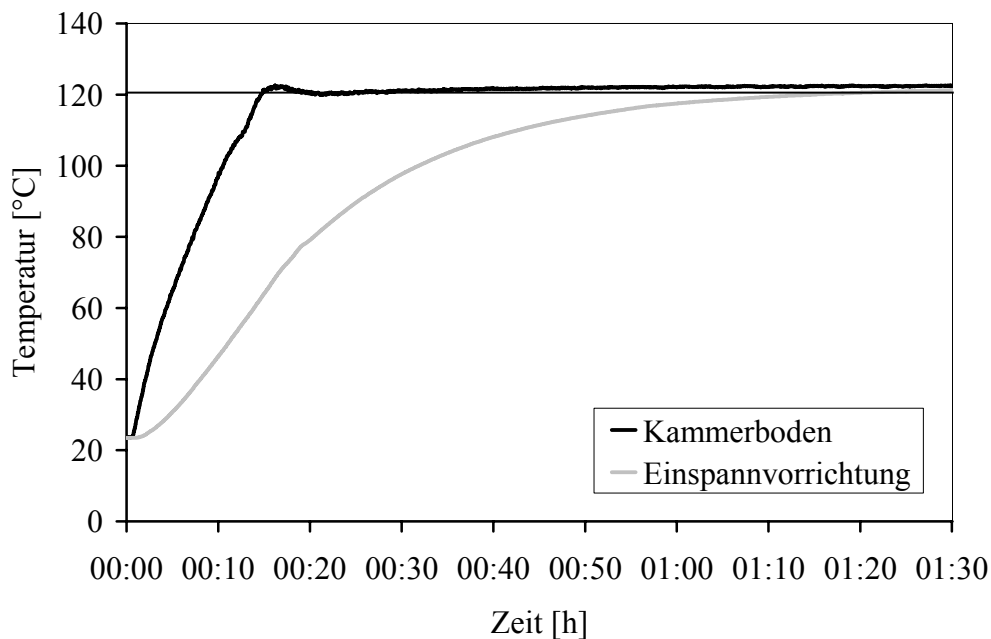


ABB. 25: AUFHEIZKURVEN DER TEMPERIERKAMMER

Sobald die Einspannung durchgewärmt ist, wird das Halbzeug eingelegt und nochmals mehrere Minuten geheizt, um das Halbzeug über seinen gesamten Querschnitt auf Temperatur zu bringen. Hierbei wird das Halbzeug zunächst zwischen dem Einlegen und dem Spannen im freien Zustand aufgewärmt, um eine Faltenbildung zu verhindern und einen Durchhang aufgrund thermischer Ausdehnung zu minimieren. Nach dem Einspannen ist die Gesamtheizdauer einzuhalten, bevor die eigentliche Umformung des Halbzeuges zu einem Formteil erfolgen kann.

Während des Versuchs werden das Kraft- und das Wegsignal mit dem Speicheroszilloskop aufgezeichnet und zur weiteren Verarbeitung an den Computer übertragen.

### 3.3.1 Versuchsparameter

Das Verfahren des Thermoformens erlaubt die Beeinflussung der Produkteigenschaften mittels einer Vielzahl von variablen Parametern. Beim hier angewandten Verfahren zur Formteilherstellung sind dies im wesentlichen die Umformtemperatur, die Umformgeschwindigkeit, die Aufheizdauer des Halbzeugs, die Ziehtiefe beziehungsweise der Verstreckgrad, der Stempelwerkstoff, die Stempeloberfläche sowie die Stempelgeometrie.

### 3.3.1.1 Heizdauer

Das mechanische Verhalten von Kunststoffen wird unter anderem von der Dauer bestimmt, die der Werkstoff einer gewissen Temperatur ausgesetzt ist. Zur Ermittlung der optimalen Aufheizdauer wird ein Thermoelement zwischen zwei Folien aus Polyethylenterephthalat in die Einspannvorrichtung eingelegt. Auf diese Art und Weise kann der Temperaturverlauf in der Mitte einer Halbzeugprobe aufgezeichnet und damit der Zeitpunkt bestimmt werden, zu dem das Halbzeug vollständig durchgewärmt ist (Abb. 26). Für die Folien mit einer Dicke von 0,3 mm, die für die Formteilherstellung verwendet werden, ist eine Aufheizdauer von 5 Minuten ausreichend.

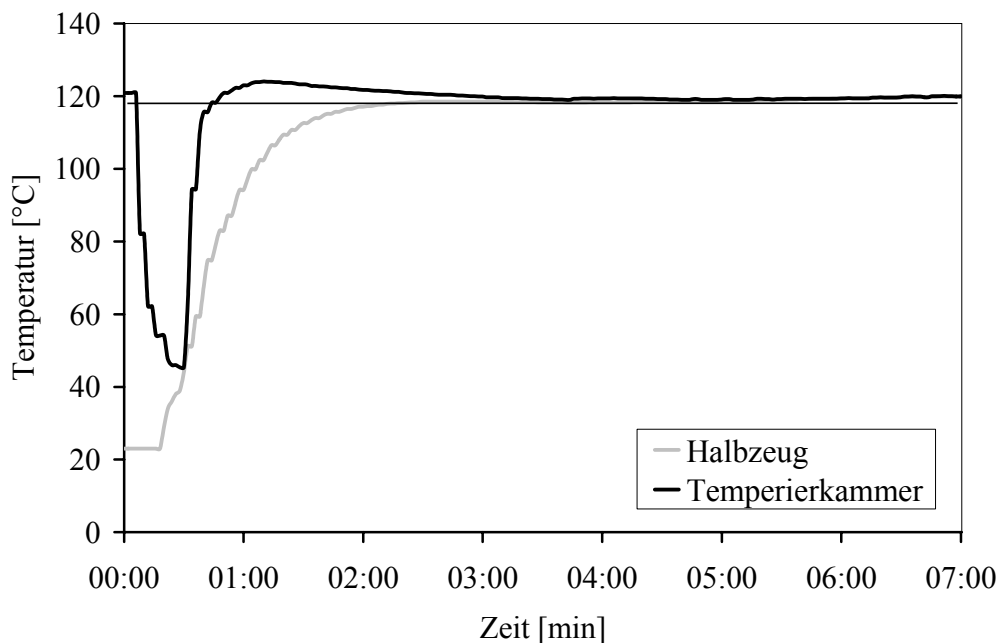


ABB. 26: AUFHEIZKURVEN DER TEMPERIERKAMMER UND DES HALBZEUGES

Diejenigen Parameter, die sowohl die morphologischen als auch die mechanischen Eigenschaften des umgeformten Werkstoffes in großem Maße beeinflussen, sind damit die Umformtemperatur, die Dehngeschwindigkeit bzw. die Vorschubgeschwindigkeit des Stempels sowie die Ziehtiefe bzw. der Verstreckgrad.

Für die Herstellung der Formteile werden folgende Prozessparameter variiert (Tabelle 3):

**Tabelle 3: Variierte Prozessparameter**

Parameter	Werte	Einheit
Umformtemperatur	90, 100, 120	°C
Vorschubgeschwindigkeit	50, 100, 200, 500	mm/s
Ziehtiefe	70, 100, 120	mm
Heizdauer	5, 10	min.

### 3.3.2 Prüfmethoden

Zur Analyse der Mikrostruktur sowie der mechanischen Eigenschaften der Formteile werden unterschiedliche Prüfmethoden angewandt. Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die eingesetzten Methoden sowie über die ermittelten Kennwerte.

**Tabelle 4: Verwendete Prüfmethoden**

Prüfmethode	Ermittelter Kennwert	Prüfbedingungen	Anmerkungen
Zugversuch	Elastizitätsmodul E	In Anlehnung an DIN EN ISO 527	Probenform S3A nach DIN 53504, dadurch angepasste Prüf- geschwindigkeit von 10 mm/min
	Streckspannung $\sigma_y$		
	Streckdehnung $\epsilon_y$		
DSC	Glasübergangstemperatur $T_g$	DIN 53765	Onset- Temperatur
	Schmelztemperatur $T_m$		
	Kristallinitätsgrad $X_c$		
	Kalkristallisationstemperatur $T_{cc}$		
	Kalkristallisationsenthalpie $\Delta H_{cc}$		
	Schmelzenthalpie $\Delta H_m$		
Doppelbrechung	$\Delta n$	IKP- Arbeitsanweisung IKP AA PP08	
Weitwinkel- Röntgenstreuung	Relative Orientierung $f_c$		

### 3.3.2.1 Probenpräparation

Zur Durchführung der einzelnen Untersuchungen werden aus den unter unterschiedlichen Bedingungen hergestellten Formteilen (Becher) Proben entnommen, die für die Untersuchungsmethoden verwendet werden können. Um die Ergebnisse der Untersuchungen direkt den Prozessparametern zuordnen zu können, ist es von besonderer Wichtigkeit, die Proben an Stellen zu entnehmen, die miteinander vergleichbar sind. Hier ist vor allem auf die Vororientierung des Halbzeugmaterials durch den Extrusionsprozess zu achten. Abb. 27 zeigt die Probennahme aus Bechern mit unterschiedlichem Verstreckgrad. Es werden Proben für mechanische Untersuchungen (Schulterstab S3A nach DIN 53504) Röntgen-Messungen (Parallelstab 10 x 4 mm<sup>2</sup>) sowie für DSC-Untersuchungen (Rundprobe) entnommen.

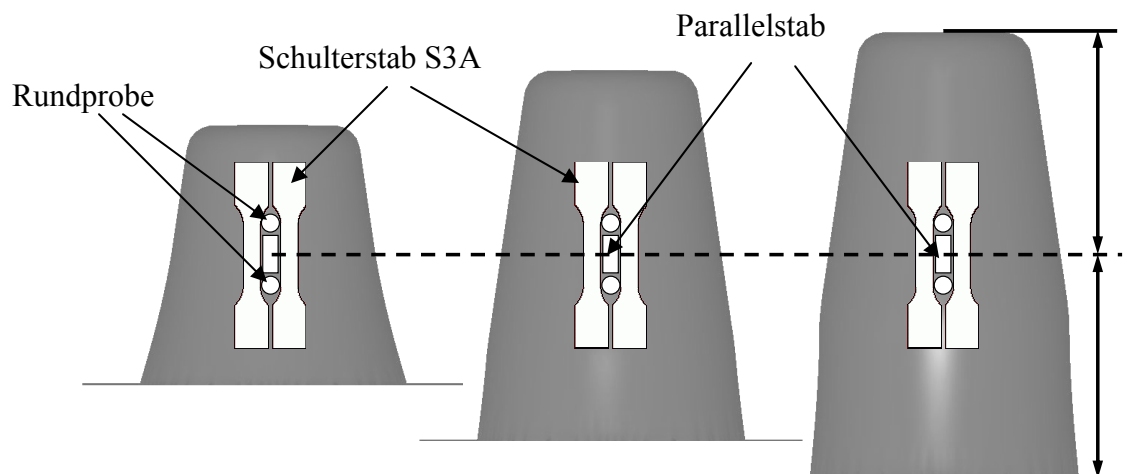


ABB. 27: ENTNAHMEORTE DER EINZELNEN PROBEN



## 4 Ergebnisse

Zur Bestimmung der lokalen Verstreckung wurden Aluminium-Messmarken auf Folienhalbzeuge aufgedampft und diese anschließend umgeformt.

Die Messmarken wurden dann entlang einer Mantellinie abfotografiert und mit Methoden der Bildverarbeitung bezüglich ihrer Geometrieänderung ausgewertet. Als Verstreckgrad wird hier das Verhältnis der Abmessungen der Messmarken nach der Umformung in axialer bzw. radialer Richtung zu den Abmessungen vor der Umformung bezeichnet.

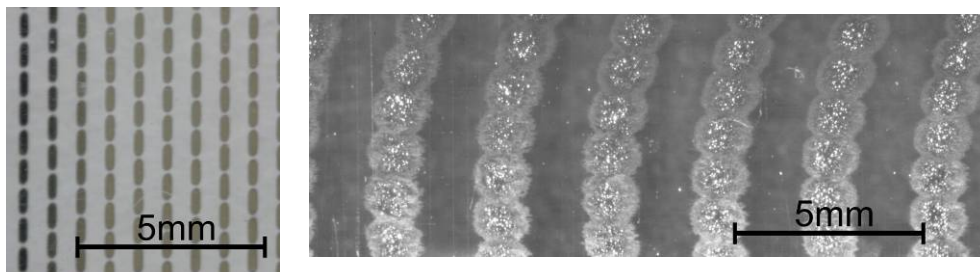


ABB. 28: AUFGEDAMPFTE MESSMARKEN (LINKS UNVERSTRECKT, RECHTS VERSTRECKT)

Aus Abb. 28 ist die Form der Messmarken vor und nach der Formgebung des Halbzeuges ersichtlich. Besonders auffällig ist hier die sehr große und dabei auf der gesamten Länge annähernd gleichbleibende Verstreckung in axialer Richtung, während der Verstreckgrad in radialer Richtung mit 1 am Becherrand beginnend (keine Verstreckung) in Richtung des Becherbodens monoton ansteigt (Abb. 29).

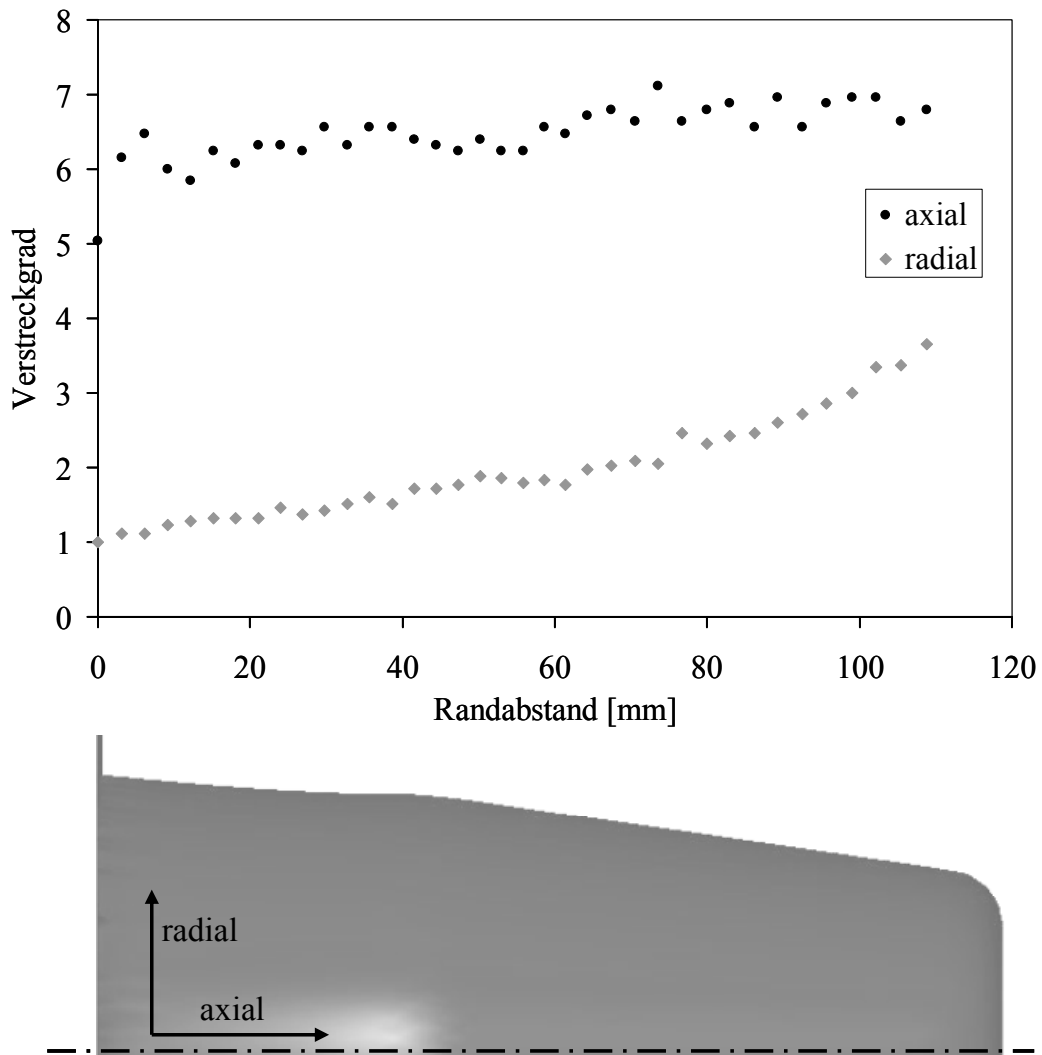


ABB. 29: VERSTRECKUNG ENTLANG EINER FORMTEILMANTELLINIE

Dies wird für alle Ziehtiefen durchgeführt. Der Verstreckgrad in axialer Richtung ist dabei jeweils nahezu konstant. Zur Bestimmung des genauen Verstreckgrades der einzelnen Proben wird der lokale Verstreckgrad  $\lambda_v$  am jeweiligen Entnahmeort des Formteiles wie folgt bestimmt (Tabelle 5).

Tabelle 5: optisch bestimmte Verstreckgrade

Ziehtiefe	Verstreckgrad $\lambda_v$
70 mm	3,1
100 mm	5,3
120 mm	6,4

Für die folgenden Untersuchungen wird daher der Verstreckgrad  $\lambda_v$  anstelle der Ziehtiefe verwendet.



## 4.1 Optische Untersuchungen

### 4.1.1 Röntgenstreuung

Vorgelagerte Analysen des Einflusses der Prozessparameter wurden mit Hilfe einer Labor-Röntgenanlage durchgeführt. Die dabei verwendete Kupfer-Anode emittiert eine  $K_{\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge  $1,5425 \text{ \AA}$ .

Abb. 30 zeigt den Intensitätsverlauf des Röntgensignals über dem Streuwinkel  $2\theta$  aufgetragen. Die beiden untersuchten Proben wurden Formteilen entnommen, die unter identischen Prozessparametern hergestellt wurden mit Ausnahme der Heizdauer, die 5 bzw. 10 Minuten betrug. Beide Kurven liegen in sehr guter Übereinstimmung übereinander, eine Abweichung ist im Rahmen der Messgenauigkeit nicht festzustellen. Dies zeigt, dass die Heizdauer keinen Einfluss auf die Art, Größe und Ausrichtung der Kristallite hat, die durch das Verstrecken des Halbzeuges während der Formgebung entstehen.

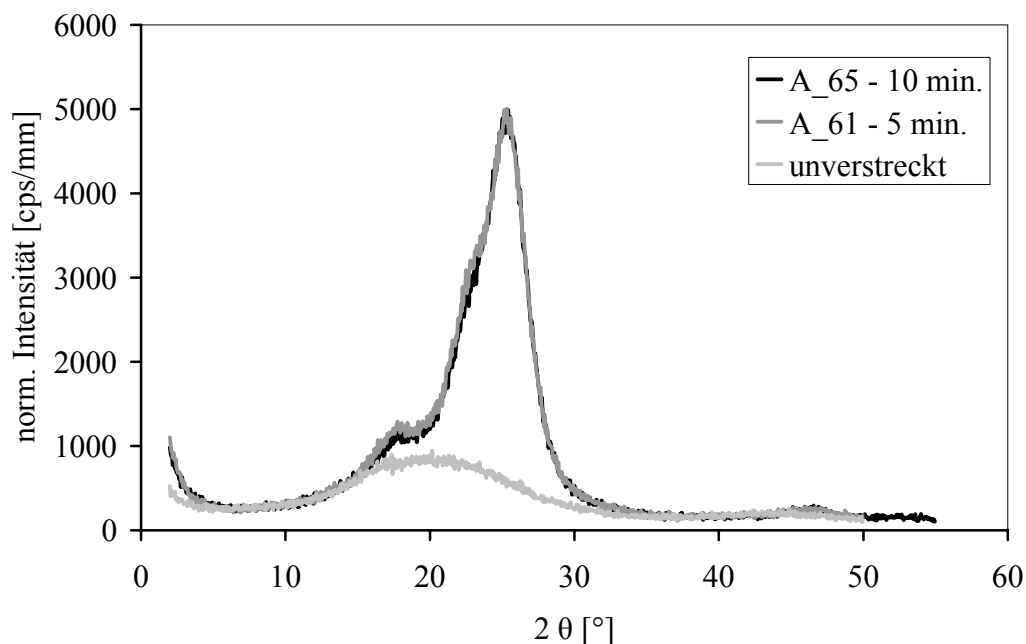


ABB. 30: EINFLUSS DER HEIZDAUER AUF DIE MIKROSTRUKTUR

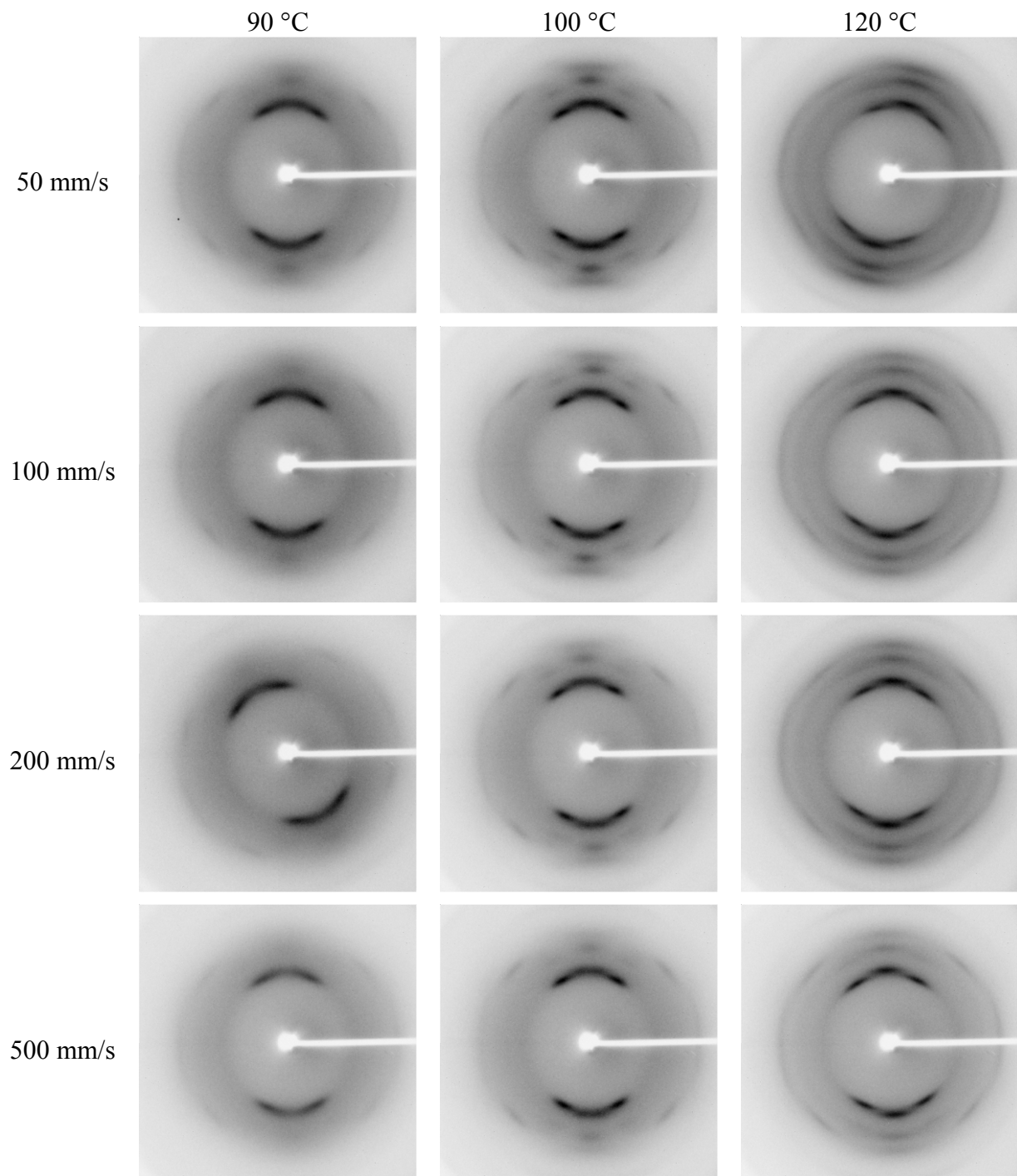
Im folgenden wird daher eine Heizdauer des Halbzeuges von 5 Minuten gewählt. Aufgrund der wesentlich höheren Strahlungsenergie und der daraus resultierenden höheren Brillanz der Aufnahmen sowie der deutlich geringeren Belichtungsdauer wird im weiteren anstelle der Laboranlage eine Synchrotron-Strahlquelle verwendet.

Die Ergebnisse der Röntgen-Weitwinkel-Untersuchungen sind in Tabelle 6-8 dargestellt. Eventuell zu beobachtende Verdrehungen der sichelförmigen Reflexe sind auf Schwierigkeiten beim Einlegen der Probe in den Probenhalter zurückzuführen. Der Probenhalter erlaubt aufgrund seines Aufbaus kein Ausrichten der Probe.

Aus Tabelle 6-8 ist ersichtlich, dass die Ausprägung der Reflexe mit zunehmender Umformtemperatur zunimmt. Je höher die Prozesstemperatur, desto deutlicher sind sowohl die zugrundeliegenden ringförmigen Beugungsmuster als auch die sichelförmigen Reflexe zu erkennen sowie separierbar.

Reziprokes Verhalten ist in deutlich abgeschwächerem Maße für die Umformgeschwindigkeit erkennbar. Die Beugungserscheinungen sind umso deutlicher ausgeprägt, je geringer die Vorschubgeschwindigkeit des Umformwerkzeuges ist.

Die Deutlichkeit der Beugungserscheinungen ist ein Indikator für die Güte der Kristallitausprägung [6].

Tabelle 6: Röntgenbeugungsbilder für  $\lambda_v=3,1$ 

**Tabelle 7: Röntgenbeugungsbilder für  $\lambda_v=5,3$**

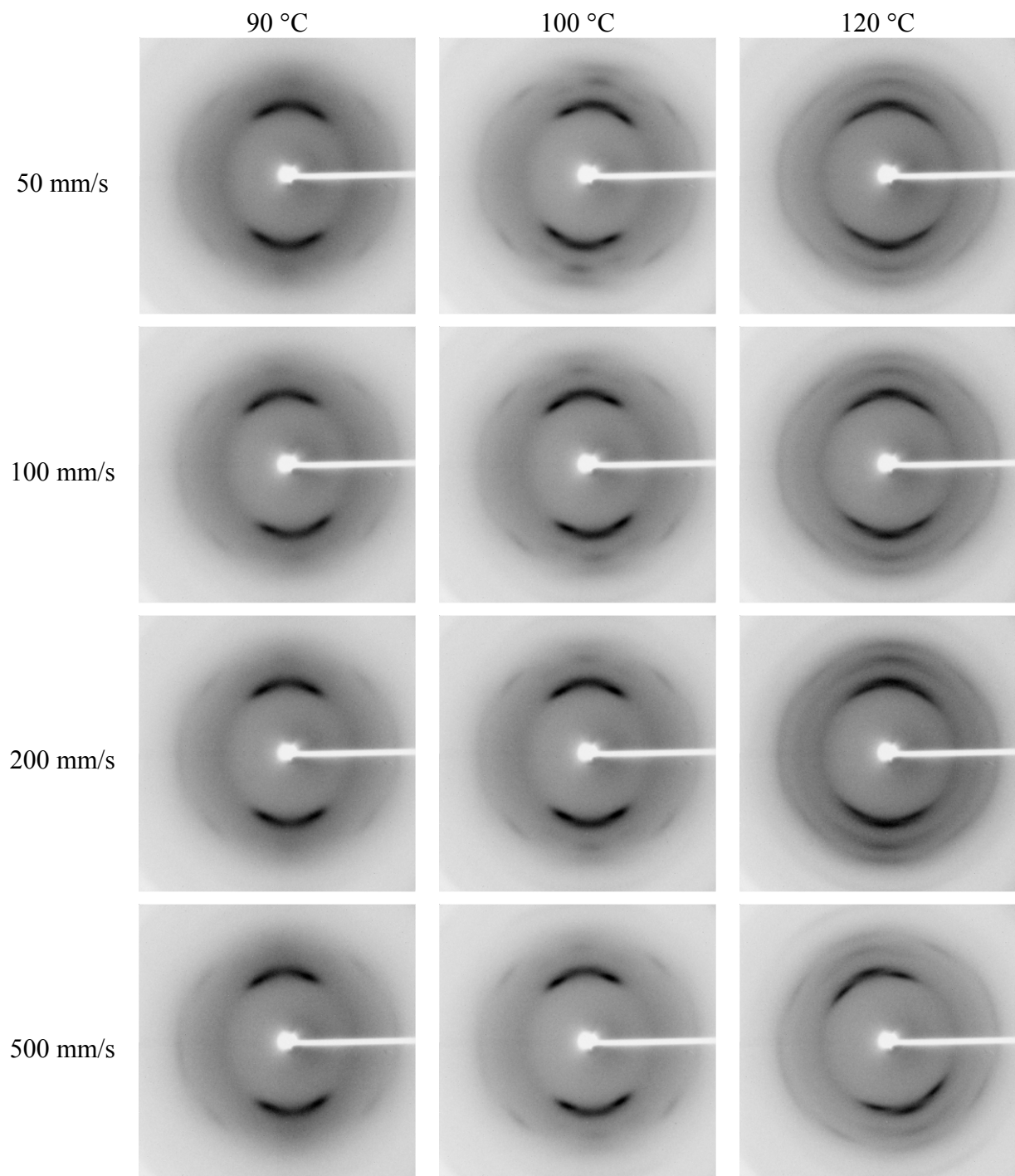
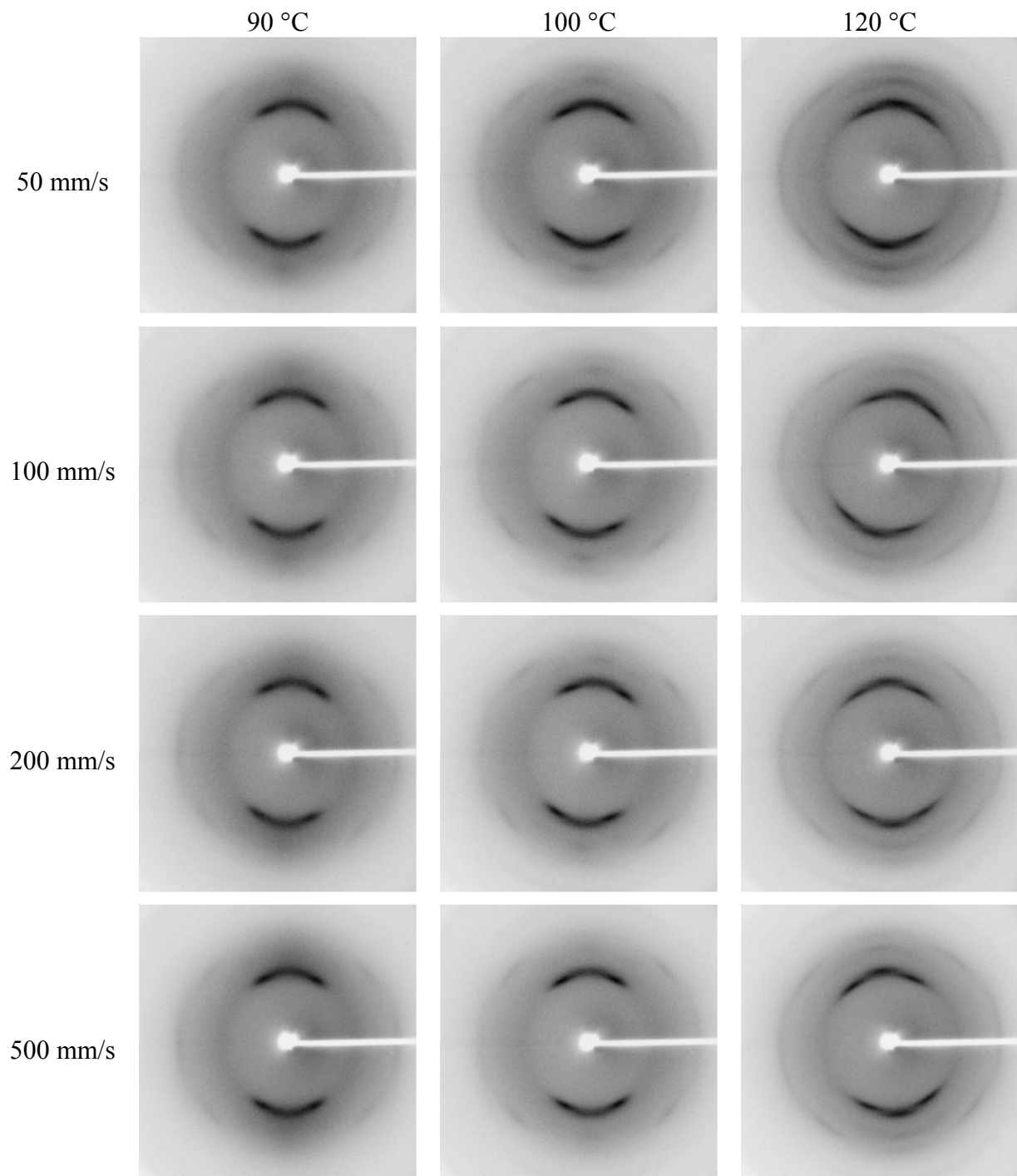


Tabelle 8: Röntgenbeugungsbilder für  $\lambda_v=6,4$ 

#### **4.1.1.1 Kristallinität**

Unterschiedliche Methoden zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades einer Kunststoffprobe wie beispielsweise Röntgenstreuung, Dichtemessung, Infrarotabsorption oder Kernspinresonanz (NMR) liefern üblicherweise unterschiedliche Werte. Daher wird zwischen Röntgenkristallinität, Infrarotkristallinität, NMR Kristallinität, usw. unterschieden [1].

Daraus kann man schließen, dass der Kristallinitätsgrad eines Kunststoffes nicht abschließend definiert und ebensowenig absolut bestimmt werden kann, sondern vielmehr von der Messmethode abhängt.

Wie in Kap. 2.2.1.3 dargestellt, ist der Grad der Röntgenkristallinität aus dem Verhältnis der Flächen des Beugungspeaks und dem amorphen Halo ermittelbar. Bei orientierten Proben ist die Höhe des Peaks jedoch von der azimutalen Orientierung (d.h. dem Winkel  $\varphi$ ) abhängig. Eine Aussage über den Kristallinitätsgrad ist mittels Röntgenanalyse also nur bei isotropen Probekörpern möglich.

#### **4.1.1.2 Molekülabstand**

Die Röntgenanalyse ist ein Mittel zur Untersuchung unterschiedlicher Elektronendichten. Daher und aufgrund der Lage der Molekülketten als Begrenzung des Elementarparallelepipedes ist es möglich, aus der Lage des Streupeaks (Braggscher Glanzwinkel) eine Abschätzung des Molekülabstandes vorzunehmen, der dem Abstand der Streuebene entspricht.

Aus diesen Abständen, die sich aus der Braggschen Gleichung (2.2) errechnen und die nicht nur vom Glanzwinkel sondern auch von der verwendeten Wellenlänge abhängig sind, ist es möglich, eine Indizierung der Debye-Scherrer-Ringe bzw. der einzelnen Reflexe durchzuführen, d.h. die gemessenen Reflexe den korrespondierenden Netzebenen zuzuordnen.

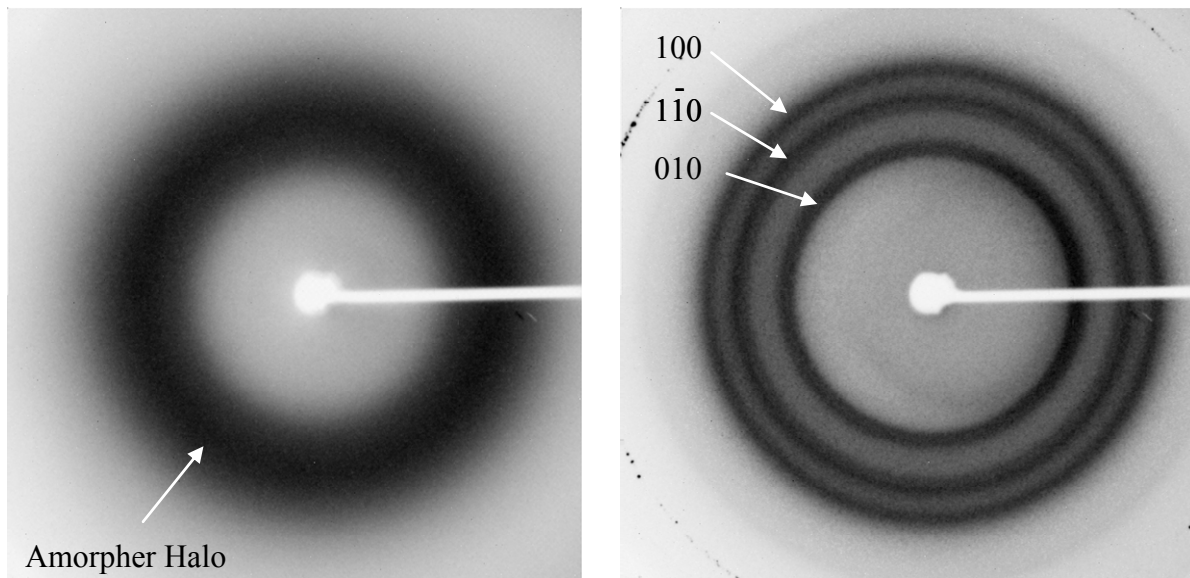
#### **4.1.1.3 Abschätzung der Kristallitgröße**

Die Anzahl der höheren Ordnungen des Beugungsbildes lassen Rückschlüsse auf die Anzahl der kohärenten Schichten zu. Dies bedeutet, dass eine dritte Braggsche Streuebene im exakt gleichen Abstand Interferenzen 2. Ordnung zulässt. Die Existenz höherer Interferenzordnungen ist also ein Indikator für die Größe der streuenden Kristallite. Bei Einkristallen können bis zu 10 Ordnungen, in Einzelfällen sogar mehr detektiert werden.

Die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen zeigen keinerlei höhere Ordnungen, weshalb die Kristallite als sehr klein und nicht perfekt ausgeprägt angesehen werden können.

#### 4.1.1.4 Abschätzung der Kristallitorientierung

Die Anisotropie der kristallinen Phase kann durch die Analyse der Sichelbildung der Debye-Scherrer-Ringe bestimmt werden. Mit Hilfe der Weitwinkelbeugung können Rückschlüsse auf die Orientierung der Einheitszellen gezogen werden. Die untersuchten Proben weisen mit Ausnahme des amorphen Ausgangsmaterials und einer unverstreckten kristallinen Probe (Abb. 31) deutliche Orientierungen auf. Die Debye-Scherrer-Ringe können aufgrund ihres Durchmessers und der verwendeten Wellenlänge einem Netzebenenabstand zugeordnet werden.



a. amorphes Ausgangsmaterial

b. unverstrecktes kristallines Material

ABB. 31: RÖNTGENAUFNAHMEN UNVERSTRECKTER PROBEN

Bei vollständiger Orientierung sind punktförmige Reflexe zu beobachten, die auf den Debye-Scherrer-Ringen liegen. In der Praxis ist keine vollständige Orientierung zu erreichen, weshalb anstelle der punktförmigen Reflexe sichelförmige Reflexe erkennbar sind. Die Breite dieser Sicheln ist ein Maß für den Grad der Anisotropie, welche mit Gleichung (2.7) ermittelt werden kann.

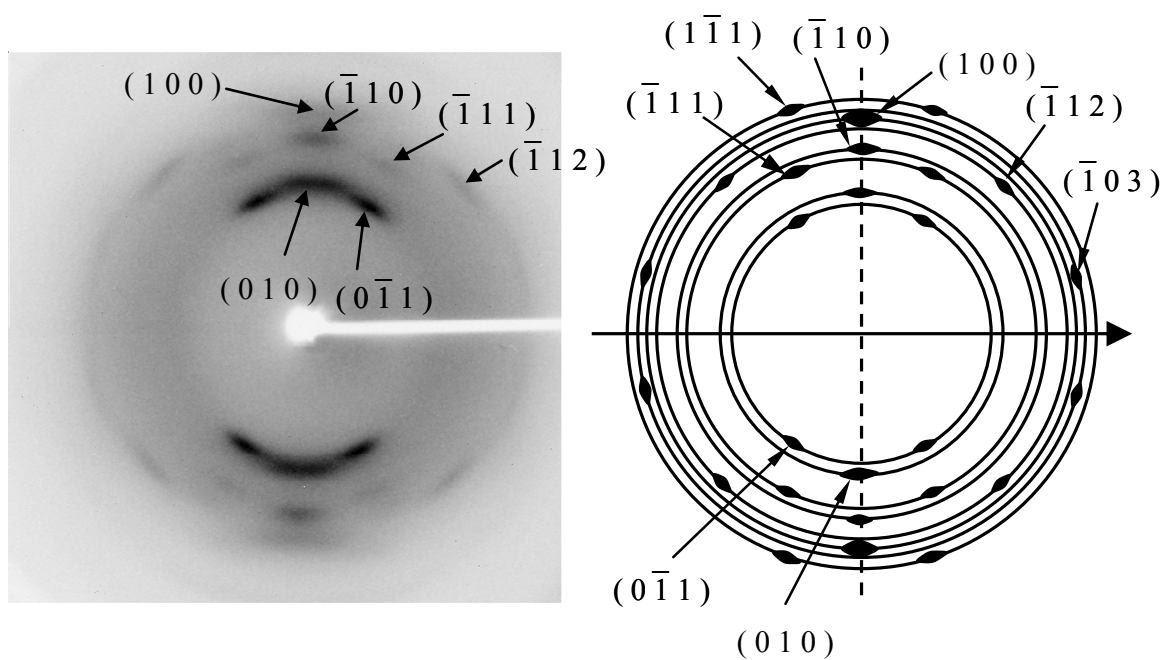


ABB. 32: INDIZIERUNG DER RÖNTGENREFLEXE

Die Indizierung der Reflexe aus den Weitwinkel-Röntgen-Messungen erfolgt auf der Basis von Gupte et al. [25] nach eigener Zuordnung der Streuwinkel zu den entsprechenden Ebenenabständen (Abb. 32).

Der auf allen Aufnahmen sehr gut zu erkennende Reflex ist der 010-Ebene zuzuordnen. Bei Proben, die unter 100 °C bzw. 120 °C verstreckt wurden, ist auch der -110-Reflex zu beobachten, da bei diesen Umformtemperaturen generell eine bessere Separierbarkeit der einzelnen Reflexe vorliegt. Dies kann seine Ursache in einer höheren Kristallinität des Probenmaterials haben, vielmehr aber eher in einer geringeren Probendicke oder einer geringeren Strahlintensität des Synchrotrons zum Aufnahmezeitpunkt des Röntgenstreubildes.

Da die Molekülketten in der PET-Einheitszelle immer entlang der c-Achse liegen, entspricht die relative Orientierung des 010-Reflexes der Orientierung der Molekülketten in den kristallinen Bereichen des Probenmaterials, genauer gesagt den Anteilen, bei denen die Molekülketten derart ausgerichtet sind, dass nicht nur die Ketten in Längsrichtung der Formteilmwand liegen, sondern auch die Phenylringe parallel zur Probenoberfläche ausgerichtet sind.

Die folgenden Abbildungen sollen die Abhängigkeiten der Ausbildung der relativen Orientierung (siehe auch Gl. (2.7) in Kapitel 2.2.1.3) der kristallinen Phase und den Verarbeitungsparametern näher beleuchten.



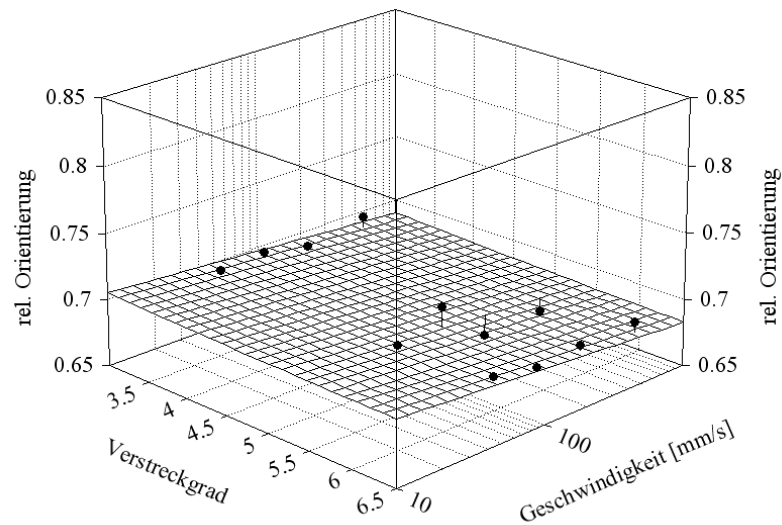


ABB. 33: RELATIVE ORIENTIERUNG DER KRISTALLINEN BEREICHE IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI  $T=90\text{ °C}$

In sehr guter Übereinstimmung mit den Messergebnissen kann in Abb. 33 eine Ausgleichsebene eingezeichnet werden, die keinerlei Anspruch auf eine funktionale Abbildung der Messergebnisse erhebt, sich jedoch sehr gut eignet, die relative Orientierung der kristallinen Phase tendenziell darzustellen.

Abb. 33 zeigt eindeutig, dass bei einer Umformtemperatur von  $90\text{ °C}$  die relative Orientierung  $f_c$  unabhängig vom Verstreckegrad und der Umformgeschwindigkeit ist. Gleichzeitig ist die Orientierung generell verhältnismäßig niedrig ausgeprägt.

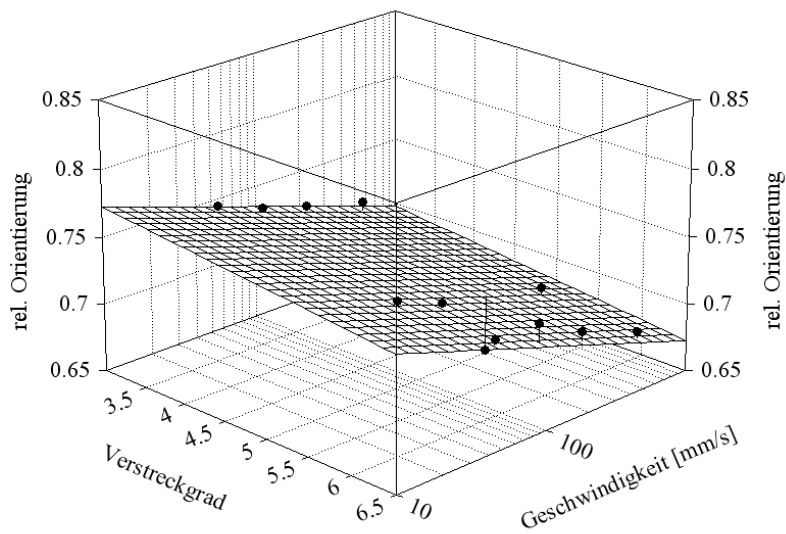


ABB. 34: RELATIVE ORIENTIERUNG DER KRISTALLINEN BEREICHE IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI T=100 °C

Abb. 34 und Abb. 35 zeigen hingegen eine deutliche Abhängigkeit der relativen Orientierung sowohl vom Verstreckegrad als auch in Teilen von der Umformgeschwindigkeit. Mit steigender Umformtemperatur von Abb. 33 zu Abb. 35 steigt generell die relative Orientierung und der Einfluss des Verstreckgrades nimmt deutlich zu.

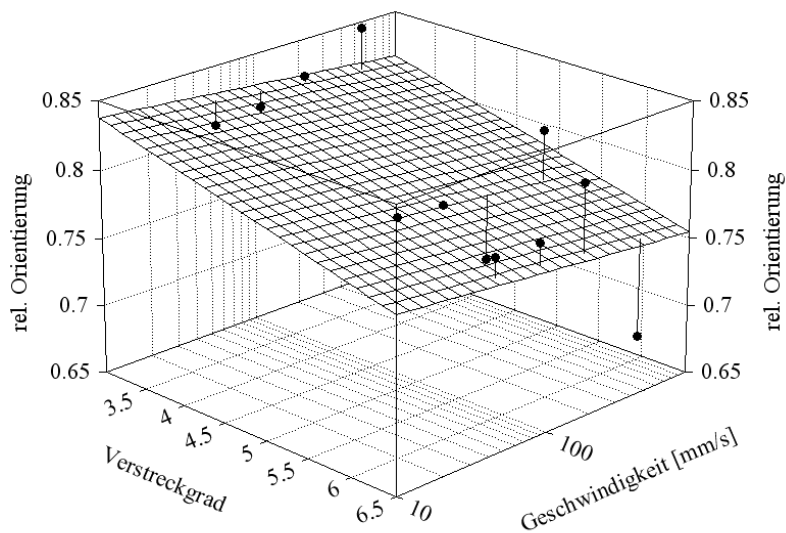


ABB. 35: RELATIVE ORIENTIERUNG DER KRISTALLINEN BEREICHE IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI T=120 °C

Den großen Einfluss der Umformtemperatur zeigen ebenso die folgenden Abb. 36 - Abb. 38. Hier kann über den Temperaturbereich von 30 K ein Anstieg der kristallinen Orientierung von bis zu 20% realisiert werden.

Der Einfluss der Umformgeschwindigkeit bleibt auch hier sehr gering, lediglich beim größten Umformverhältnis ist ein recht deutlicher Trend zu erkennen. Jedoch sind insbesondere bei hohen Umformtemperaturen große Abweichungen zu beobachten, die Trendebene gibt die Messergebnisse nur in bedingt akzeptabler Qualität wieder. Ergänzend sei erwähnt, dass aufgrund der ungenauen Separierbarkeit der Beugungsreflexe sowie deren Überlagerung mit Reflexen anderer Streuebenen in einigen Fällen die messtechnisch bestimmte relative Orientierung der kristallinen Phase mit nicht zu vernachlässigenden Fehlern behaftet ist.

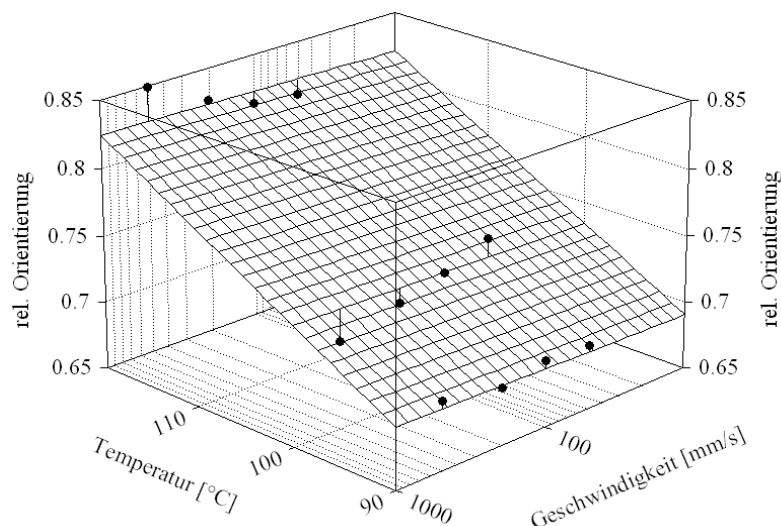


ABB. 36: RELATIVE ORIENTIERUNG DER KRISTALLINEN BEREICHE IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI  $\lambda_v = 3,1$

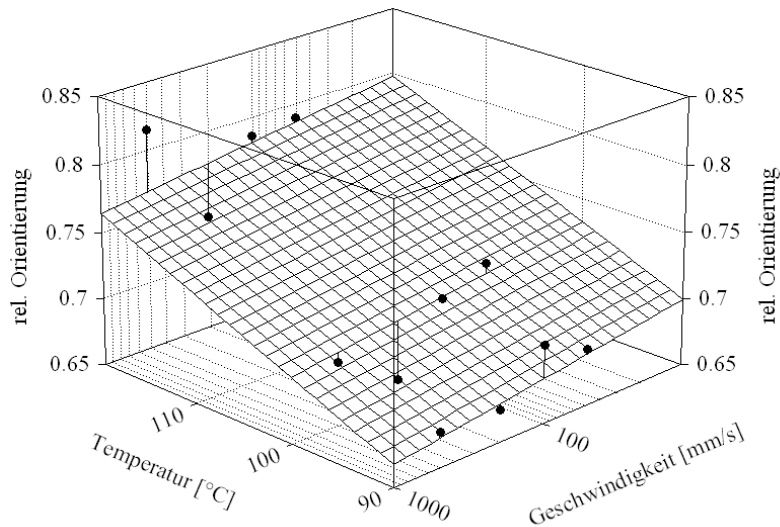


ABB. 37: RELATIVE ORIENTIERUNG DER KRISTALLINEN BEREICHE IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI  $\lambda_v = 5,3$

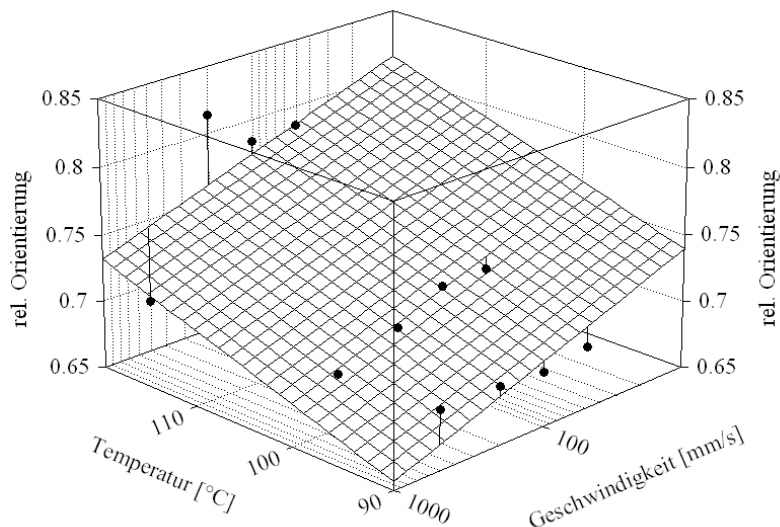


ABB. 38: RELATIVE ORIENTIERUNG DER KRISTALLINEN BEREICHE IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI  $\lambda_v = 6,4$

Der Einfluss der Temperatur ist auch im Verhältnis zum Verstreckgrad deutlich größer (Abb. 39). Mit zunehmender Umformgeschwindigkeit nimmt der Einfluss des Verstreckgrades leicht zu (Abb. 40). Allerdings nimmt auch die Güte der eingezeichneten Trendebene ab, so dass hier keine eindeutige Aussage getroffen werden kann.

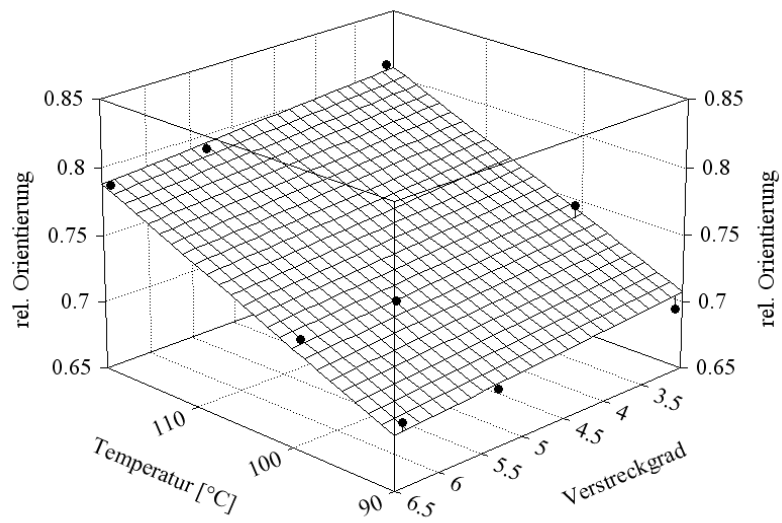


ABB. 39: RELATIVE ORIENTIERUNG DER KRISTALLINEN BEREICHE IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI  $v=50\text{mm/s}$

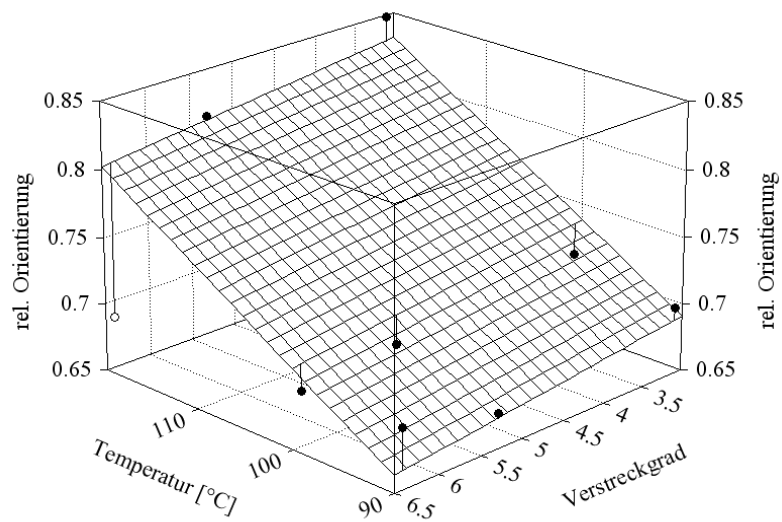


ABB. 40: RELATIVE ORIENTIERUNG DER KRISTALLINEN BEREICHE IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI  $v=500\text{mm/s}$

## **4.1.2 Doppelbrechung**

Die doppelbrechenden Eigenschaften des Probenmaterials wurden mittels eines Polarisationsmikroskopes (Leitz Orthoplan) bestimmt. Aufgrund der hohen Orientierung des Probenmaterials sind Isochromaten höherer Ordnung zu beobachten, wodurch der Einsatz eines Kippkompensators für entsprechend hohe Ordnungen notwendig wurde.

### **4.1.2.1 Kristall- und Molekülorientierung**

Die Doppelbrechung ist ein globaler Kennwert für die Orientierung eines Werkstoffes und gibt die Anisotropie integral über die Probendicke sowie über alle Phasen wieder. In Tabelle 9 sind die entsprechenden Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 9: Doppelbrechende Eigenschaften des untersuchten Probenmaterials

Proben- bezeichnung	Umformparameter			Doppelbrechung $\Delta n$ [ $10^{-3}$ ]
	v [mm/s]	T [°C]	Verstreck- grad	
A_177	50	90	3,1	84,3
A_174	50	90	5,3	76,6
A_191	50	90	6,4	83,8
A_179	50	100	3,1	91,6
A_175	50	100	5,3	81,6
A_192	50	100	6,4	76,5
A_181	50	120	3,1	76,4
A_176	50	120	5,3	77,8
A_193	50	120	6,4	79,5
A_182	100	90	3,1	68,1
A_171	100	90	5,3	78,6
A_194	100	90	6,4	89,5
A_183	100	100	3,1	93,2
A_172	100	100	5,3	80,3
A_195	100	100	6,4	75,9
A_184	100	120	3,1	84,2
A_173	100	120	5,3	76,7
A_198	100	120	6,4	60,0
A_185	200	90	3,1	76,1
A_165	200	90	5,3	84,8
A_199	200	90	6,4	96,9
A_186	200	100	3,1	103,7
A_166	200	100	5,3	78,3
A_200	200	100	6,4	78,5
A_187	200	120	3,1	89,3
A_167	200	120	5,3	73,0
A_201	200	120	6,4	74,2
A_188	500	90	3,1	78,4
A_168	500	90	5,3	92,3
A_202	500	90	6,4	102,1
A_189	500	100	3,1	90,9
A_169	500	100	5,3	82,8
A_203	500	100	6,4	80,5
A_190	500	120	3,1	95,3
A_170	500	120	5,3	85,9
A_205	500	120	6,4	82,6

Zur besseren Übersicht sind diese Messergebnisse in den folgenden Abbildungen in Abhängigkeit der Prozessparameter der entsprechenden Formteile dargestellt.

Bei geringer Verstreckung (Abb. 41) kann aufgrund der großen Streuung der Messwerte kein eindeutiger Trend ermittelt werden.

Generell liegen die Messwerte recht hoch und erreichen über 40% des theoretisch erreichbaren Maximalwertes für vollständige Orientierung von  $240 \cdot 10^{-3}$  für die kristalline Phase bzw.  $265 \cdot 10^{-3}$  für die amorphe Phase.

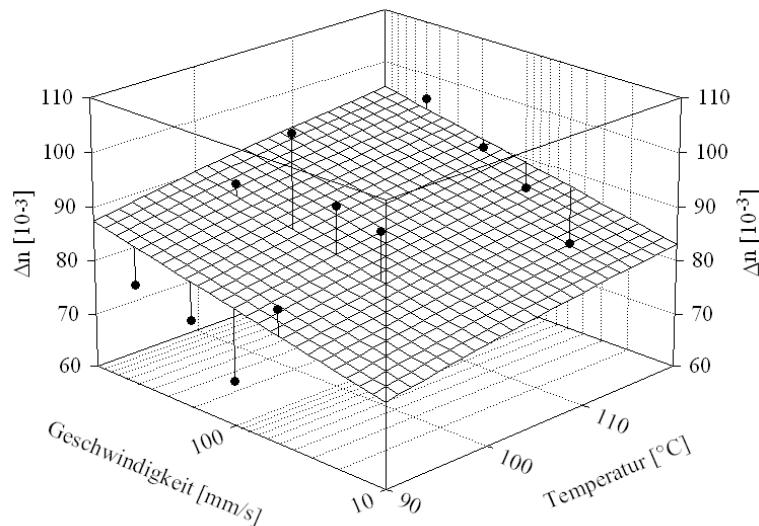


ABB. 41: DOPPELBRECHUNG IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI  $\lambda_v = 3,1$

Wird das Halbzeug stärker verstreckt (Abb. 42), so reduziert sich die Streuung der Messwerte und ein Einfluss der Umformtemperatur sowie der Umformgeschwindigkeit kann beobachtet werden. Bei einer weiteren Erhöhung der Verstreckung (Abb. 43) wird dieser Einfluss noch deutlicher sichtbar. Je schneller und je kälter das Material verstreckt wurde, umso deutlicher sind die doppelbrechenden Eigenschaften und damit die Orientierung ausgeprägt.



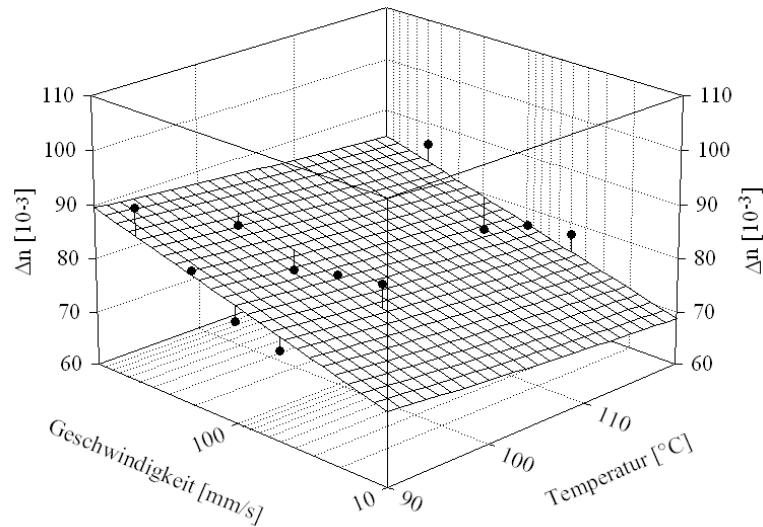


ABB. 42: DOPPELBRECHUNG IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI  $\lambda_v = 5,3$

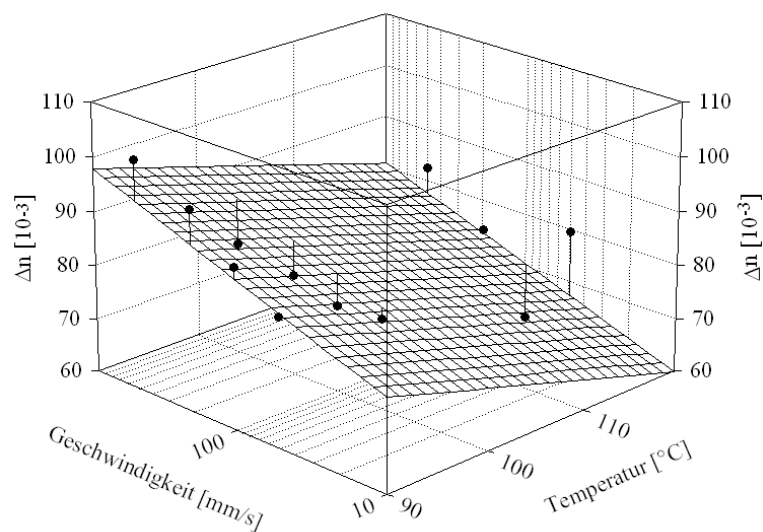


ABB. 43: DOPPELBRECHUNG IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI  $\lambda_v = 6,4$

Durch den Anstieg des Verstreckgrades in radialer Richtung (Abb. 29) ergibt sich für den Quotienten aus den Verstreckgraden in axialer (längs) und radialer Richtung (quer) ein Verstreckverhältnis, das mit zunehmendem Randabstand in Richtung des Becherbodens abnimmt (Abb. 44). Damit reduziert sich entsprechend die Orientierung des verstreckten Materials mit zunehmendem Abstand vom Becherrand. Dies kann durch die Messung doppelbrechender Eigenschaften entlang einer Mantellinie eines Formteiles bestätigt werden. Die zunehmend biaxiale Verstreckung in Richtung des Becherbodens reduziert die uniaxiale Orientierung um über 30%.

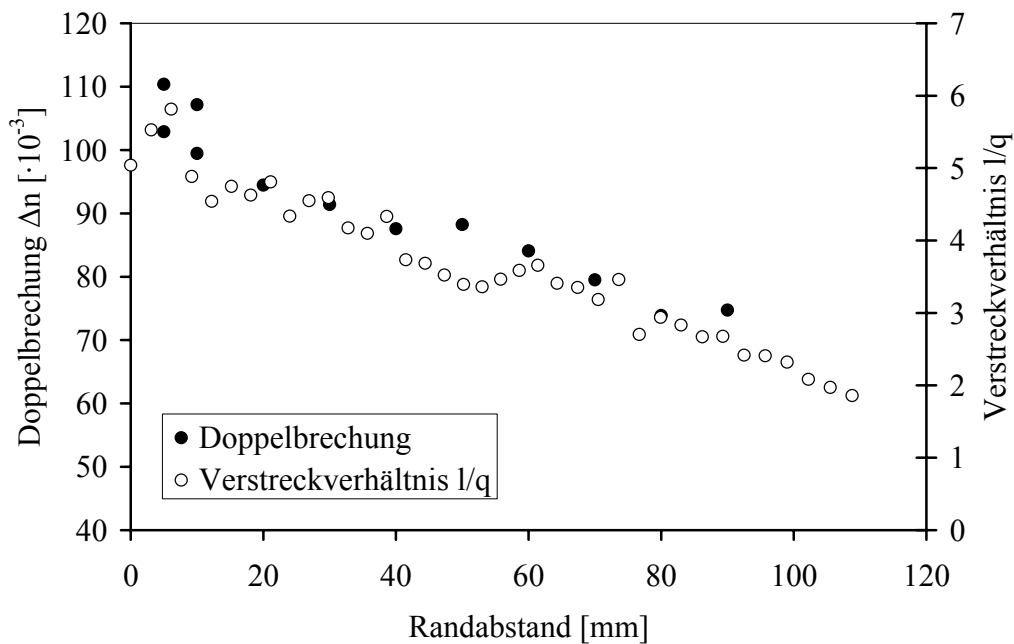


ABB. 44: VERSTRECKVERHÄLTNIS UND DOPPELBRECHENDE EIGENSCHAFTEN ENTLANG EINER MANTELLINIE

Die Bestimmung der Doppelbrechung mittels Polarisationsmikroskopie ist ein integrales Messverfahren, mit dem gleichzeitig die Eigendoppelbrechungswerte der kristallinen sowie der amorphen Phase und die Formdoppelbrechung gemessen werden, Gleichung (4.1).

$$\Delta n = X_c f_c \Delta n_{c,max} + (1 - X_c) f_a \Delta n_{a,max} + \Delta n_f \quad (4.1)$$

Die Formdoppelbrechung  $\Delta n_f$  beträgt nur wenige Prozent von  $\Delta n$  und kann daher vernachlässigt werden [5]. Wenn  $f_c$  beispielsweise röntgenographisch bestimmt worden ist, kann somit auf den Orientierungsgrad  $f_a$  der amorphen Phase geschlossen werden, der nach Bonart [7] vorwiegend für das mechanische Verhalten des makroskopischen Werkstoffes verantwortlich ist.

Hierzu ist die Kenntnis der Doppelbrechung bei vollständiger Orientierung der amorphen sowie der kristallinen Phase notwendig (intrinsische Orientierung). Diese sind Werkstoffkonstanten [52] und wurden für PET von verschiedenen Autoren mit unterschiedlichen Methoden bestimmt [4, 14, 24, 56]. Biangardi [4] hat diese ausführlich diskutiert und hält folgende Werte für am besten geeignet:

$$\Delta n_{c,max} = 0,240 \quad \Delta n_{a,max} = 0,265 \quad (4.2)$$

Aus Gleichung (4.1) ergibt sich damit und mit den röntgenographisch bzw. differenzkalorimetrisch ermittelten Werten folgender Zusammenhang zwischen amorpher und kristalliner Orientierung (Abb. 45).

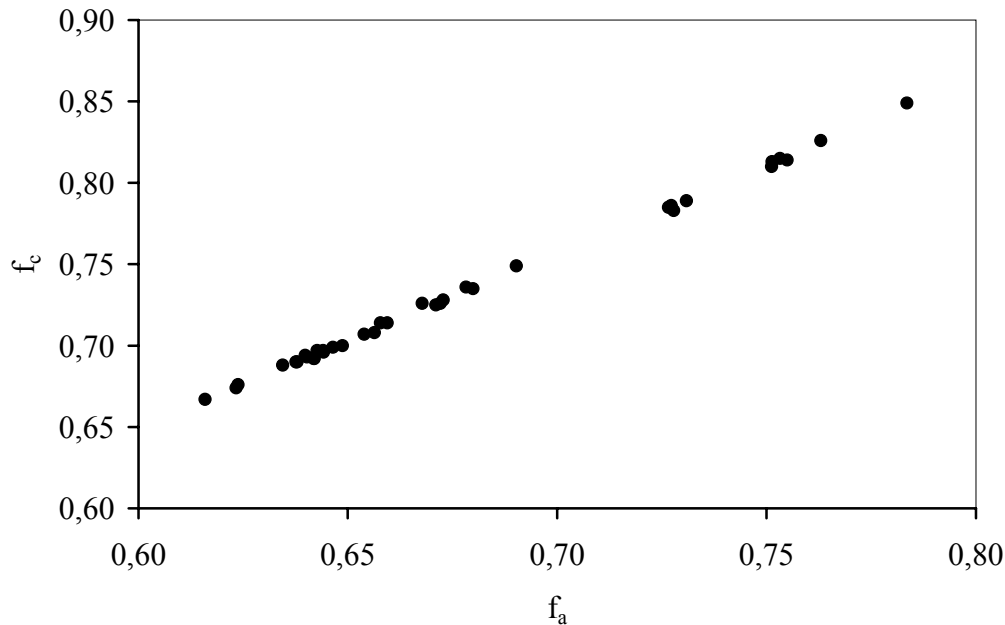


ABB. 45: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEN ORIENTIERUNGSFAKTOREN FÜR DIE AMORPHE UND DIE KRISTALLINE PHASE

Es ist ein linearer Zusammenhang zwischen der kristallinen und der amorphen Orientierung festzustellen. Dies bedeutet, dass sich die kristalline und die amorphe Phase, durch den Formgebungsprozess beeinflusst, im Verhältnis gleichermaßen in eine Vorzugsrichtung ausrichten.

## 4.2 Thermische Untersuchungen

### 4.2.1 Differenzkalorimetrie

Die Differenzkalorimetrie (DSC) ist eine wertvolle Methode zur Untersuchung des thermischen Verhaltens polymerer Werkstoffe und erlaubt die Bestimmung der meisten wichtigen thermischen Kennwerte.

Im Falle von amorphem Polyethylenterephthalat, bei dem oberhalb der Glasübergangstemperatur eine Nachkristallisation einsetzt, ist in der DSC-Kurve ein exothermer Peak zu beobachten (Abb. 46). Dies bedeutet, es wird Kristallisationswärme (Kristallisationsenthalpie  $\Delta H_{cc}$ ) frei, die bei der Berechnung des Kristallinitätsgrades zu berücksichtigen ist.

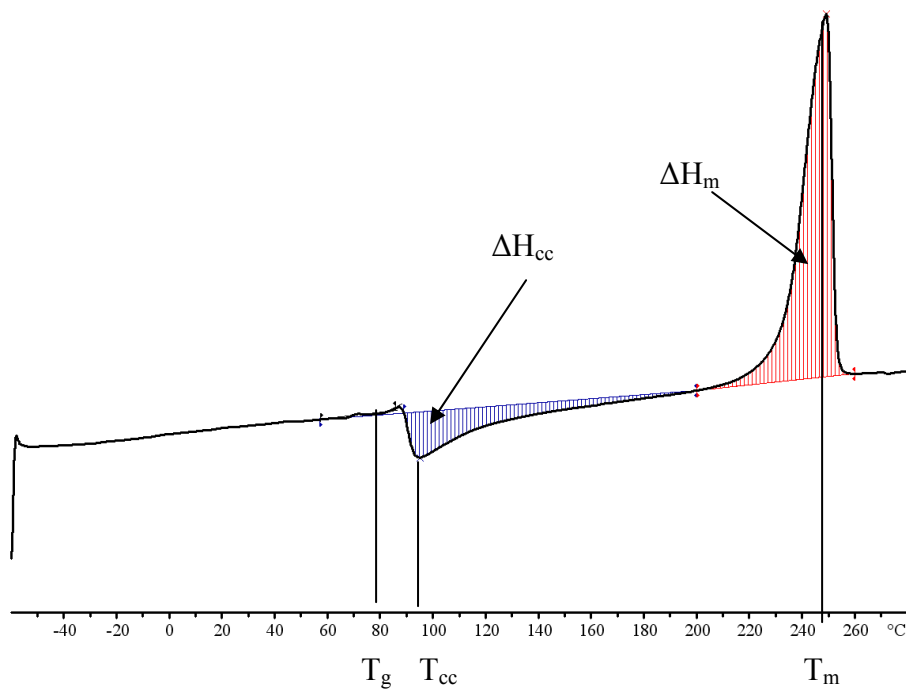


ABB. 46: DSC-KURVE VON PET (SCHEMATISCH)

Tabelle 10 zeigt die wichtigsten thermischen Kennwerte des untersuchten Probenmaterials. Aufgrund der Überlagerung des Glasüberganges mit dem exothermen Peak der Kaltkristallisation ist eine normgerechte Auswertung der Glasübergangstemperatur nicht möglich. Daher wird hier die Onset-Temperatur für den Glasübergangsbereich angegeben. Bei den Temperaturen für Kaltkristallisation sowie Schmelzen ( $T_{cc}$  bzw.  $T_m$ ) handelt es sich aus demselben Grund um die Peaktemperaturen. Der Kristallinitätsgrad  $X_c$  wird mit Gleichung (4.3) aus den Kristallisations- bzw. Schmelzenthalpien  $\Delta H_{cc}$  bzw.  $\Delta H_m$  berechnet.

Tabelle 10: thermische Kennwerte des untersuchten Probenmaterials

Proben- bezeichnung	Umformparameter			$T_g$ [°C]	$T_{cc}$ [°C]	$\Delta H_{cc}$ [J/g]	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [J/g]	$X_C$ [%]
	$v$ [mm/s]	$T$ [°C]	$\lambda_v$ [ ]						
Halbzeug				74,9	148,5	-33,8	248,3	36,4	1,8
A_177	50	90	3,1	78,0	101,1	-11,6	246,5	48,2	25,3
A_174	50	90	5,3	77,3	98,6	-14,8	247,1	48,4	23,1
A_191	50	90	6,4	80,9	97,3	-14,1	246,3	48,4	23,7
A_179	50	100	3,1	83,0	112,3	-6,9	246,3	48,8	28,9
A_175	50	100	5,3	81,0	109,0	-8,8	244,0	48,1	27,1
A_192	50	100	6,4	87,6	107,0	-9,75	246,7	47,9	26,3
A_181	50	120	3,1	77,6	129,9	-6,1	246,1	44,2	26,3
A_176	50	120	5,3	85,4	124,3	-6,7	245,9	45,6	26,8
A_193	50	120	6,4	77,3	126,6	-5,86	246,1	45,4	27,3
A_182	100	90	3,1	82,0	102,6	-5,0	246,8	47,2	29,1
A_171	100	90	5,3	80,1	99,5	-14,0	246,7	48,6	23,8
A_194	100	90	6,4	81,6	95,3	-13,8	246,2	48,0	23,6
A_183	100	100	3,1	79,0	111,9	-7,7	246,1	48,2	28,0
A_172	100	100	5,3	84,3	107,3	-8,1	245,7	48,5	27,9
A_195	100	100	6,4	83,9	106,3	-9,8	245,9	48,6	26,7
A_184	100	120	3,1	86,3	124,6	-3,1	246,5	45,0	28,9
A_173	100	120	5,3	85,8	120,4	-4,6	248,0	45,8	28,4
A_198	100	120	6,4	87,0	120,1	-6,7	247,6	45,5	26,8
A_185	200	90	3,1	76,9	101,5	-13,2	247,4	47,0	23,4
A_165	200	90	5,3	79,4	98,0	-13,2	245,9	47,3	23,5
A_199	200	90	6,4	80,9	95,1	-15,7	248,9	47,4	21,8
A_186	200	100	3,1	82,4	110,4	-8,8	247,3	47,9	27,0
A_166	200	100	5,3	85,3	105,6	-8,8	246,7	48,1	27,1
A_200	200	100	6,4	85,8	103,8	-9,9	246,6	48,0	26,3
A_187	200	120	3,1	80,8	123,8	-3,9	247,1	45,4	28,6
A_167	200	120	5,3	76,8	121,8	-4,2	244,6	45,4	28,4
A_201	200	120	6,4	89,3	109,3	-6,9	247,6	45,8	26,8
A_188	500	90	3,1	77,0	99,6	-12,3	247,7	47,0	23,9
A_168	500	90	5,3	84,1	98,6	-12,9	247,4	47,4	23,8
A_202	500	90	6,4	76,5	95,8	-14,3	248,1	47,0	22,6
A_189	500	100	3,1	83,2	108,4	-7,1	246,1	48,1	28,3
A_169	500	100	5,3	85,1	104,6	-8,2	248,3	50,0	28,9
A_203	500	100	6,4	85,2	104,3	-9,3	247,4	46,8	25,8
A_190	500	120	3,1	88,3	124,6	-4,4	247,0	46,4	29,0
A_170	500	120	5,3	90,5	119,1	-5,4	245,7	46,6	28,4
A_205	500	120	6,4	88,5	110,3	-4,3	245,4	45,5	28,4
Mittelwert				82,6	109,1	-8,9	246,7	47,2	26,4
Standardabweichung s				4,0	10,3	3,7	1,0	1,3	2,2
Standardabweichung s [%]				4,84	9,44	41,57	0,41	2,75	8,33

Die Standardabweichung  $s$  der Messwerte stellt hier ein Maß dar, inwieweit die jeweiligen Kennwerte von den unterschiedlichen Prozesseinstellungen beeinflusst werden.

Sehr deutlich ist zu erkennen, dass die Kennwerte für das Aufschmelzen der kristallinen Strukturen im Werkstoff  $T_m$  ( $s = 0,41\%$ ) und  $\Delta H_m$  ( $s = 2,75\%$ ) nur so geringfügig variieren, dass es sich hier eher um Messunsicherheiten als um einen deutlichen Einfluss der Verarbeitungsparameter handelt. Dies ist durchaus plausibel, da das Probenmaterial vor dem Schmelzen zunächst einer Nachkristallisation sowie einem Tempervorgang unterworfen ist. Dadurch wird die Vorgeschichte des Probenmaterials aus dem Formgebungsprozess bezüglich des Kristallinitätsgrades sowie der Molekülorientierungen größtenteils eliminiert. Für die daraus entstehenden sehr ähnlichen Proben ist ein unterschiedliches Schmelzverhalten nicht zu erwarten.

Im Gegensatz dazu sind erhebliche Einflüsse auf die Kristallisationsenthalpie  $\Delta H_{cc}$  ( $s = 41,57\%$ ) bzw. den damit direkt verbundenen Kristallinitätsgrad  $X_c$  ( $s = 8,33\%$ ) zu beobachten. Ein ähnlich großer Einfluss ist auf die Glasübergangstemperatur  $T_g$  sowie die Kaltkristallisationstemperatur  $T_{cc}$  zu erkennen.

Aufgrund der sehr geringen Dicke der Probefolien von 50 bis 100  $\mu\text{m}$ , die aus den Seitenwänden der jeweiligen Becher entnommen wurden, war es notwendig, bis zu vier DSC-Proben aufeinander zu schichten, um die für stabile Messungen notwendige Einwaage zu erreichen. Dies kann zu undefiniertem Wärmekontakt und damit zu einer Erhöhung der Messunsicherheit führen.

#### **4.2.1.1 Kaltkristallisation**

PET kristallisiert sehr langsam. Durch ein schnelles Abkühlen bei der Verarbeitung des Rohstoffes zu Halbzeugen ist es möglich, annähernd rein amorphes Material zu erzeugen.

Ein Erwärmen auf Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur ruft eine Nachkristallisation hervor, die sogenannte Kaltkristallisation.

In Abb. 46 ist dieses Verhalten als exothermer Peak zu beobachten. Die Peaktemperatur  $T_{cc}$ , zu der diese Kristallisation stattfindet, ist in Abb. 47 -Abb. 49 als Funktion der Formgebungsparameter aufgetragen.

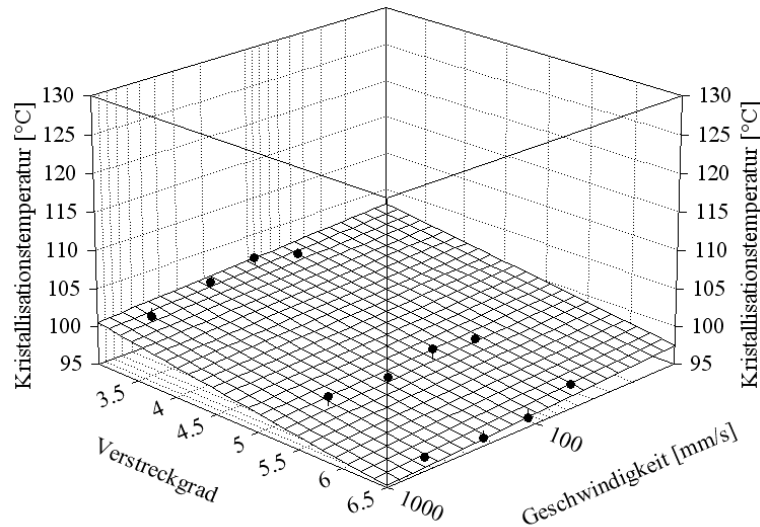


ABB. 47: KRISTALLISATIONSTEMPERATUR IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI  $T=90\text{ °C}$

Es besteht eine geringe Abhängigkeit von Umformgeschwindigkeit und Verstreckgrad. Je höher die Umformgeschwindigkeit und je höher der Verstreckgrad, desto niedriger ist die Kristallisationstemperatur. Dies bedeutet, dass bei höherer Orientierung eine geringere Energiezufuhr ausreicht, um die Kristallisation in Gang zu setzen.

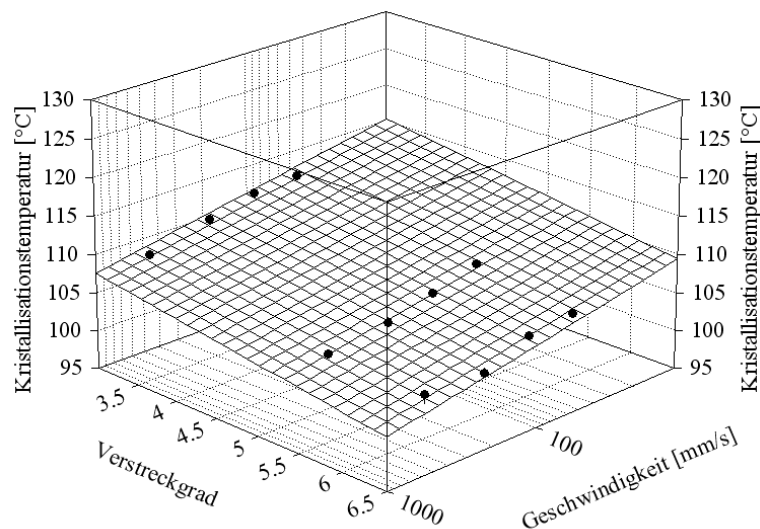


ABB. 48: KRISTALLISATIONSTEMPERATUR IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI  $T=100\text{ °C}$

Es ist weiterhin ersichtlich, dass die Umformtemperatur einen großen Einfluss auf die Kristallisationstemperatur hat. Je höher die Temperatur gewählt wurde, bei der das Halbzeug zu Formteilen umgeformt wurde, desto höher ist auch die Temperatur, bei der die Kaltkristallisation des Formteiles stattfindet. Während des Durchwärmens des Halbzeuges und des Umformens entsteht ein Ordnungssystem, das umso ausgeprägter ist, je höher die Umformtemperatur gewählt wurde. Um dieses Ordnungssystem aufzubrechen und eine

Umlagerung der Molekülketten für die Kristallisation zu ermöglichen, muss eine höhere Energiemenge zugeführt werden.

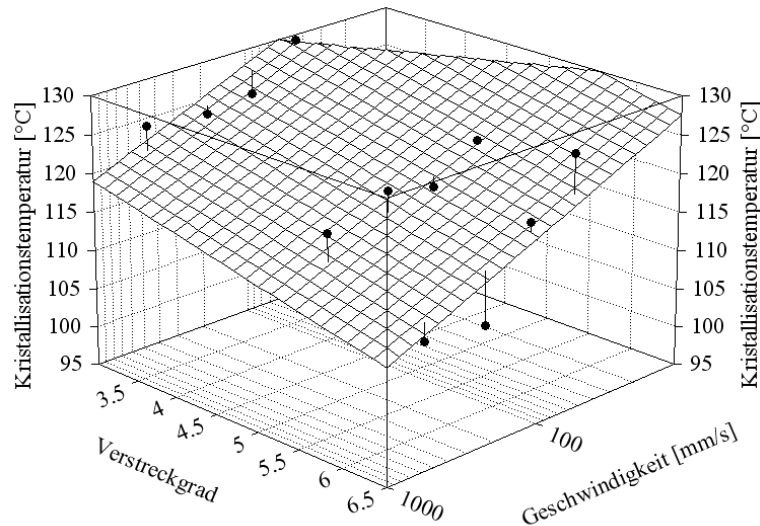


ABB. 49: KRISTALLISATIONSTEMPERATUR IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI T=120 °C

#### 4.2.1.2 Kristallinitätsgrad

Die Bestimmung des Kristallinitätsgrades des Probenmaterials geschieht in diesem Fall über die Differenz zwischen der Schmelzenthalpie und der Kristallisationsenthalpie während des Aufheizens ( $\Delta H_{cc}$ ).

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{max}} \quad (4.3)$$

Da es aufgrund von Verschlaufungen der Makromoleküle technisch nicht möglich ist, bei hochpolymeren Werkstoffen ein zu 100% kristallines Referenzmaterial herzustellen, kann mittels Extrapolationsverfahren ein theoretisch erreichbarer Enthalpiewert bestimmt werden. Dies haben verschiedene Autoren für PET durchgeführt und dabei Werte im Bereich zwischen 110 J/g und 150 J/g gefunden [15, 39, 68].

In dieser Arbeit wurde der Wert von 145 J/g herangezogen [15]. Der Bezug auf einen anderen Basiswert entspricht lediglich einer anderen Skalierung der ermittelten Messwerte für die Kristallinität und ist für vergleichende Untersuchungen von untergeordneter Bedeutung.



Wie aus den folgenden Abbildungen zu erkennen ist, hat der Grad der Verstreckung annähernd keinen Einfluss auf die Materialeigenschaften bezüglich des Kristallinitätsgrades. Dies wird insbesondere aus Abb. 50 bis Abb. 52 deutlich.

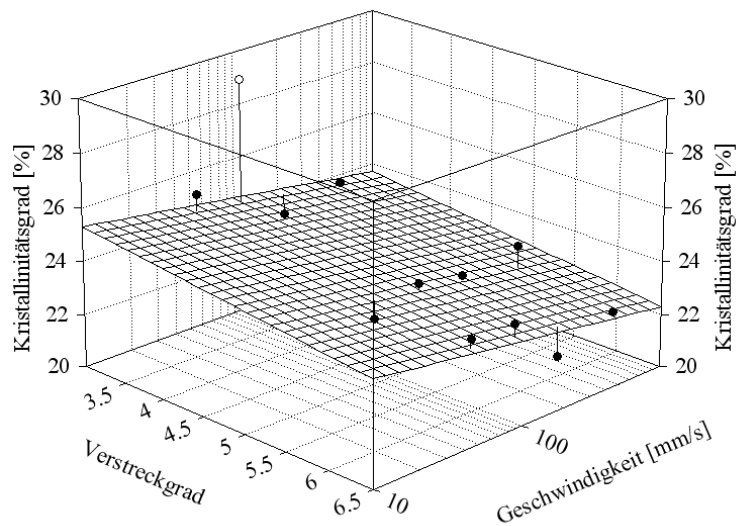


ABB. 50: KRISTALLINITÄTSGRAD IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI T=90 °C

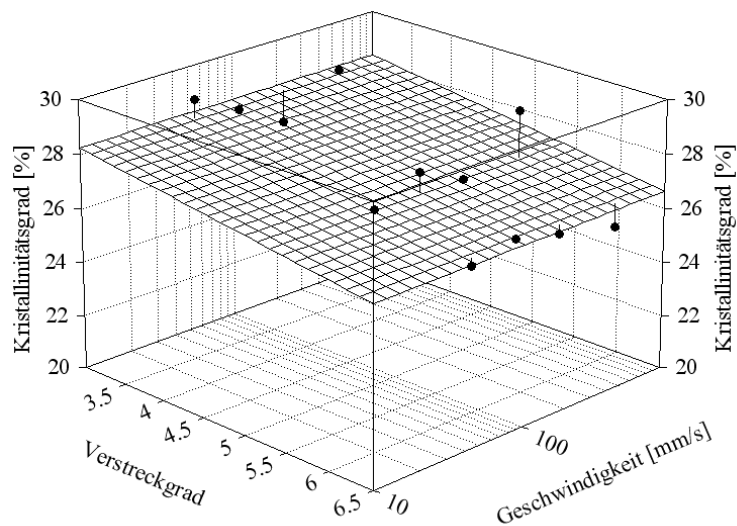


ABB. 51: KRISTALLINITÄTSGRAD IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI T=100 °C

Für eine Umformtemperatur von 120 °C zeigt Abb. 52 im Gegensatz zu Abb. 50 und Abb. 51 zusätzlich eine Abhängigkeit des Volumenanteils der kristallinen Phase von der Umformgeschwindigkeit. Je schneller das Halbzeug verstreckt wurde, desto höher ist der erzielte Kristallinitätsgrad.

Die kurzzeitige Energiezufuhr bei hohen Verstreckgeschwindigkeiten führt zu einer Erhöhung der Halbzeugtemperatur, wodurch die Kaltkristallisation ausgelöst wird und der Kristallinitätsgrad des Formteils steigt.

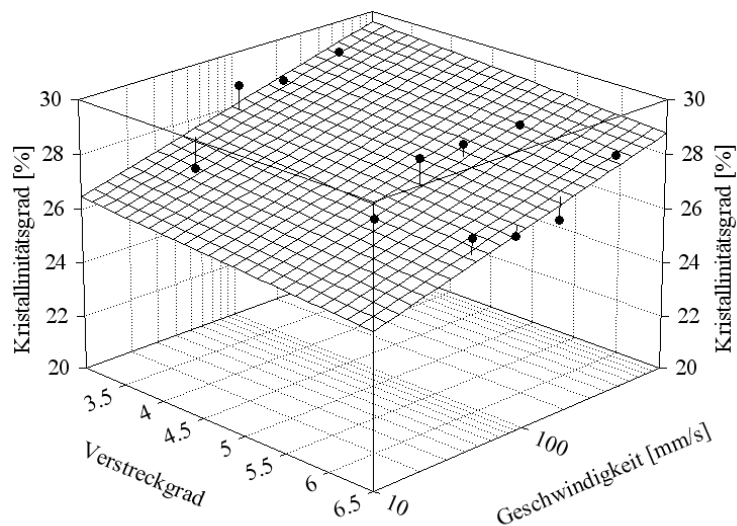


ABB. 52: KRISTALLINITÄTSGRAD IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI T=120 °C

Im Gegensatz zu der geringen bis nicht vorhandenen Abhängigkeit des Kristallinitätsgrades von Verstreckgrad und Umformgeschwindigkeit, ist ein sehr deutlicher Einfluss der Umformtemperatur zu erkennen (Abb. 53-Abb. 55).

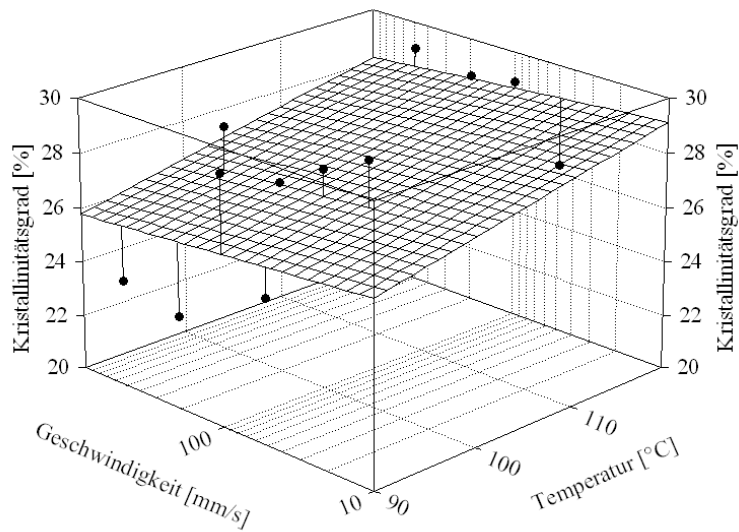


ABB. 53: KRISTALLINITÄTSGRAD IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI  $\lambda_v=3,1$

Mit steigender Umformtemperatur steigt auch der Kristallinitätsgrad des umgeformten Halbzeuges. Dies ist plausibel, da PET oberhalb der Glasübergangstemperatur in die Phase der Kaltkristallisation übergeht und daher bei höheren Temperaturen auch höhere Kristallinitätsgrade ausbilden kann. Diese Aussage wird von Tabelle 6 - Tabelle 8 (Kapitel 4.1.1) bestätigt. Hier ist eine deutlichere Ausprägung der Röntgenreflexe mit steigender Umformtemperatur zu beobachten, was ebenfalls auf eine höhere Kristallinität bzw. bessere Ausprägung der kristallinen Strukturen hindeutet.

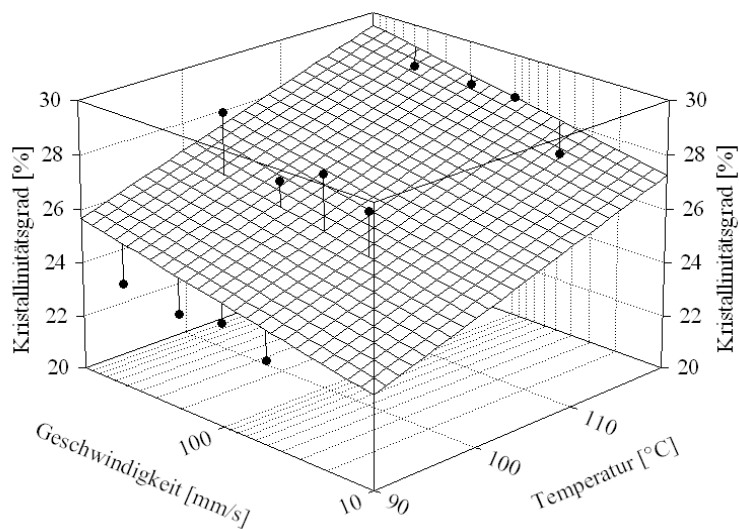


ABB. 54: KRISTALLINITÄTSGRAD IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI  $\lambda_v=5,3$

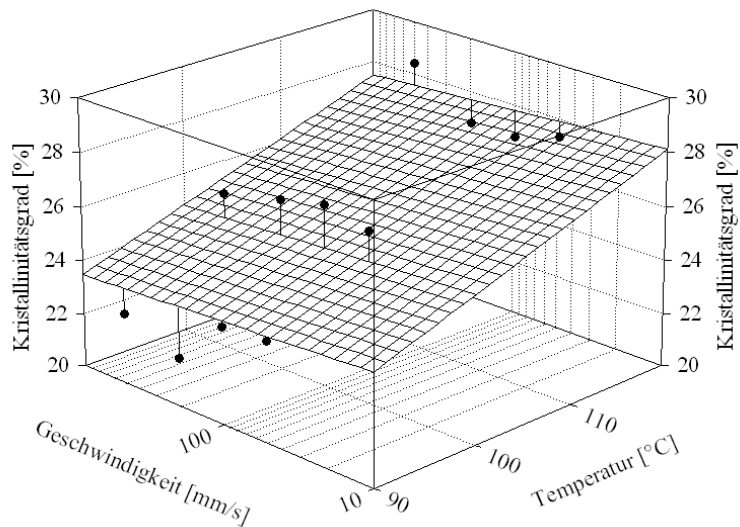


ABB. 55: KRISTALLINITÄTSGRAD IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI  $\lambda_v = 6,4$

## 4.3 Mechanische Untersuchungen

### 4.3.1 Zugversuch

Das Resultat der mechanischen Charakterisierung des Probenmaterials im Zugversuch nach DIN EN ISO 527 sind Spannungs-Dehnungs-Diagramme. Für den Werkstoff PET kann nach Denardin et al. [12] eine Spannungs-Dehnungs-Kurve in drei Regionen eingeteilt werden (Abb. 56).

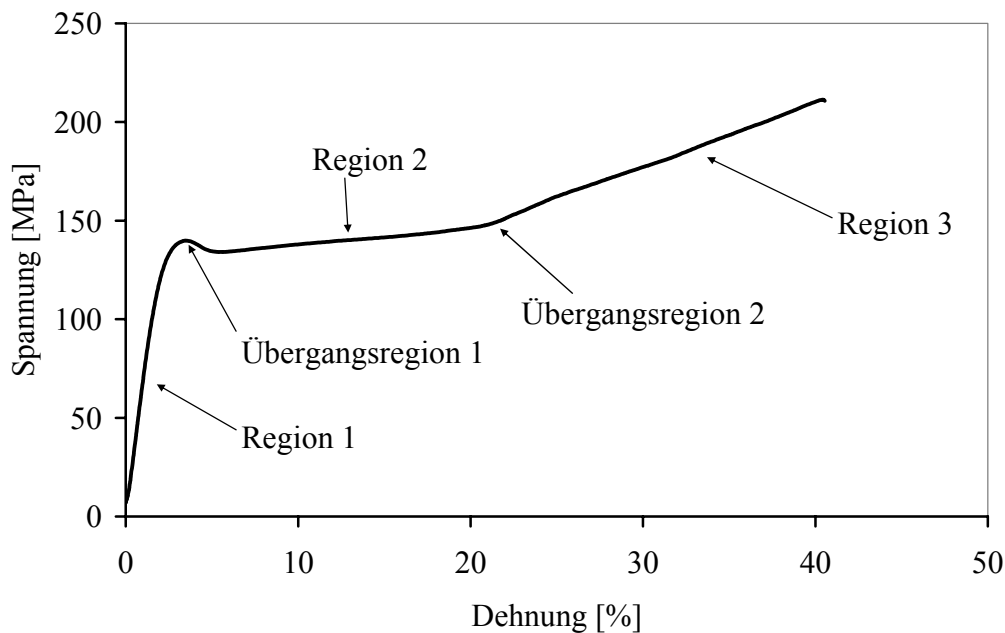


ABB. 56: SPANNUNGS-DEHNUNGS-DIAGRAMM VON PET (SCHEMATISCH)

Region 1 beschreibt den steilen linearen Anstieg der Kurve. Region 2 ist bestimmt durch einen Anstieg der Dehnung bei einem sehr geringen Anstieg der Spannung, wodurch sich typischerweise eine plastische Deformation auszeichnet. In diesem Bereich wird die Probe einer irreversiblen plastischen Verformung unterworfen, die nach Entlastung bestehen bleibt und nur durch Tempern teilweise zurückgenommen werden kann [47]. Die Spannung bleibt im Bereich der plastischen Deformation annähernd konstant und liegt häufig unterhalb der Streckgrenze.

Die dritte Region ist durch einen steilen Anstieg der Spannungs-Dehnungs-Kurve gekennzeichnet. Dieses Verhalten hat seine Ursache in großen Veränderungen der Morphologie.

In der Einteilung der Spannungs-Dehnungs-Kurven sind gewisse Parallelen zu denjenigen von Metallen zu finden. Die Einteilung in Regionen wurde daher nach ähnlichen Kriterien vorgenommen, die für Metalle vorgeschlagen wurden [40].

Die Übergangsbereiche sind als Streckgrenze (Übergangsbereich 1), den Beginn der plastischen Deformation, bzw. als strain-hardening (Übergangsbereich 2) definiert, wobei der strain-hardening Bereich sehr stark von der Prüftemperatur abhängig ist.

Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde die Prüftemperatur konstant bei Raumtemperatur (Normklima nach DIN EN ISO 291-23/50-2) gehalten. Dennoch sind Unterschiede in der Ausprägung des strain-hardening-Bereiches zu erkennen (Abb. 57).

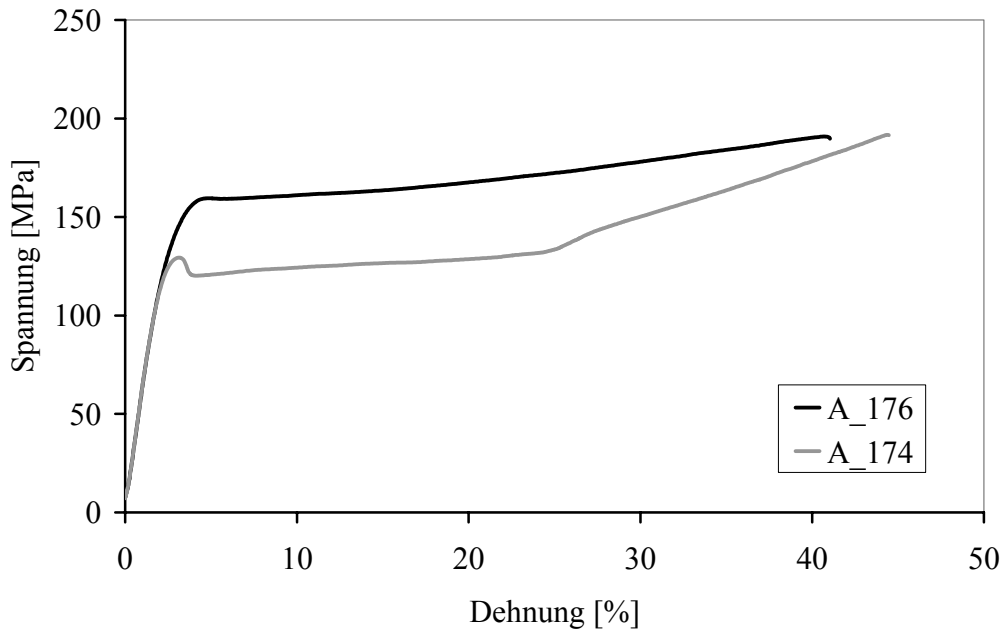


ABB. 57: STRAIN-HARDENING VERHALTEN VON PET

Diese Unterschiede sind auf die Temperatur zurückzuführen, bei der das Halbzeug umgeformt wurde. Bei den Temperaturen von 90 °C und 100 °C sind jeweils deutlich ausgeprägte Bereiche des strain-hardening zu erkennen, bei 120 °C ist dies bei keiner Probe der Fall. Das strain-hardening ist auf eine Veränderung der Morphologie des Werkstoffes zurückzuführen. Die Proben, die bei 120 °C umgeformt wurden, unterliegen folglich nicht dieser Morphologieänderung. Die Gründe hierfür sind, dass die durch mechanische Belastung induzierte Morphologie bereits durch den Umformprozess ausgebildet wurde, bzw. durch die Umformung eine Mikrostruktur hervorgerufen wird, die zu stabil ausgebildet ist, als dass durch mechanische Belastung eine Umordnung hervorgerufen werden kann.

Tabelle 11: mechanische Kennwerte des untersuchten Probenmaterials

Proben- bezeichnung	Umformparameter			E- Modul [MPa]	$\sigma_y$ [MPa]	$\epsilon_y$ [%]
	v [mm/s]	T [°C]	Verstreck- grad			
A_177	50	90	3,1	5920	124	3,3
A_174	50	90	5,3	6180	129	3,1
A_191	50	90	6,4	6350	150	3,6
A_179	50	100	3,1	6320	126	3,5
A_175	50	100	5,3	6420	131	3,4
A_192	50	100	6,4	5560	126	3,3
A_181	50	120	3,1	5210	135	4,8
A_176	50	120	5,3	6230	157	5,3
A_193	50	120	6,4	5620	163	4,9
A_182	100	90	3,1	6100	125	3,2
A_171	100	90	5,3	6330	133	3,2
A_194	100	90	6,4	6470	155	3,9
A_183	100	100	3,1	6530	128	3,6
A_172	100	100	5,3	6460	131	3,5
A_195	100	100	6,4	6000	133	3,6
A_184	100	120	3,1	5910	149	5,0
A_173	100	120	5,3	6090	155	5,4
A_198	100	120	6,4	5640	161	5,5
A_185	200	90	3,1	5760	119	3,1
A_165	200	90	5,3	7040	140	3,5
A_199	200	90	6,4	6990	162	4,1
A_186	200	100	3,1	6490	126	3,4
A_166	200	100	5,3	6360	130	3,4
A_200	200	100	6,4	5990	140	3,8
A_187	200	120	3,1	6180	155	5,1
A_167	200	120	5,3	5480	135	4,5
A_201	200	120	6,4	6120	178*	4,4*
A_188	500	90	3,1	6090	120	3,1
A_168	500	90	5,3	7140	145	3,9
A_202	500	90	6,4	7170	169	4,7
A_189	500	100	3,1	6300	123	3,5
A_169	500	100	5,3	7050	137	3,9
A_203	500	100	6,4	6280	143	4,6
A_190	500	120	3,1	7310	187*	5,2*
A_170	500	120	5,3	7050	175*	5,0*
A_205	500	120	6,4	6620	188*	4,5*
Halbzeug	-	-	-	2350	67	3,6

Mit \* gekennzeichnete Werte sind in Ermangelung einer ausgeprägten Streckgrenze als Ersatzstreckgrenze ermittelt worden.

### 4.3.1.1 Elastizitätsmodul

Der Elastizitätsmodul des umgeformten Halbzeuges bewegt sich je nach Verarbeitungsparameter in einem sehr weiten Bereich zwischen 5600 und 7300 MPa. Dabei ist eine deutliche Abhängigkeit von der Umformgeschwindigkeit festzustellen, wobei insbesondere bei hohen Umformtemperaturen mit zunehmender Umformgeschwindigkeit ein teils sehr starker Anstieg erfolgt.

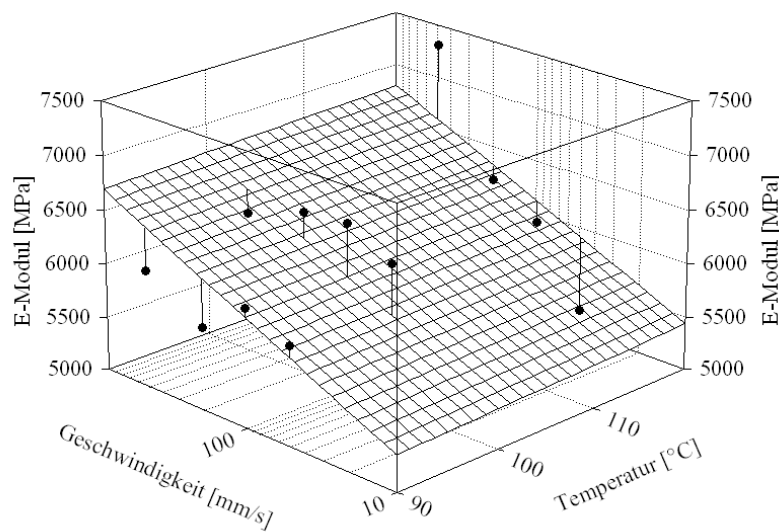


ABB. 58: E-MODUL IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI  $\lambda_v = 3,1$

Bei der geringsten Verstreckung, die bei einer Ziehtiefe von 70 mm erreicht wird, kann die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Umformtemperatur nahezu vernachlässigt werden (Abb. 58).



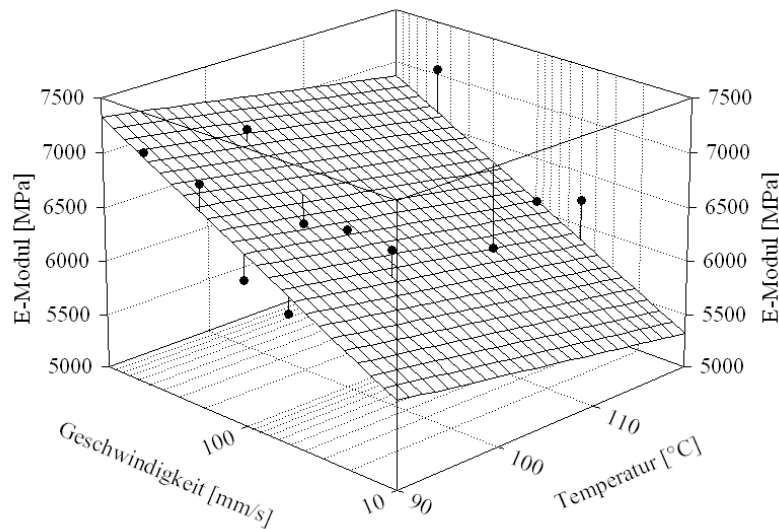


ABB. 59: E-MODUL IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI  $\lambda_v = 5,3$

Bei größeren Verstreckgraden hingegen (Abb. 59 und Abb. 60) kann eine zunehmende Abhängigkeit der Steifigkeit von der Umformtemperatur beobachtet werden. Mit zunehmender Umformtemperatur nimmt die Steifigkeit ab.

Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Messergebnissen zur Orientierung des Probenmaterials wie in Kapitel 4.1.2.1 beschrieben. Höhere Umformtemperaturen führen zu einer höheren Kristallinität (Kapitel 4.2.1.2) und einer geringeren Orientierung. Die Steifigkeit wird also maßgeblich durch die Orientierung bestimmt, der Grad der Kristallinität hat eine untergeordnete Bedeutung.

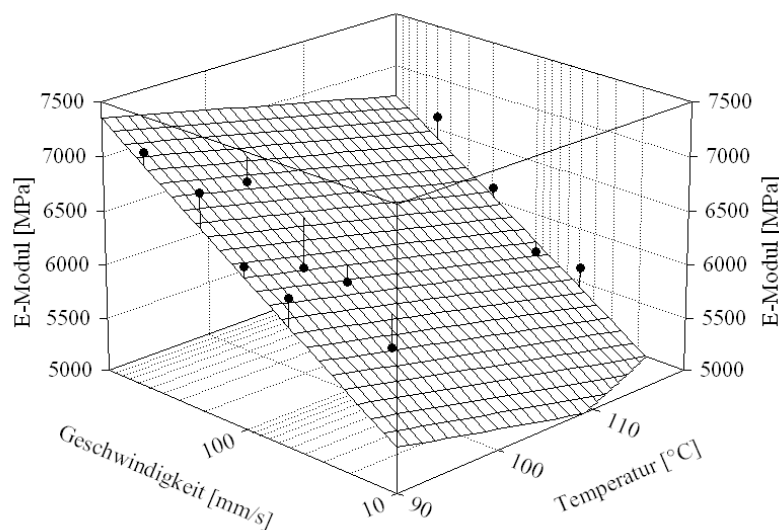


ABB. 60: E-MODUL IN ABHÄNGIGKEIT DER VERARBEITUNGSPARAMETER BEI  $\lambda_v = 6,4$

### 4.3.1.2 Streckspannung, Streckdehnung

Weitere wichtige Kennwerte, die Aufschluss über das mechanische Verhalten eines Werkstoffes geben, sind die Streckspannung  $\sigma_y$  und die Streckdehnung  $\varepsilon_y$  ( $y = \text{engl. yield}$ ). Dieser Punkt kennzeichnet den Beginn der plastischen Verformung des Werkstoffes und dient daher als Kriterium für das Versagen eines Bauteils.

Abb. 61 zeigt, dass sowohl die Streckspannung  $\sigma_y$  als auch die Streckdehnung  $\varepsilon_y$  mit dem Verstreckgrad zunehmen. Durch die höhere Orientierung der Makromoleküle bei steigender Verstreckung des Materials nimmt die Festigkeit des makroskopischen Werkstoffes zu, da die Molekülbindungen stärker zum Tragen kommen als die zwischenmolekularen Kräfte. Lediglich bei der Umformtemperatur von 120 °C ist dieser Effekt kaum ausgeprägt.

Ebenso ist zu erkennen, dass die Steigung der Kurven sowohl für die Streckspannung als auch für die Streckdehnung mit zunehmender Temperatur immer geringer wird. Der Einfluss des Verstreckgrades ist also bei geringen Umformtemperaturen besonders groß, wohingegen bei hohen Umformtemperaturen kaum noch eine Abhängigkeit vorliegt.

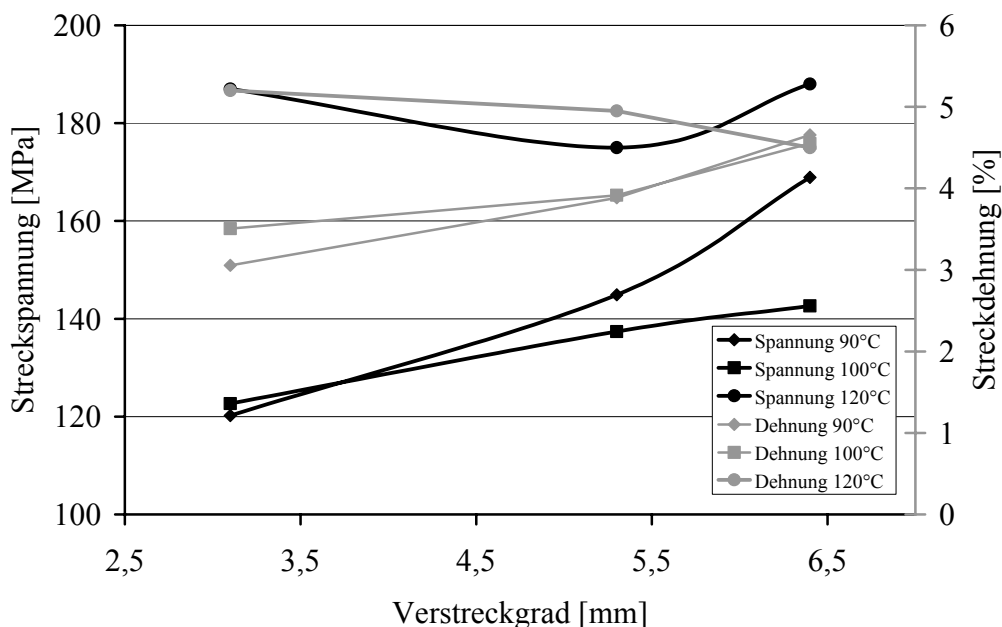


ABB. 61: STRECKSPANNUNG UND –DEHNUNG IN ABHÄNGIGKEIT DER VERSTRECKUNG BEI  $v=500$  MM/S

Noch deutlicher ausgeprägt ist die Abhängigkeit der Streckspannung von der Umformgeschwindigkeit (Abb. 62). Der logarithmische Zusammenhang zwischen der Festigkeit und der Vorschubgeschwindigkeit des Umformwerkzeuges ist deutlich zu erkennen. Hier ist der

Einfluss der Umformtemperatur auf die Änderung der Streckspannung nicht sonderlich ausgeprägt, die Geraden für unterschiedliche Temperaturen verlaufen annähernd parallel.

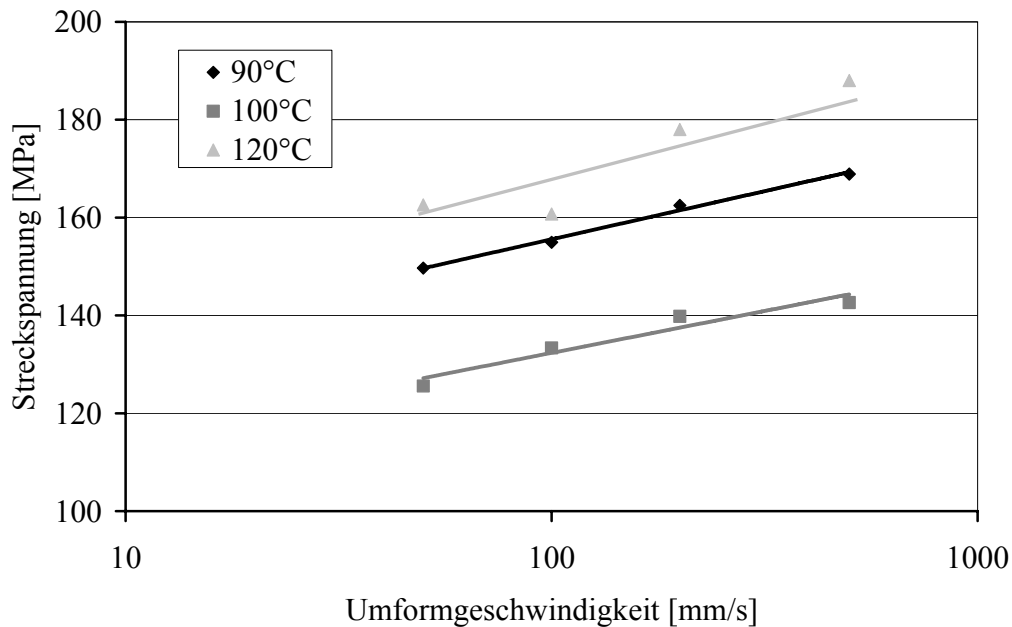


ABB. 62: STRECKSPANNUNG IN ABHÄNGIGKEIT DER UMFORMGESCHWINDIGKEIT BEI  $\lambda_v = 6,4$

### 4.3.1.3 Bruchdehnung

Im Gegensatz zur Streckdehnung wird die Bruchdehnung des Werkstoffes sehr stark durch das Verstrecken reduziert.

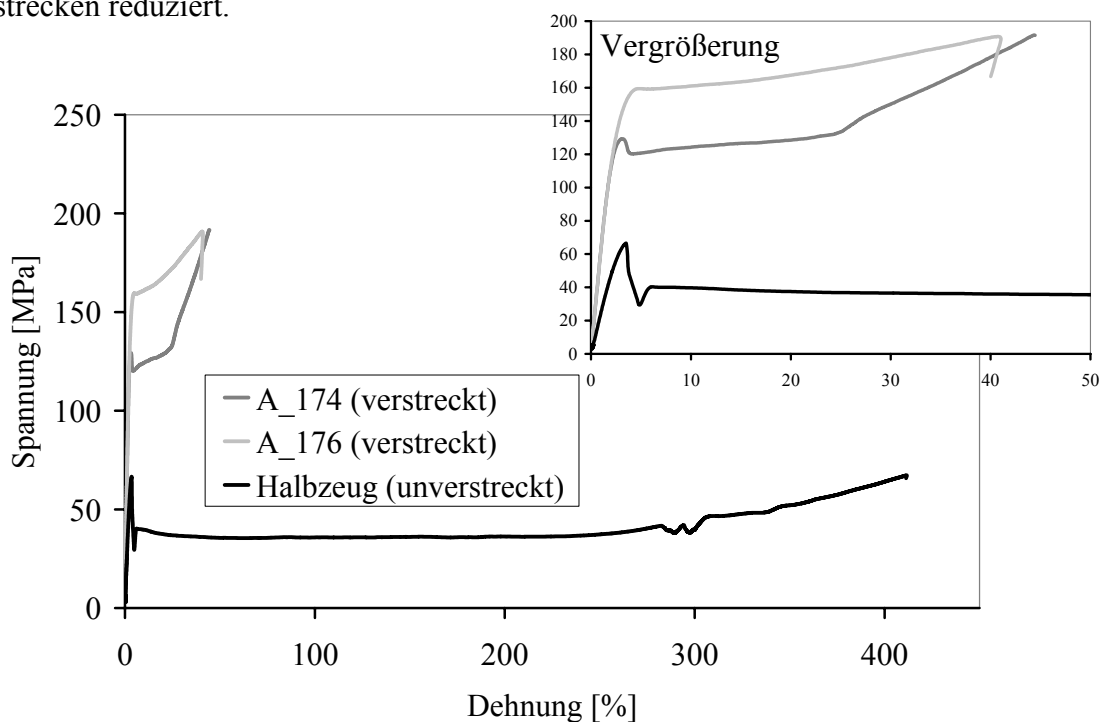


ABB. 63: SPANNUNGS-DEHNUNGS-KURVEN VON VERSTRECKTEN UND UNVERSTRECKTEN MATERIALIEN

Aufgrund der sehr großen Streuung der Messwerte bezüglich der Bruchdehnung bei dem ungestreckten Halbzeugmaterial, ist es nicht möglich, eine mittlere Bruchdehnung anzugeben. Jedoch zeigt Abb. 63 sehr deutlich die Unterschiede zwischen dem Materialverhalten des Halbzeuges (geringe Streckspannung und Bruchdehnung  $>400\%$ ) und dem gestreckten Werkstoff (hohe Streckspannung, Bruchdehnung  $<50\%$ ).

## 5 Diskussion

### 5.1 Zusammenhang zwischen Mechanik und Mikrostruktur

Die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffbauteilen werden außer durch deren Geometrie in hohem Maße auch von der Mikrostruktur des Werkstoffes bestimmt. Daher ist es von großem Interesse, einen Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften, insbesondere dem Elastizitätsmodul als wichtigstem Parameter für die Auslegung von Bauteilen zu finden.

Abb. 64 zeigt den Elastizitätsmodul der Formteile als Funktion der gängigsten Mikrostrukturkennwerte.

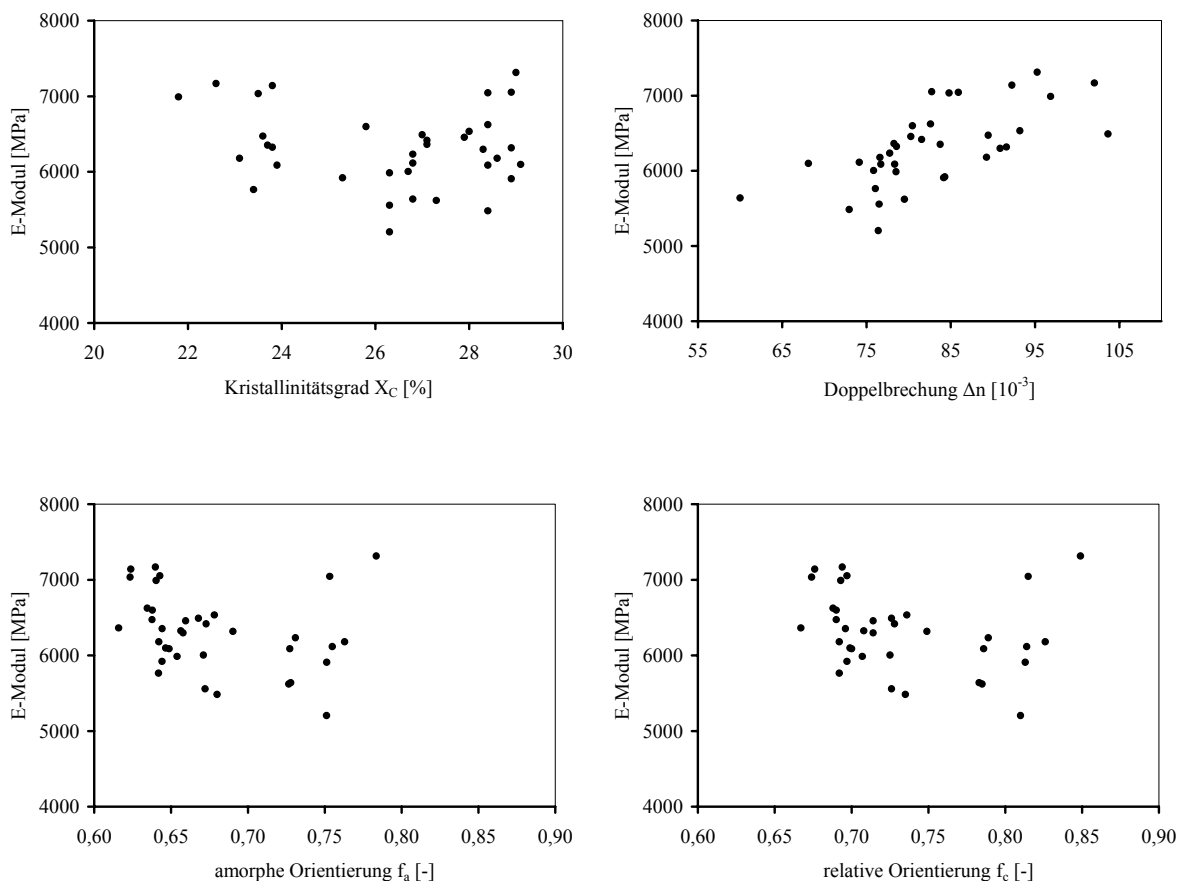


ABB. 64: ELASTIZITÄTSMODUL IN ABHÄNGIGKEIT DER MIKROSTRUKTURKENNWERTE

Die allgemeine Aussage von Bonart [7], dass die mechanischen Eigenschaften nur wenig mit dem Kristallinitätsgrad zusammenhängen, hat auch bei dem hier verwendeten Werkstoff und den entsprechenden Verstreckbedingungen Gültigkeit. Aufgrund der biaxialen Verstreckung

sowie der triklinen Einheitszelle von Polyethylenterephthalat kann jedoch nicht direkt von der Orientierung der amorphen oder kristallinen Bereiche auf die Steifigkeit des Werkstoffes rückgeschlossen werden [16]. Dies ist ebenfalls in Abb. 64 sehr deutlich zu erkennen. Es kann hier keine klare Abhängigkeit des E-Moduls beobachtet werden, da die Messwerte ohne klar erkennbare Struktur als Punktwolken angeordnet sind.

Lediglich bei der Darstellung über der Doppelbrechung als Maß für die integrale Orientierung des gesamten Werkstoffes ist eine lineare Abhängigkeit zu erkennen. Diese ist allerdings nicht so stark ausgeprägt als dass sie zur Vorhersage von Werkstoffeigenschaften herangezogen werden könnten.

Daher soll im folgenden Kapitel versucht werden, mit Hilfe von Modellannahmen eine Vorhersage der mechanischen sowie mikrostrukturellen Eigenschaften zu ermöglichen.

## **5.2 Interpretation der Messergebnisse mit Hilfe von Modellannahmen**

### **5.2.1 Modell nach Takayanagi**

Unter Vernachlässigung der inneren Anisotropie des Werkstoffes kann die in Gleichung (2.17) vorgeschlagene Abhängigkeit des makroskopischen Moduls  $E_0$  in Abb. 65 dargestellt werden. Hier wird ersichtlich, dass der Einfluss des Kristallinitätsgrades unterhalb ca. 80% kaum Einfluss auf den Elastizitätsmodul hat (vgl. auch Kap. 5.1 bzw. [7])

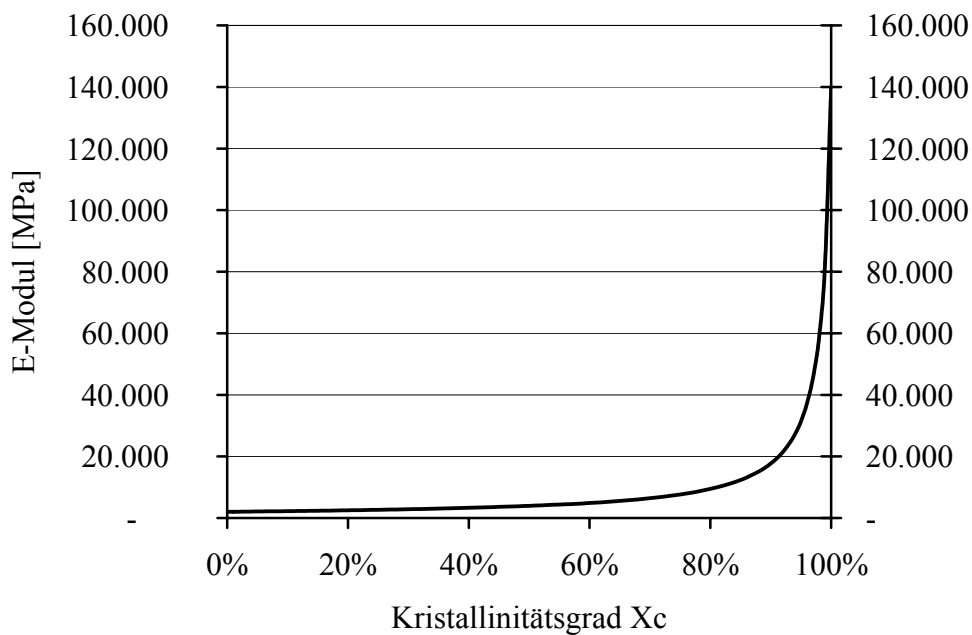


ABB. 65: THEORETISCHE ABHÄNGIGKEIT DES MAKROSKOPISCHEN MODULS  $E_0$  VOM KRISTALLINITÄTSGRAD  $X_c$

Die Grenzwerte für rein amorphes bzw. rein kristallines Material wurden mit  $E_a=2000$  MPa bzw.  $E_k=140000$  MPa aus der Literatur entnommen [7, 13]

Jedoch ist es nicht zulässig, bei derart verreckten Werkstoffen, wie sie beim Thermoformen entstehen, die Anisotropie zu vernachlässigen. Daher ist die zum Teil sehr stark ausgeprägte Anisotropie sowohl der amorphen als auch der kristallinen Phase zu berücksichtigen, um das mechanische Werkstoffverhalten in akzeptabler Näherung wiedergeben zu können.

Die großen Abweichungen der Modellannahme ohne Berücksichtigung der Orientierung sind in Abb. 66 wiedergegeben. Als Indikator für die Modellgüte soll die Methode der kleinsten Fehlerquadrate dienen. Hier errechnet sich diese als Summe der Quadrate der Differenzen zwischen den errechneten Werten und den tatsächlich ermittelten Werten. Bei einem Mittelwert des E-Moduls von rund 6200 MPa ergibt sich für das unmodifizierte Takayanagi-Modell eine mittlere Abweichung von 3600 MPa, was für die Abbildung der realen Steifigkeit der Proben nicht ausreichend ist.

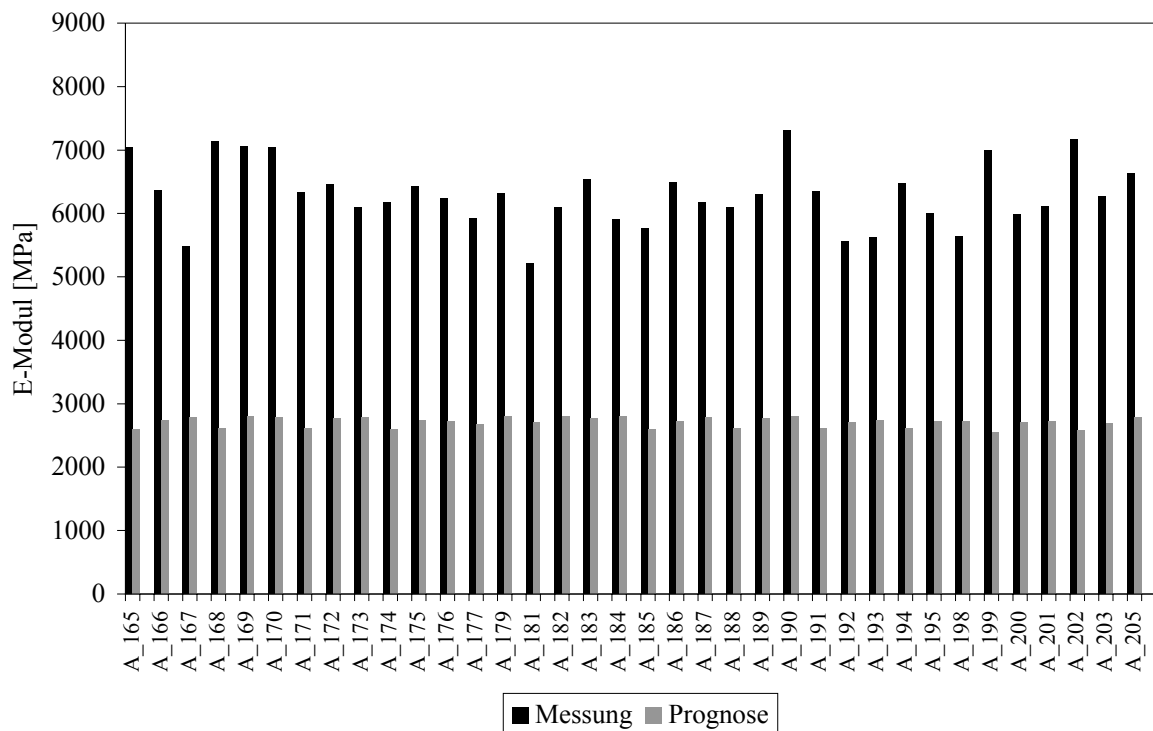


ABB. 66: ELASTIZITÄTSMODUL NACH TAKAYANAGI-MODELL UND AUS MESSUNG

In erster Näherung wird daher der Elastizitätsmodul linear mit der Orientierungsfunktion verknüpft. Da auch vollständig quer zur Belastungsrichtung orientiertes Material aufgrund der zwischenmolekularen Bindungen Kräfte aufnehmen kann, darf der E-Modul nicht gleich null werden, weshalb die o. a. Grenzwerte für den kristallinen und den amorphen Modul in einen theoretischen Bereich zwischen jeweils einem minimalen und einem maximal erreichbaren Modul überführt werden müssen. Die entsprechenden Grenzmoduln werden auf Basis der Literaturwerte abgeschätzt. Unter Berücksichtigung der Anisotropie ergibt sich damit

$$E = E_{\min} + f(E_{\max} - E_{\min}) \quad (5.1)$$

Gleichung (2.17) ergibt sich damit zu

$$E = \frac{(E_{k,\min} + f_c \Delta E_k) \cdot (E_{a,\min} + f_a \Delta E_a)}{(E_{k,\min} + f_c \Delta E_k) - X_C \left( (E_{k,\min} + f_c \Delta E_k) - (E_{a,\min} + f_a \Delta E_a) \right)} \quad (5.2)$$

Mit  $\Delta E_a = E_{a,\max} - E_{a,\min}$  und  $\Delta E_k = E_{k,\max} - E_{k,\min}$

In Gleichung (5.2) wird nach Heß und Kießig [33] näherungsweise  $\Lambda = 1$  gesetzt. Demnach verlaufen alle Spannungsfäden sowohl durch amorphe als auch durch kristalline Bereiche,



was nach der Modellvorstellung von Takayanagi bedeutet, dass die kristallinen Bereiche stark agglomeriert sind (Abb. 67).

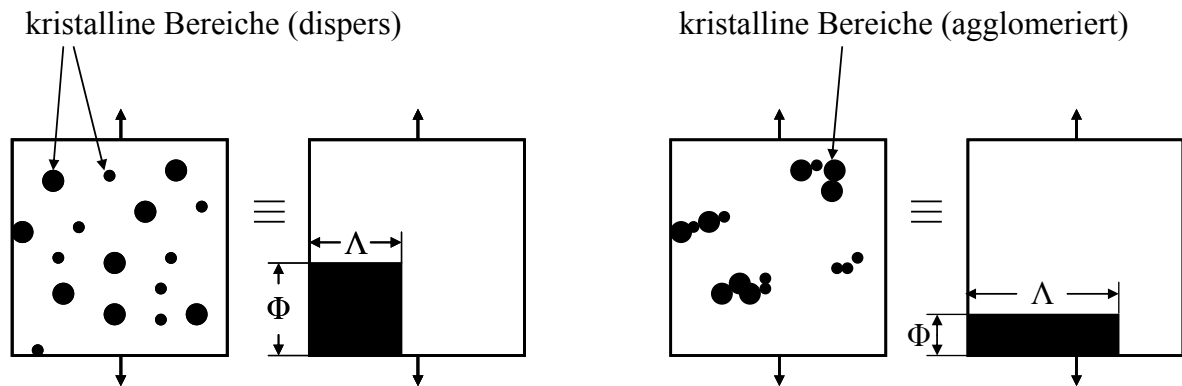


ABB. 67: MODELLIERUNG DER KRISTALLITAGGLOMERATION BEI IDENTISCHEM KRISTALLINITÄTSGRAD MITTELS DER MODELLVORSTELLUNG VON TAKAYANAGI

Die mit Gleichung (5.2) bestimmten Modellwerte für den Elastizitätsmodul sind in Abb. 68 im Vergleich zu den tatsächlich ermittelten Werten dargestellt. Es ist eine gravierende Verbesserung der Modellgüte im Vergleich zu Gleichung (2.17) bzw. Abb. 66 festzustellen. Die mittlere Abweichung des E-Moduls von den real gemessenen Werten liegt hier noch bei ca. 750 MPa, was einer Abweichung von 12% entspricht.

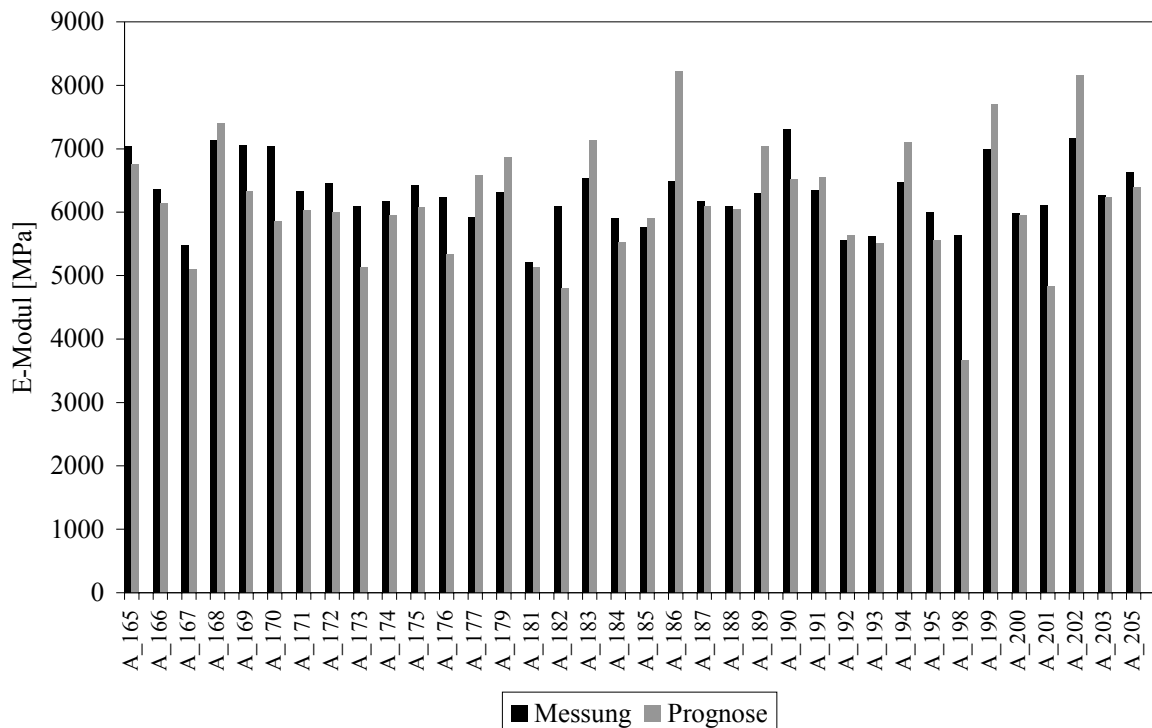


ABB. 68: ELASTIZITÄTSMODUL NACH ERWEITERTEM TAKAYANAGI-MODELL ( $\Lambda = 1$ ) UND AUS MESSUNG

Wird die Möglichkeit der feineren Dispersion der kristallinen Bereich durch die freie Wahl von  $\Lambda$  zwischen 0 und 1 eröffnet, so ist Abb. 20 als Ersatzschaltbild für eine Federschaltung mit den Federkonstanten  $E_a$  und  $E_k$  zu sehen (Abb. 69) [42].

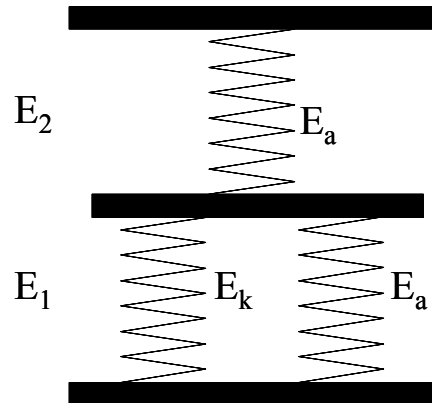


ABB. 69: ERSATZSCHALTBILD FÜR ABB. 20

Der makroskopische E-Modul  $E_0$  setzt sich nach der Mischungsregel der Nachgiebigkeiten (Hintereinanderschaltung) [60] wie folgt zusammen:

$$E_0 = \frac{1}{\frac{\Phi}{E_1} + \frac{1-\Phi}{E_2}} \quad (5.3)$$

Dabei ist nach der Mischungsregel  $E_1 = \Lambda E_k + (1-\Lambda)E_a$  und trivialerweise  $E_2 = E_a$ .

Daraus errechnet sich

$$E_0 = \frac{1}{\frac{\Phi}{\Lambda E_k + (1-\Lambda)E_a} + \frac{1-\Phi}{E_a}} = \frac{\Lambda E_a E_k + (1-\Lambda)E_a^2}{(1-\Phi)\Lambda E_k + (1-\Lambda)(1-\Phi)E_a + \Phi E_a}$$

$$E_0 = \frac{E_a(\Lambda E_k + (1-\Lambda)E_a)}{(\Lambda - X_C)E_k + (1-\Lambda + X_C)E_a} \quad (5.4)$$

Unter Berücksichtigung der Richtungsabhängigkeit der Elastizitätsmoduln ergibt sich analog zu Gleichung (5.2):

$$E_0 = \frac{(E_{a,\min} + f_a \Delta E_a)(\Lambda (E_{k,\min} + f_c \Delta E_k) + (1 - \Lambda)(E_{a,\min} + f_a \Delta E_a))}{(\Lambda - X_C)(E_{k,\min} + f_c \Delta E_k) + (1 - \Lambda - X_C)(E_{a,\min} + f_a \Delta E_a)} \quad (5.5)$$

Mit  $\Delta E_a = E_{a,\max} - E_{a,\min}$  und  $\Delta E_k = E_{k,\max} - E_{k,\min}$

Durch individuelle Anpassung des Parameters  $\Lambda$  (Tabelle 12) ist es möglich, die mittlere Abweichung des errechneten makroskopischen Elastizitätsmoduls auf einen Wert von rund 440 MPa zu reduzieren, was einer Abweichung vom real gemessenen E-Modul von 7% entspricht. Der Vergleich von realem und berechnetem E-Modul ist in Abb. 70 dargestellt.

**Tabelle 12: angepasste Agglomerationsparameter des untersuchten Probenmaterials nach Takayanagi**

Proben- bezeichnung	Umformparameter			$\Lambda$ [-]
	v [mm/s]	T [°C]	Verstreck- grad	
A_177	50	90	3,1	1,00
A_174	50	90	5,3	0,88
A_191	50	90	6,4	1,00
A_179	50	100	3,1	1,00
A_175	50	100	5,3	0,87
A_192	50	100	6,4	1,00
A_181	50	120	3,1	0,96
A_176	50	120	5,3	0,70
A_193	50	120	6,4	0,94
A_182	100	90	3,1	0,64
A_171	100	90	5,3	0,86
A_194	100	90	6,4	1,00
A_183	100	100	3,1	1,00
A_172	100	100	5,3	0,84
A_195	100	100	6,4	0,82
A_184	100	120	3,1	0,85
A_173	100	120	5,3	0,70
A_198	100	120	6,4	0,50
A_185	200	90	3,1	1,00
A_165	200	90	5,3	0,88
A_199	200	90	6,4	1,00
A_186	200	100	3,1	1,00
A_166	200	100	5,3	0,91
A_200	200	100	6,4	0,98
A_187	200	120	3,1	0,97
A_167	200	120	5,3	0,84
A_201	200	120	6,4	0,62
A_188	500	90	3,1	0,98
A_168	500	90	5,3	1,00
A_202	500	90	6,4	1,00
A_189	500	100	3,1	1,00
A_169	500	100	5,3	0,78
A_203	500	100	6,4	0,99
A_190	500	120	3,1	0,78
A_170	500	120	5,3	0,68
A_205	500	120	6,4	0,91

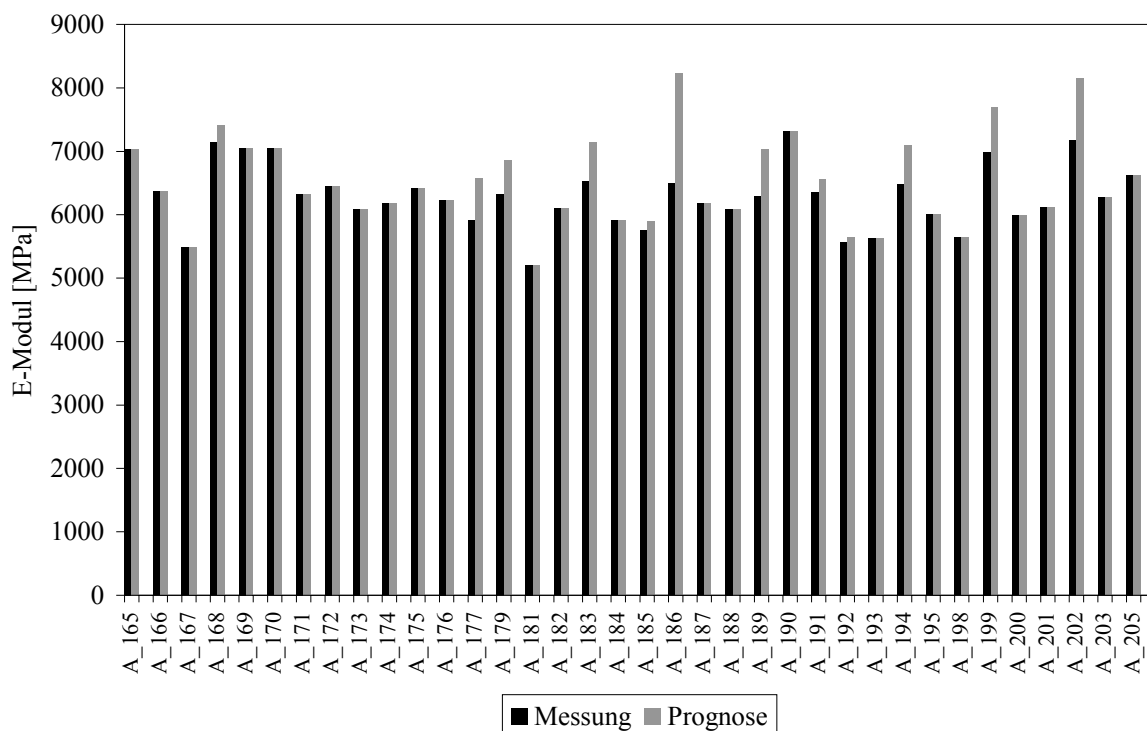


ABB. 70: ELASTIZITÄTSMODUL NACH ERWEITERTEM TAKAYANAGI-MODELL ( $\Lambda \neq 1$ ) UND AUS MESSUNG

## 5.2.2 Statistisches Modell

Das Modell nach Takayanagi erlaubt ausschließlich die Vorhersage des Elastizitätsmoduls und stützt sich dabei in der vereinfachten Version nach Heß und Kießig lediglich auf den Kristallinitätsgrad als einzigen Parameter, der die mechanischen Eigenschaften beeinflusst. Hochverstreckte Werkstoffe wie sie in dieser Arbeit vorliegen, weisen jedoch zusätzliche Abhängigkeiten von der Orientierung der kristallinen sowie der amorphen Phase auf, zusätzlich sind weitere Abhängigkeiten zu vermuten. Zur Vorhersage anderer Kennwerte wie Streckdehnung oder Kaltkristallisationstemperatur müssen abweichende Modelle herangezogen werden.

Um eine Vorhersage der Werkstoffeigenschaften treffen zu können, wird versucht, mit Hilfe der Regressionsanalyse einen funktionellen Zusammenhang zwischen den Einstellgrößen des Prozesses und den Zielgrößen, also den Eigenschaften der Formteile zu finden.

Die einfachste Regressionsanalyse ist die lineare Regression, bei der von einem linearen Zusammenhang der Einstell- und der Zielgrößen ausgegangen wird. Der Werkstoffkennwert (Zielgröße) errechnet sich dabei nach Gleichung (5.6):

$$\text{Kennwert} = \kappa_0 + \kappa_1 T + \kappa_2 v + \kappa_3 \lambda_v \quad (5.6)$$

$\kappa_i$  sind dabei die Regressionsparameter. Diese sind zusammen mit dem Bestimmtheitsmaß  $R^2$  in Tabelle 13 dargestellt.

**Tabelle 13: Parameter und Bestimmtheitsmaße der linearen Regression**

Werkstoffkennwert	$\kappa_0$	$\kappa_1$	$\kappa_2$	$\kappa_3$	$R^2$
E	6889,0	1,7655	-11,264	41,99	0,46
$X_c$	16,984	0,000287	0,11417	-0,4973	0,54
$f_c$	0,43639	-0,0000356	0,0033583	-0,008712	0,77
$f_a$	0,40050	-0,0000360	0,0031244	-0,007738	0,76
$\Delta n$	103,56	0,018305	-0,1695	-1,455	0,23
$\sigma_v$	19,68	0,03427	0,8536	5,828	0,59
$\varepsilon_v$	-1,7043	0,0006370	0,049881	0,09361	0,73
$T_g$	62,844	0,005639	0,14339	0,7581	0,33
$T_{cc}$	43,628	-0,008418	0,74470	-1,9583	0,93
$\Delta H_{cc}$	-30,573	0,000469	0,24521	-0,7621	0,80
$T_m$	244,524	-0,001040	0,00649	0,2852	0,06
$\Delta H_m$	55,117	-0,0000627	-0,07952	0,0541	0,57

Anhand des Bestimmtheitsmaßes wird ersichtlich, dass bei den meisten Zielgrößen nur eine schwache lineare Korrelation vorhanden ist. Lediglich bei der Kaltkristallisationstemperatur  $T_{cc}$  ist eine starke lineare Korrelation zu beobachten.

Daher ist die multiple lineare Regression als nicht geeignet anzusehen, die Werkstoffkennwerte (Zielgrößen) in befriedigender Güte vorherzusagen.

Eine Erweiterung dieses Modells stellt die multiple nichtlineare Regression nach Gleichung (5.7) dar.

$$\text{Kennwert} = \kappa_0 + \kappa_1 T + \kappa_2 v + \kappa_3 \lambda_v + \kappa_4 T v + \kappa_5 T \lambda_v + \kappa_6 v \lambda_v + \kappa_7 T^2 + \kappa_8 v^2 + \kappa_9 \lambda_v^2 \quad (5.7)$$

Im folgenden werden die berechneten Faktoren und Konstanten mit dem dazu gehörenden Bestimmtheitsmaß  $R^2$  jeweils für die entsprechende Werkstoffeigenschaft in einer Tabelle dargestellt. Die entsprechenden Abbildungen zeigen den jeweiligen Vergleich zwischen den errechneten Kennwerten sowie den korrespondierenden Messdaten.

### Elastizitätsmodul

**Tabelle 14: Regressionsparameter für den Elastizitätsmodul**

$\kappa_0$	$\kappa_1$	$\kappa_2$	$\kappa_3$	$\kappa_4$	$\kappa_5$	$\kappa_6$	$\kappa_7$	$\kappa_8$	$\kappa_9$	$R^2$
3645,77	-2,504	-6,476	1620,42	0,0539	-0,00805	-7,204	0,0717	0,00457	-88,591	0,60

Bei der Berechnung des E-Moduls erreicht das statistische Eigenschaftsmodell ein Bestimmtheitsmaß von 0,6 (Tabelle 14). Damit ist das Modell nicht zur Vorhersage der Steifigkeit des Werkstoffes geeignet, kann aber zur Abschätzung der Eigenschaftswerte dienen. Der Messfehler von ca. 10 % ist in Abb. 71 als Fehlerbalken angegeben. Trotz des niedrigen Bestimmtheitsmaßes liegen mehr als 60% aller prognostizierten Werte im Bereich der Streubreite der Untersuchungen, es sind aber auch Ausreißer zu verzeichnen.

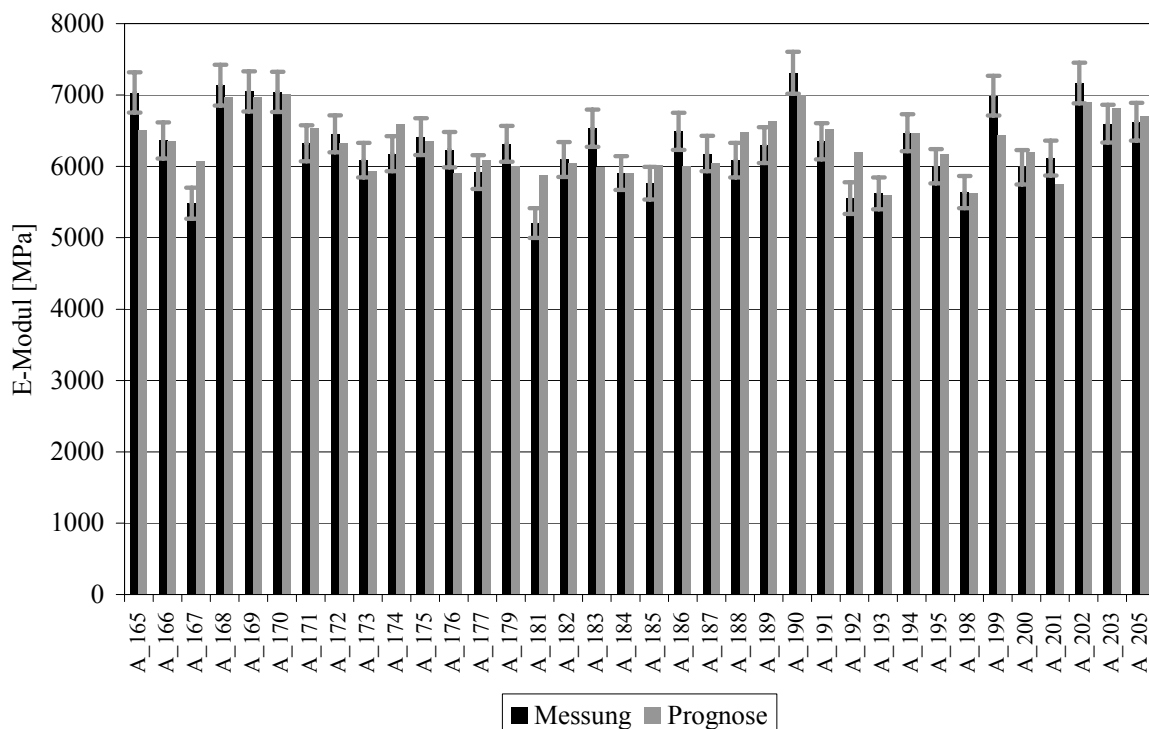


ABB. 71: MESSUNG UND PROGNOSE FÜR DEN ELASTIZITÄTSMODUL

## Streckspannung

Die Berechnung der Streckspannung  $\sigma_y$  ergibt ein Bestimmtheitsmaß von 0,84 (Tabelle 15) und liegt damit höher als das bei der Berechnung des E-Moduls. Das Modell ist zur Vorhersage der Streckspannung geeignet.

**Tabelle 15: Regressionsparameter für die Streckspannung**

$\kappa_0$	$\kappa_1$	$\kappa_2$	$\kappa_3$	$\kappa_4$	$\kappa_5$	$\kappa_6$	$\kappa_7$	$\kappa_8$	$\kappa_9$	$R^2$
907,034	-15,382	-0,212	-4,325	0,00190	-0,177	0,00409	0,0790	$5,06 \cdot 10^{-5}$	2,947	0,84

In Abb. 72 ist sowohl die prognostizierte Streckspannung als auch die jeweilige entsprechende Streckspannung der unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Formteile aufgetragen. Bis auf wenige Ausnahmen liefert das Modell eine sehr gute Übereinstimmung von Prognose und Messung. Die größten Ausreißer sind bei Formteilen zu finden, die bei einer Temperatur von 120 °C umgeformt wurden. Diese Temperatur liegt sehr nahe dem Bereich der Kaltkristallisation. Der Werkstoff ist hier sehr sensitiv in Bezug auf Änderungen der Morphologie, die Auswirkungen auf die Streckspannung haben. In diesen Fällen liefert die Prognose bessere Daten als die Messung.

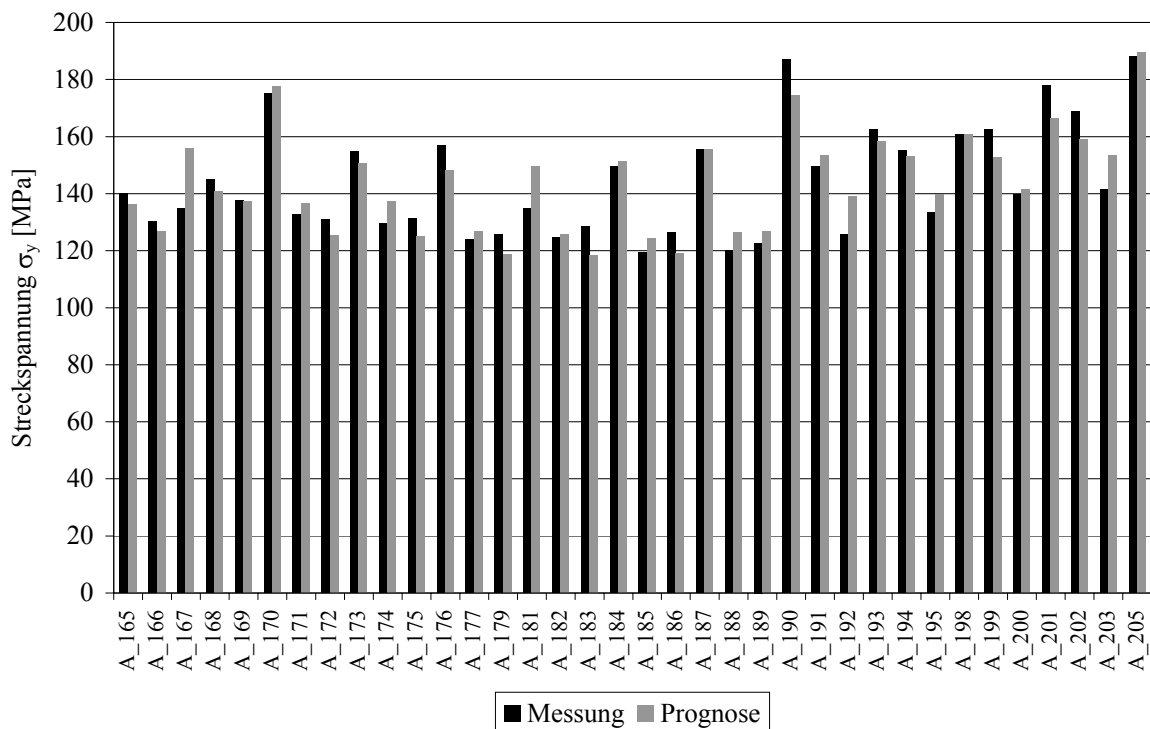


ABB. 72: MESSUNG UND PROGNOSE FÜR DIE STRECKSPANNUNG



### Streckdehnung

Das Bestimmtheitsmaß bei der Berechnung der Streckdehnung mittels nichtlinearer Regression liegt mit 0,88 leicht über dem Bestimmtheitsmaß bei der Berechnung der Streckspannung. Damit ist das Modell ebenso für die Vorhersage der Formteileigenschaft Streckdehnung geeignet.

**Tabelle 16: Regressionsparameter für die Streckdehnung**

$\kappa_0$	$\kappa_1$	$\kappa_2$	$\kappa_3$	$\kappa_4$	$\kappa_5$	$\kappa_6$	$\kappa_7$	$\kappa_8$	$\kappa_9$	$R^2$
15,481	-0,312	$5,05 \cdot 10^{-3}$	0,503	$-6,33 \cdot 10^{-5}$	-0,00931	0,000195	0,00199	$2,15 \cdot 10^{-6}$	0,0551	0,88

In Abb. 73 sind Messergebnisse und Prognosewerte für die Streckdehnung dargestellt. Auch hier sind einige Ausreißer zu verzeichnen, generell gibt die Prognose aber die Messungen in zufriedenstellender Übereinstimmung wieder.

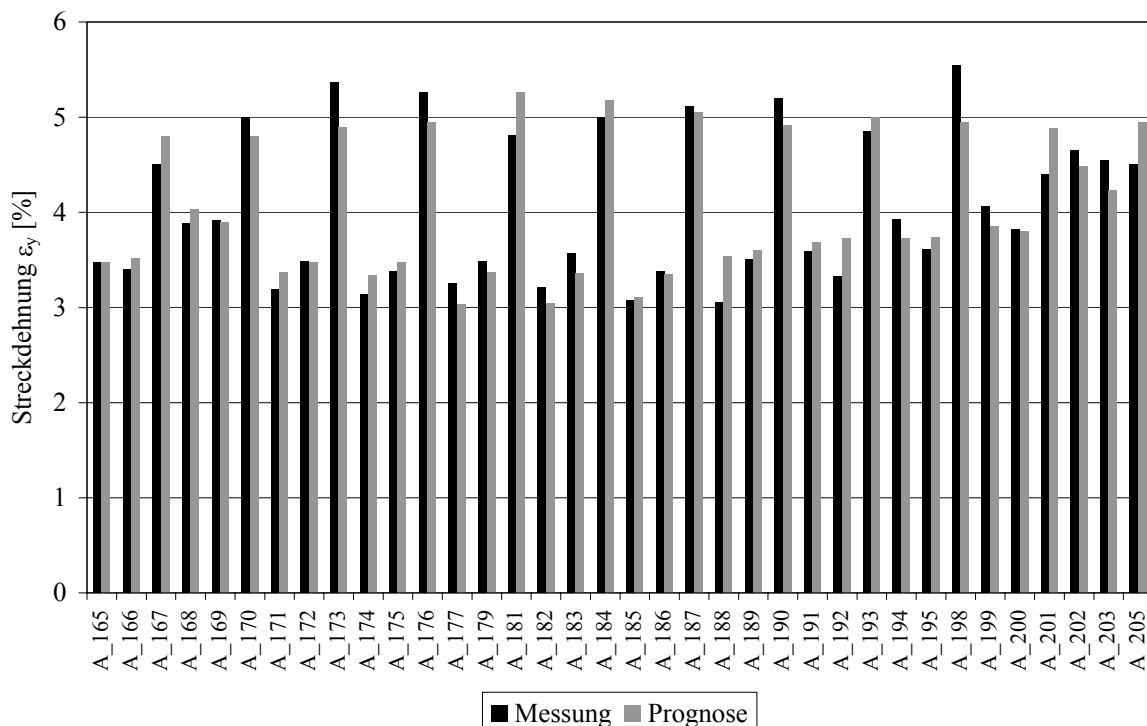


ABB. 73: MESSUNG UND PROGNOSE FÜR DIE STRECKDEHNUNG

## Orientierung

Sowohl die relative Orientierung der kristallinen Phase als auch die der amorphen Phase erzielen gleichermaßen eine gute Prognosegüte mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,83 bzw. 0,82 (Tabelle 17 und Tabelle 18). Beide Werte sind deutlich besser als das Bestimmtheitsmaß für die Prognose des Elastizitätsmoduls. Dies deutet darauf hin, dass der E-Modul eine wesentlich komplexere Größe ist als die Orientierung des Werkstoffes und aufgrund der Abhängigkeit von weiteren Faktoren wie der Anzahl der Kettenverschlaufungen oder -rückfaltungen nicht so einfach vorhersagbar ist.

**Tabelle 17: Regressionsparameter für die relative Orientierung**

$\kappa_0$	$\kappa_1$	$\kappa_2$	$\kappa_3$	$\kappa_4$	$\kappa_5$	$\kappa_6$	$\kappa_7$	$\kappa_8$	$\kappa_9$	$R^2$
0,775	-0,00501	$-1,31 \cdot 10^{-5}$	0,0269	$3,77 \cdot 10^{-7}$	-0,00058	$-1,05 \cdot 10^{-5}$	$5,28 \cdot 10^{-5}$	$-1,44 \cdot 10^{-8}$	0,00280	0,83

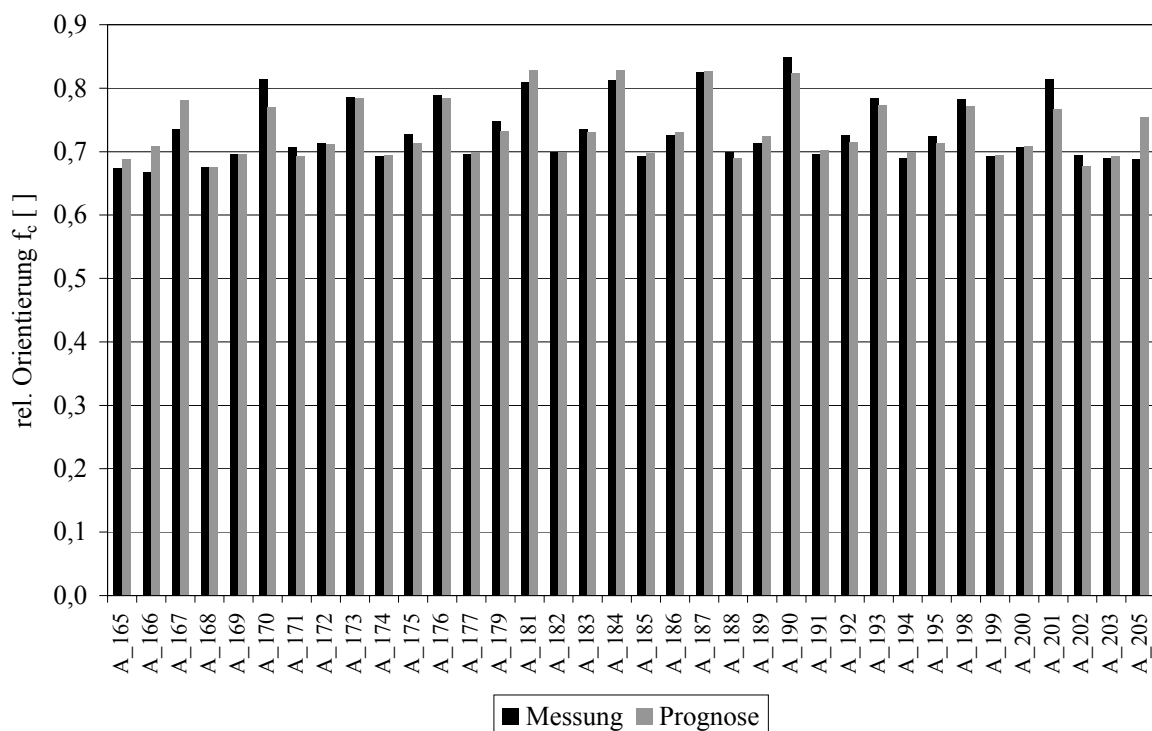
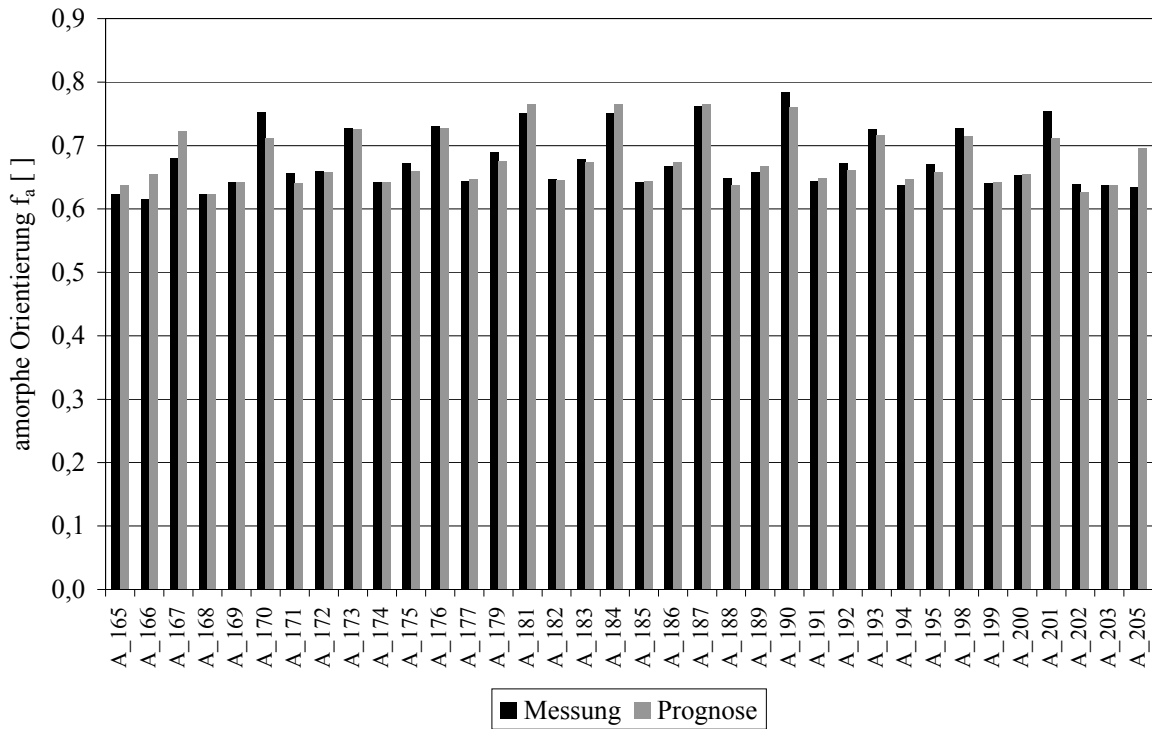


ABB. 74: MESSUNG UND PROGNOSE FÜR DIE RELATIVE ORIENTIERUNG

Abb. 74 und Abb. 75 zeigen den Vergleich zwischen den Messdaten und den Prognosewerten für die relative (kristalline) bzw. amorphe Orientierung.

**Tabelle 18: Regressionsparameter für die amorphe Orientierung**

$\kappa_0$	$\kappa_1$	$\kappa_2$	$\kappa_3$	$\kappa_4$	$\kappa_5$	$\kappa_6$	$\kappa_7$	$\kappa_8$	$\kappa_9$	$R^2$
0,795	-0,00616	$4,62 \cdot 10^{-6}$	0,0245	$2,24 \cdot 10^{-7}$	-0,00052	$-9,91 \cdot 10^{-6}$	$5,59 \cdot 10^{-5}$	$-2,39 \cdot 10^{-8}$	0,00251	0,82



**ABB. 75: MESSUNG UND PROGNOSE FÜR DIE AMORPHE ORIENTIERUNG**

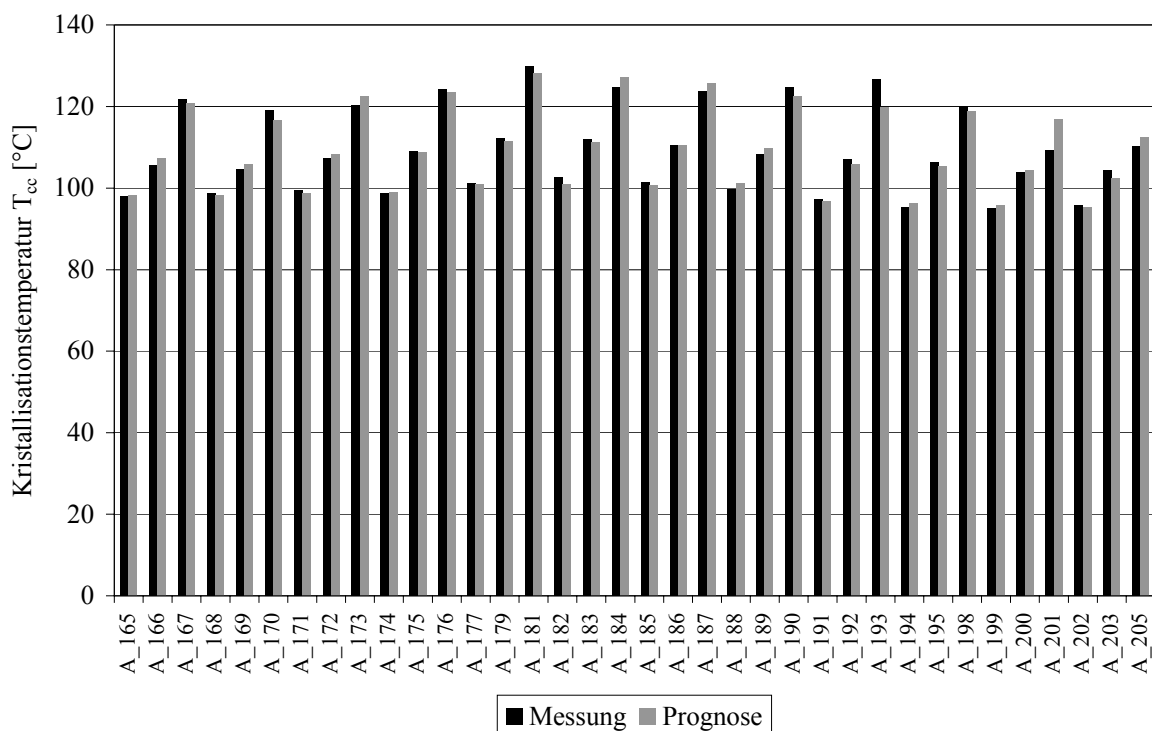
### Kristallisationstemperatur

Das Bestimmtheitsmaß für die Berechnung der Kristallisationstemperatur erreicht mit 0,96 einen hervorragenden Wert (Tabelle 19). Dies bedeutet, dass die gemessenen Werte mit sehr großer Genauigkeit vorhergesagt werden können. Tabelle 25 zeigt, dass die Kristallisationstemperatur sehr stark von der Umformtemperatur beeinflusst wird. Dies ist ebenfalls in Abb. 47 - Abb. 49 dargestellt. Diese große Korrelation der Zielgröße Kristallisationstemperatur mit der Einstellgröße Umformtemperatur bedeutet eine Verringerung der Komplexität in der Berechnung dieser Zielgröße.

**Tabelle 19: Regressionsparameter für die Kristallisationstemperatur**

$K_0$	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$	$K_5$	$K_6$	$K_7$	$K_8$	$K_9$	$R^2$
-81,0353	2,682	0,0374	6,121	-0,00043	-0,0406	-0,00109	-0,00777	$9,01 \cdot 10^{-6}$	-0,393	0,96

Abb. 76 zeigt die sehr gute Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Werten.



**ABB. 76: MESSUNG UND PROGNOSE FÜR DIE KRISTALLISATIONSTEMPERATUR**

## Kristallisationsenthalpie

Tabelle 20 zeigt sowohl die Regressionsparameter als auch das Bestimmtheitsmaß, welche durch die nichtlineare multiple Regression für die Kristallisationsenthalpie bestimmt wurden. Mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,87 ist die Prognosegüte sehr gut. Damit kann das Modell zur Vorhersage der Kristallisationsenthalpie herangezogen werden.

**Tabelle 20: Regressionsparameter für die Kristallisationsenthalpie**

$\kappa_0$	$\kappa_1$	$\kappa_2$	$\kappa_3$	$\kappa_4$	$\kappa_5$	$\kappa_6$	$\kappa_7$	$\kappa_8$	$\kappa_9$	$R^2$
-110,645	1,949	-0,0174	-3,664	$9,89 \cdot 10^{-5}$	0,0250	0,000319	-0,00874	$1,06 \cdot 10^{-5}$	0,0288	0,87

In Abb. 77 ist ein sehr deutlicher Ausreißer zu erkennen (A\_182). Alle anderen Proben, welche aus Formteilen mit Umformtemperatur 90 °C entnommen wurden, weisen eine Kristallisationsenthalpie von -11 bis -15 J/g auf, dies hat seine Ursache darin, dass diese Proben nur knapp oberhalb der Glasübergangstemperatur umgeformt wurden, weshalb keine ausgeprägte kristalline Struktur ausgebildet werden konnte. Die starke Nachkristallisation äußert sich in einer betragsmäßig großen Kristallisationsenthalpie. Lediglich A\_182 liegt vermutlich aufgrund von Messungenauigkeiten im Bereich von -5 J/g. Hier trifft die Prognose die Realität besser als die Messung.

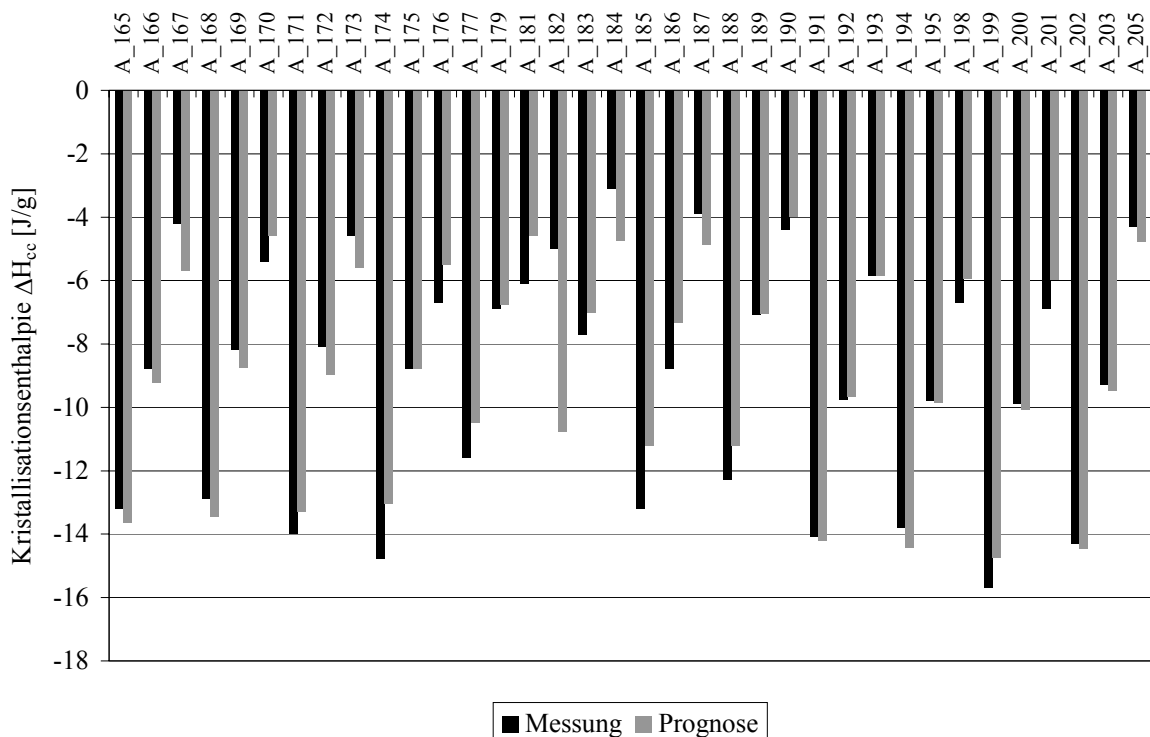


ABB. 77: MESSUNG UND PROGNOSE FÜR DIE KRISTALLISATIONSENTHALPIE

## Schmelztemperatur

Das Bestimmtheitsmaß bei der Berechnung der Schmelztemperatur  $T_m$  erreicht mit 0,31 einen sehr niedrigen Wert und ist weder zur Vorhersage noch zur Abschätzung geeignet.

**Tabelle 21: Regressionsparameter für die Schmelztemperatur**

$\kappa_0$	$\kappa_1$	$\kappa_2$	$\kappa_3$	$\kappa_4$	$\kappa_5$	$\kappa_6$	$\kappa_7$	$\kappa_8$	$\kappa_9$	$R^2$
275,457	-0,497	0,0120	-1,657	-0,00013	-0,00369	0,000465	0,00249	$1,05 \cdot 10^{-6}$	0,209	0,31

Die Bestimmung der Schmelztemperatur erfolgt mittels DSC. Nach dem Aufheizen über den Bereich der Kaltkristallisation ist bei allen Proben ein großer Teil der Vorgeschichte eliminiert. Die Schmelztemperatur ist daher hauptsächlich werkstoffabhängig und weniger verarbeitungsabhängig. Eine Korrelation zwischen den Verarbeitungsparametern und der Schmelztemperatur  $T_m$  kann daher kaum bestehen.

Abb. 78 zeigt den Vergleich zwischen Messung und Prognose der Schmelztemperatur. Beide befinden sich in einem recht engen Temperaturbereich von 3-4 Kelvin, weichen aber in diesem Bereich relativ stark voneinander ab.

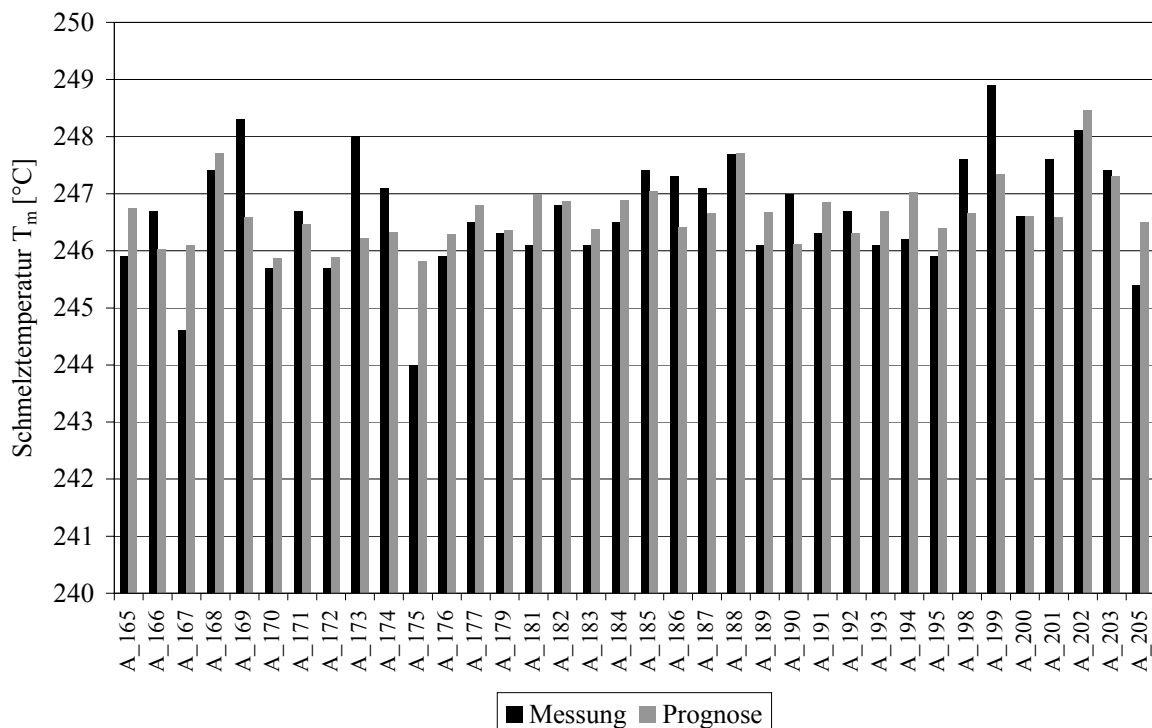


ABB. 78: MESSUNG UND PROGNOSE FÜR DIE SCHMELZTEMPERATUR

## Schmelzenthalpie

Im Gegensatz zur Schmelztemperatur ist die Schmelzenthalpie kein Maß für die Energie, die notwendig ist, um die Dipol-Wechselwirkungen der Molekülketten innerhalb der Kristallite zu überwinden, sondern vielmehr ein Maß für die Anzahl der Wechselwirkungen und damit für die Kristallinität des untersuchten Probenmaterials. Bei Werkstoffen, die zur Kaltkristallisation neigen, wie dies bei PET der Fall ist, muss zusätzlich die Kaltkristallisationsenthalpie berücksichtigt werden.

**Tabelle 22: Regressionsparameter für die Schmelzenthalpie**

$\kappa_0$	$\kappa_1$	$\kappa_2$	$\kappa_3$	$\kappa_4$	$\kappa_5$	$\kappa_6$	$\kappa_7$	$\kappa_8$	$\kappa_9$	$R^2$
-17,582	1,260	-0,0144	2,116	0,00015	0,000452	-0,00034	-0,0065	$1,10 \cdot 10^{-6}$	-0,218	0,87

In Tabelle 22 sind die Regressionsparameter sowie das Bestimmtheitsmaß für die Schmelzenthalpie dargestellt. Mit 0,87 stellt das Bestimmtheitsmaß einen sehr guten Wert dar, damit kann das Regressionsmodell zur Prognose des Kennwertes herangezogen werden. In Abb. 79 sind Messung und Prognose vergleichsweise dargestellt.

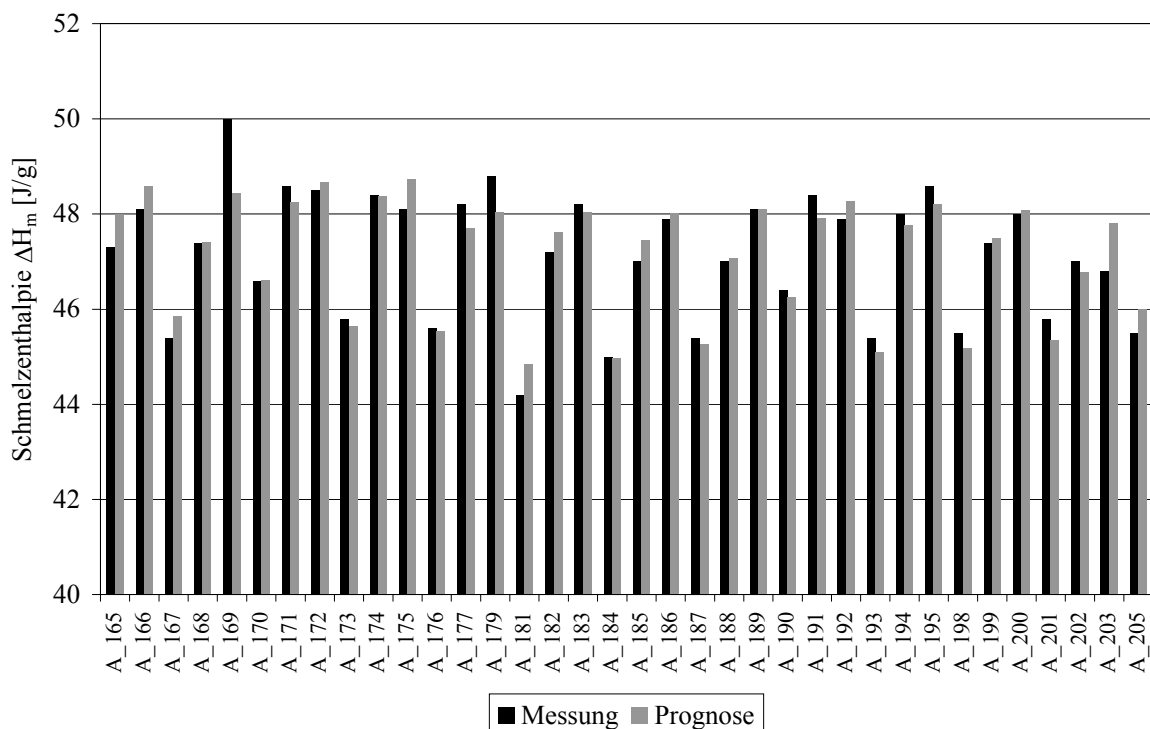


ABB. 79: MESSUNG UND PROGNOSE FÜR DIE SCHMELZENTHALPIE

### Kristallinitätsgrad

Der Vorgang der Kristallisation ist ein sehr sensibler Prozess. Kristallisationsbeginn, -geschwindigkeit und -ende sind von einer Vielzahl von Parametern abhängig, wie Dehnung, Dehngeschwindigkeit, Temperatur(profil) und Relaxationsmöglichkeiten sowohl während des Prozesses als auch nach dem Prozess. Dennoch wird bei der Regressionsanalyse ein relativ hoher Wert für das Bestimmtheitsmaß erreicht (Tabelle 23, Abb. 80).

**Tabelle 23: Regressionsparameter für den Kristallinitätsgrad**

$\kappa_0$	$\kappa_1$	$\kappa_2$	$\kappa_3$	$\kappa_4$	$\kappa_5$	$\kappa_6$	$\kappa_7$	$\kappa_8$	$\kappa_9$	$R^2$
-88,681	2,223	-0,0219	-1,164	0,000171	0,0180	$-8,20 \cdot 10^{-6}$	-0,0106	$8,09 \cdot 10^{-6}$	-0,125	0,81

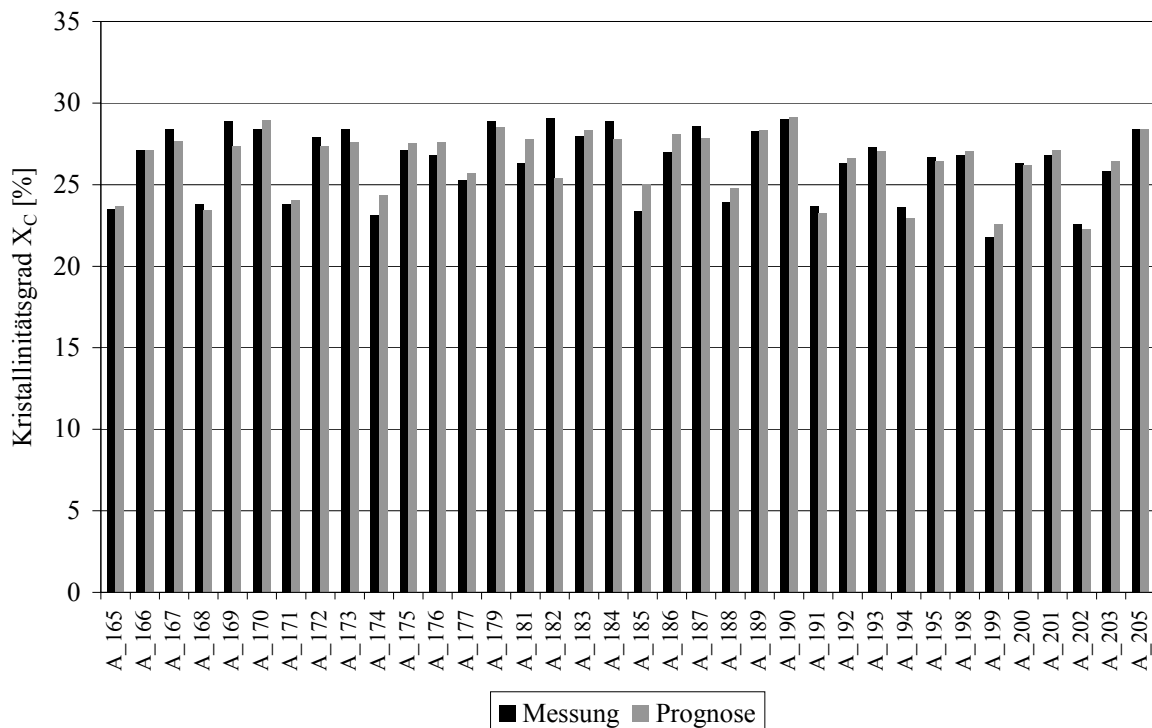


ABB. 80: MESSUNG UND PROGNOSE FÜR DEN KRISTALLINITÄTSGRAD



Die statistische Versuchsauswertung mit Hilfe der Regressionsanalyse erlaubt darüber hinaus die Darstellung der Abhängigkeiten der Versuchsergebnisse. Daraus kann eine Aussage über die Zusammenhänge zwischen den Formteileigenschaften und den Verarbeitungsparametern getroffen werden.

Insbesondere bei komplexen Prozessen haben Zielgrößen (zu erzielende Formteileigenschaften) häufig Zielkonflikte. Einstellparameter, die für eine Zielgröße günstig sind, können für eine andere Zielgröße ungünstig sein. In solchen Fällen ist es hilfreich, Wechselwirkungen zweier signifikanter Faktoren zu erkennen, um leichter Kompromisse finden zu können.

In Tabelle 24 sind die linearen Zusammenhänge der Einstellparameter in einer Bandbreite von -1 bis +1 dargestellt. Bei Werten nahe 0 besteht kein linearer Zusammenhang und es kann davon ausgegangen werden, dass keine Wechselwirkungen zwischen den entsprechenden Parametern bestehen. Besonders große Werte sind grau hinterlegt.

**Tabelle 24: Zusammenhänge der Einstellparameter**

	T	v	$\lambda_v$	$T \cdot v$	$T \cdot \lambda_v$	$v \cdot \lambda_v$	$T^2$	$v^2$	$\lambda_v^2$
T	1	0	0	-0,3345	0,1313	0	0,1890	0	0
v	0	1	0	-0,1248	0	0,1248	0	0,2178	0
$\lambda_v$	0	0	1	0	-0,1313	-0,3345	0	0	-0,1890
$T \cdot v$	-0,3345	-0,1248	0	1	-0,0439	-0,0156	-0,0632	-0,0272	0
$T \cdot \lambda_v$	0,1313	0	-0,1313	-0,0439	1	0,0439	0,0248	0	0,0248
$v \cdot \lambda_v$	0	0,1248	-0,3345	-0,0156	0,0439	1	0	0,0272	0,0632
$T^2$	0,1890	0	0	-0,0632	0,0248	0	1	0	0
$v^2$	0	0,2178	0	-0,0272	0	0,0272	0	1	0
$\lambda_v^2$	0	0	-0,1890	0	0,0248	0,0632	0	0	1

Analog zu den Wechselwirkungen der Einstellparameter sind in Tabelle 25 die Einflüsse der Einstellparameter auf die Zielparameter, also die mechanischen und morphologischen Kennwerte der Formteile dargestellt.

**Tabelle 25: Einflüsse der Einstellparameter auf die Zielparameter**

	$X_c$	E	$\sigma_v$	$\varepsilon_v$	$f_c$	$\Delta n$	$f_a$	$T_g$	$T_{cc}$	$\Delta H_{cc}$	$T_m$	$\Delta H_m$
T	0,6648	-0,2770	0,5607	0,8185	0,8338	-0,2363	0,8330	0,4549	0,9174	0,8460	-0,2183	-0,7516
v	0,0234	0,6073	0,3150	0,1525	-0,1238	0,3573	-0,1344	0,2455	-0,1451	0,0226	0,2788	-0,0083
$\hat{\lambda}_v$	-0,3185	0,1134	0,4211	0,1731	-0,2379	-0,2227	-0,2268	0,2628	-0,2654	-0,2892	0,0203	0,0563
$T \cdot v$	-0,0554	0,2448	-0,0262	-0,4559	-0,2619	0,0948	-0,2670	0,1035	-0,3744	-0,2212	-0,2569	0,4779
$T \cdot \hat{\lambda}_v$	0,2616	-0,3074	-0,1375	-0,1271	-0,0380	-0,4275	-0,0319	0,0340	0,0909	0,2559	-0,0845	-0,0920
$v \cdot \hat{\lambda}_v$	0,1546	0,1216	-0,0627	0,0563	-0,0712	0,2165	-0,0842	-0,0954	0,0396	0,1747	0,0365	-0,1216
$T^2$	-0,3200	-0,0450	0,4810	0,3958	0,2526	-0,1341	0,2654	-0,2141	0,1086	-0,0585	0,1667	-0,5879
$v^2$	0,0652	0,1209	0,0764	0,0846	0,0482	0,0557	0,0464	0,0518	0,0687	0,0248	-0,1356	0,0829
$\hat{\lambda}_v^2$	-0,0147	-0,2474	0,0900	0,0388	0,1329	0,1624	0,1306	-0,0554	0,0161	0,0483	0,2322	-0,1771

Über diese Zusammenhänge lassen sich die Versuchsergebnisse gezielt beschreiben und ermöglichen die Identifizierung der tatsächlich „verantwortlichen“ Prozessparameter für die Entstehung der jeweiligen Werkstoffeigenschaften.

Es ist sehr deutlich zu erkennen, dass die Umformtemperatur T fast alle Zielgrößen dominiert, also eine starke Korrelation vorherrscht. Lediglich der Elastizitätsmodul als wichtiger konstruktiver Werkstoffkennwert korreliert vornehmlich mit der Umformgeschwindigkeit v. Die Schmelztemperatur  $T_m$  korreliert nach Tabelle 25 mit keinem der Einstellparameter in besonders ausgeprägter Weise. Hier ist anzumerken, dass die Schmelztemperatur von der Art der zwischenmolekularen Bindungen innerhalb eines Kristallites abhängt, nicht jedoch von deren Anzahl. Die Bindungsart ist unabhängig von der Verarbeitung des Werkstoffes, daher ist eine Korrelation zwischen Schmelztemperatur und Verarbeitungsparametern nicht möglich.

Das Modell nach Takayanagi [62] in der Vereinfachung nach Heß und Kießig [33] ist ungeeignet, die mechanischen Eigenschaften von thermogeformten Teilen aus PET vorherzusagen. Die Erweiterung des Modells zur Berücksichtigung der inneren Anisotropie des Werkstoffes sowie die Erweiterung um den Agglomerationsparameter  $\Lambda$  ist sehr hilfreich und verbessert die Vorhersagequalität des Elastizitätsmoduls deutlich.

Die statistische Versuchsauswertung mittels Regressionsanalyse liefert nochmals verbesserte Ergebnisse für die Prognose des Elastizitätsmoduls und ermöglicht darüber hinaus auch die Vorhersage anderer wichtiger Werkstoffkenngrößen. Für diese können mittels der multiplen nichtlinearen Regression ebenfalls sehr gute Vorhersagequalitäten erreicht werden.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1 Zusammenfassung

Das Thermoformen ist ein seit langem etabliertes, wenngleich relativ unbekanntes und technologisch nicht sehr weit fortgeschrittenes, Fertigungsverfahren. Einstellungen von Prozessparametern und sogar Weiterentwicklungen finden auf Basis jahrelanger Erfahrungswerte statt bzw. werden empirisch ermittelt. Hier ist eine Sättigungsgrenze erreicht worden, d.h. weitere Entwicklungen sind nur noch mit großem Aufwand durchzuführen. Um den Bedürfnissen des Marktes gerecht zu werden oder sogar neue Märkte zu erschließen, ist es notwendig, den Thermoformprozess reproduzierbarer zu gestalten und eingehender zu untersuchen. Neueste Trends in der Maschinenbauindustrie (instrumentierte Maschinen, Einführung von Maschinenregelungen statt –steuerungen,...) weisen in die richtige Richtung.

In dieser Arbeit wurden Formteile in einem Verfahren hergestellt, das dem Thermoformen in industriellem Maßstab ähnelt, aber bezüglich der Temperaturführung sowie der Umformgeschwindigkeit wesentlich definierter ist. Hierzu ist eine servohydraulische Universalmaschine zum Einsatz gekommen, die Temperierung des Halbzeuges wurde mittels Konvektion anstelle der industriell üblichen Infrarotstrahlung vorgenommen. Durch Variation der Prozessparameter in einem sehr weiten Bereich ist sichergestellt, dass alle relevanten Einstellungen abgeprüft werden konnten.

Die auf diese Art und Weise definiert hergestellten Formteile sind hinsichtlich ihrer Mikrostruktur sowie ihrer mechanischen Eigenschaften untersucht worden. Diese Werkstoffkennwerte wurden in Zusammenhang mit den Verarbeitungsparametern gebracht, wodurch relevante Parameter identifiziert werden konnten.

Zwischen der Mikrostruktur und den mechanischen Eigenschaften konnte kein direkter Zusammenhang hergestellt werden. Um eine Vorhersage der für die Auslegung der Formteile wichtigen mechanischen Kennwerte treffen zu können, ist zunächst ein etabliertes Werkstoffmodell verwendet worden. Da dieses keine befriedigenden Ergebnisse liefert, ist eine Erweiterung des Modells um die Orientierungskennwerte sowohl der amorphen als auch der kristallinen Phase eingeführt worden. Dadurch konnte die innere Anisotropie der vorliegenden Proben berücksichtigt werden.

Zur Vorhersage sowohl der mechanischen Eigenschaften als auch der Mikrostruktur als Funktion der Prozessparameter wurde der phänomenologische Ansatz der multiplen nichtlinearen Regression gewählt. Die Ergebnisse dieser Versuchsanalyse sind zufriedenstellend und ermöglichen die direkte Vorhersage sowohl der mechanischen Eigenschaften als auch der Mikrostruktur, die wiederum weitere wichtige Formteileigenschaften wie Optik oder Barriereigenschaften beeinflusst.

## 6.2 Ausblick

Weiterer Forschungsbedarf besteht im Transfer der erlangten Erkenntnisse auf andere polymere Werkstoffe, sowohl für den Verpackungsbereich als auch für Werkstoffe, die für den Bereich der technischen Teile relevant sind.

Eine Implementierung in ein einfaches Simulationsprogramm kann daher sowohl die breitere Anwendung als auch Optimierungen bezüglich des Halbzeugeinsatzes bzw. eine Reduzierung der verwendeten Werkstoffmenge (Foliendicke) ermöglichen.

In weiteren Untersuchungen lassen sich die hier für eine einfache Geometrie erarbeiteten Ergebnisse auf komplexere Formteilgeometrien anwenden. Für die Übertragung in ein industrielles Umfeld ist zusätzlich das Aufheizverhalten der Werkstoffe im Strahlungsheizfeld zu untersuchen, um eine definierte Temperaturführung zu ermöglichen.

Ein weiterer vielversprechender Ansatz ist die Modellierung des Halbzeugwerkstoffes unter Verwendung molekuldynamischer Ansätze. Neueste Forschungsergebnisse machen erste Ansätze der Werkstoffsimulation auf molekularer Ebene möglich. Hierzu ist ein immenser Rechenaufwand notwendig. Die Ergebnisse sind zwar noch optimierungsbedürftig, inzwischen jedoch sehr vielversprechend. Mit dieser Simulationsmethode können zukünftig Werkstoffeigenschaften direkt aus der Mikrostruktur abgeleitet werden. Diese Methode birgt weiteres Forschungspotential und verspricht, wertvolle Erkenntnisse über das Umformverhalten sowie Werkstoffeigenschaften bzw. deren Änderungen auf molekularer Ebene zu erhalten.

---

## 7 Literatur

- [1] ALEXANDER, L. E.: X-Ray diffraction methods in polymer science, Krieger, Huntington, New York (1979).
- [2] APPEL, O.: Wachstumsmarkt mit Zukunft, Kunststoffe, 9 (2005) S. 78-84.
- [3] ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D.: Festkörperphysik, Oldenbourg, München (2001).
- [4] BIANGARDI, H. J.: Bestimmung der Orientierung und molekularen Ordnung in Polymeren, Habilitationsschrift, TU Berlin (1980).
- [5] BIANGARDI, H. J.: Die Orientierung der kristallinen und der nichtkristallinen Bereiche in verstreckten Polyethylenterephthalat-Folien, Die makromolekulare Chemie 179 (8) (1978), S. 2051-2067.
- [6] BILLON, N.: persönliche Mitteilung, (2008).
- [7] BONART, R.: Spannungs-Dehnungs-Verhalten und Festkörperstruktur von verstreckten teilkristallinen Hochpolymeren, Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere 210 (1) (1966), S. 16-36.
- [8] BOWER, D. I.: An introduction to polymer physics, Cambridge University Press, Cambridge (2002).
- [9] BULLINGER, O.: Röntgenrefraktionsverfahren für die zerstörungsfreie Charakterisierung nichtmetallischer Werkstoffe - Möglichkeiten und Grenzen, Dissertation, Fakultät Maschinenbau, Universität Stuttgart (2005).
- [10] CAMPBELL, D., PETHRICK, R. A., WHITE, J. R.: Polymer characterisation - physical techniques, 2 ed., Stanley Thornes Ltd, Cheltenham (2000).
- [11] DAUM, W.: Technologietrends für Verpackung und Technische Teile, Fachtagung Thermoformen, Würzburg, (2004).
- [12] DENARDIN, E. L. G., TOKUMOTO, S., SAMIOS, D.: Stress-strain behaviour of poly(ethylene terephthalate) (PET) during large plastic deformation by plane strain compression: the relation between stress-strain curve and thermal history, temperature and strain rate, Rheologica Acta 45 (2) (2005).
- [13] DULMAGE, W. L., CONTOIS, L. E.: A study of the elastic modulus and extensibility of the crystalline regions in highly oriented polymers, Journal of Polymer Science 28 (117) (1958), S. 275-284.
- [14] DUMBLETON, J. H.: Influence of crystallinity and orientation on sonic velocity and birefringence in poly(ethylene terephthalate) fibers, Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics 6 (4) (1968), S. 795-800.

- [15] EHRENSTEIN, G. W., RIEDEL, G., TRAWIEL, P.: Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen, Hanser, München (2003).
- [16] ELSNER, G.: Der Einfluss uniaxialer und biaxialer Orientierung auf die Kristallisation und die morphologische Struktur von Polyethylenterephthalat, Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Hamburg (1981).
- [17] ELSNER, P., EYERER, P., HIRTH, T. (Hrsg.): Kunststoffe - Eigenschaften und Anwendungen (Domininghaus), Springer, Berlin, 7. Auflage (2008).
- [18] EYERER, P.: Kunststoffkunde, Lehrstuhl für Werkstoffkunde der Metalle und Kunststoffe Universität Stuttgart, Stuttgart, 13. Auflage (2005).
- [19] FAKIROV, S. (Hrsg.): Handbook of thermoplastic polyesters, Wiley-Vch (2002).
- [20] GLENZ, W.: Polyethylenterephthalat, Kunststoffe, 10 (2007) S. 76-80.
- [21] GLOCKER, R.: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Springer, Berlin (1949).
- [22] GROENEWOUD, W.: Characterisation of polymers by thermal analysis, Elsevier, Amsterdam (2001).
- [23] GROBKURTH, K. P.: Zusammenhang zwischen Morphologie, molekularen Orientierungen und mechanischen Eigenschaften von Polystyrol, Dissertation, Fakultät Maschinenbau, Universität Stuttgart (1975).
- [24] GUPTA, V. B., KUMAR, S.: Intrinsic birefringence of poly(ethylene terephthalate), Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition 17 (8) (1979), S. 1307-1315.
- [25] GUPTA, K. M., MOTZ, H., SCHULTZ, J. M.: Microstructure rearrangement during the heat treatment of melt polyethylene terephthalate fibers, Journal of polymer science / Polymer physics edition 21 (1983), S. 1927-1953.
- [26] HEGEMANN, B.: Deformationsverhalten von Kunststoffen beim Thermoformen - experimentelle und virtuelle Bestimmung, Dissertation, Fakultät Maschinenbau, Universität Stuttgart (2004).
- [27] HEGEMANN, B., et al.: Biaxial deformation behaviour of PET dependent on temperature and strain rate, Journal of Macromolecular Science Part B - Physics 41 (4-5) (2002), S. 647-656.
- [28] HENTSCHEL, M. P., HARBICH, K.-W., LANGE, A.: Nondestructive evaluation of single fiber debonding by X-ray refraction, NDT & E 27 (5) (1994), S. 275-280.
- [29] HENTSCHEL, M. P., et al.: Röntgen- Kleinwinkel-Brechung an Metalldrähten, Glasfäden und hartelastischem Polypropylen, Acta Cryst. A 43 (1987), S. 506-513.
- [30] HERMANS, J. J., et al.: Quantitative evaluation of orientation in cellulose fibers from the x-ray fiber diagrams, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique 65 (1946), S. 427-447.

- 
- [31] HERMANS, P. H., et al.: Deformation mechanism of cellulose gels. IV. General relationships between orientation of the crystalline and that of the amorphous portion, *Journal of Polymer Science* 3 (1948), S. 1-9.
- [32] HERMANS, P. H., PLATZEK, P.: Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose, *Colloid & Polymer Science* 88 (1) (1939), S. 68-72.
- [33] HEB, K., KIEBIG, H.: Long-period interferences and micellar fiber-fine structure of synthetic polymers (polyamides and polyesters), *Zeitschrift für physikalische Chemie* 193 (1944), S. 196-217.
- [34] HOFFMANN, M., KRÖMER, H., KUHN, R.: *Polymeranalytik*, Thieme, Stuttgart (1977).
- [35] HOSEMANN, R., BAGCHI, S. N.: *Direct analysis of diffraction by matter*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1962).
- [36] ILLIG, A. (Hrsg.): *Thermoformen in der Praxis*, Hanser, München (1997).
- [37] ISHIKAWA, A., OKANO, T., SUGIYAMA, J.: Finestructure and tensile properties of ramine fibres in the crystalline form of cellulose I, II, III and IV *Polymer* 38 (1997), S. 463-468.
- [38] KAISER, W.: *Kunststoffchemie für Ingenieure*, Hanser, München (2006).
- [39] KAISERSBERGER, E., MÖHLER, H.: DSC an Polymerwerkstoffen, *Netzsch Jahrbuch für Wissenschaft und Praxis Band 1*, Würzburg/Selb (1991).
- [40] KHAN, A. S., HUANG, S.: *Continuum theory of plasticity*, Wiley, New York (1995).
- [41] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, München, 10. Auflage (1993).
- [42] KÖLLN, K.: *Morphologie und mechanische Eigenschaften von Zellulosefasern – Untersuchungen mit Röntgen- und Neutronenstreuung*, Dissertation, Mathematisch-naturwissenschaftliche Fakultät, Christian-Albrechts-Universität Kiel (2004).
- [43] LANGE, K. (Hrsg.): *Umformtechnik*, Springer, Berlin (1984).
- [44] LIEBING, D.: Investigation of friction in thermoforming, 2nd APT\_Pack seminar, Cascais, (2006).
- [45] LIEBING, D., MARTIN, P. J., EYERER, P.: Untersuchung des Reibverhaltens von Kunststoffen unter thermoformähnlichen Bedingungen, 20. Stuttgarter Kunststoffkolloquium, Stuttgart, (2007).
- [46] LIEBING, D., et al.: Investigations of surface properties of plugs for thermoforming, PPS-21, Leipzig, (2005).
- [47] LIMA, M. F. S., VILLETI, M., SAMIOS, D.: Thermodynamical behavior of deformed semicrystalline polymers in temperatures between  $T_g$  and  $T_m$  .1. Uniaxial compression of cylindrical samples of high density polyethylene, isotactic

- polypropylene, polyvinylidenedifluoride and polytetrafluoroethylene, *Journal of Polymer Engineering* 17 (1) (1997), S. 75-94.
- [48] MÜLLER, K., WELLE, F.: PET in der Getränkeverpackung, *Kunststoffe*, 10 (2005) S. 120-125.
- [49] N.N.: *Kunststoff-Information* (2005).
- [50] N.N.: annual report, Resilux NV (2004).
- [51] N.N.: Informationsschrift DESY92-TD-S003-H, Deutsches Elektronen-Synchrotron Hamburg (1992).
- [52] NAUNDORF, I.: Morphologie und mechanisches Verhalten von Filmscharnieren aus Kunststoff, Dissertation, Fakultät Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart (1998).
- [53] PAUSTIAN, W., et al.: Quellengestützte Radiometrie mit Synchrotronstrahlung, *PTB-Mitteilungen* 115 (3) (2005).
- [54] POROD, G.: Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen I. Teil, *Colloid & Polymer Science* 124 (2) (1951), S. 83-114.
- [55] RASTOGI, R., et al.: The three-phase structure and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate), *Journal of polymer science, Part B: Polymer Physics* 42 (2004), S. 2092-2106.
- [56] SAMUELS, R. J.: *Structured polymer properties*, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto (1974).
- [57] SCHERRER, P.: Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* (1918), S. 98-100.
- [58] SCHRÖDER, T.: Acetaldehyd, ein beherrschbares Aromat ?!, *PETzine* (2001).
- [59] SCHULTZ, J. M.: Microstructural aspects of failure in semicrystalline polymers, *Journal of Polymer Engineering and Science* 24 (10) (1984), S. 770-785.
- [60] SCHÜRMAN, H.: *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*, Springer Verlag (2007).
- [61] SCHWARZ, O., EBELING, F.-W., FURTH, B.: *Kunststoffverarbeitung*, Vogel Fachbuch, Würzburg, 7. Auflage (1997).
- [62] TAKAYANAGI, M., HARIMA, H., IWATA, Y.: Viscoelastic behaviour of polymer blends and its comparison with model experiments, *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University* 23 (1963), S. 1-17.
- [63] TESSIER, N., MURRAY, T.: New developments in plug materials, 14th SPE Thermoforming Conference, Indianapolis, (2004).
- [64] THRONE, J. L., BEINE, J.: *Thermoformen: Werkstoffe - Verfahren - Anwendung*, Hanser, München, Wien (1999).



- [65] WABNIG, E.: Automation in Thermoforming, 6th European Thermoforming Conference, Berlin, (2008).
- [66] WAGNER, C. N. J.: Analysis of the broadening and changes in position of peaks in an X-ray powder pattern, Local Atomic Arrangements studied by X-Ray Diffraction 36 (1966), S. 219-269.
- [67] WESTKÄMPER, E., WARNECKE, H.-J.: Einführung in die Fertigungstechnik, Teubner, Stuttgart (2004).
- [68] WIDMANN, G., RIESEN, R.: Thermoanalyse – Anwendungen, Begriffe, Methoden, Hüthig, Heidelberg (1984).
- [69] ZAUKELIES, D. A.: Observation of slip in nylon 66 and 610 and its interpretation in terms of a new model, Journal of Applied Physics 33 (9) (1962), S. 2797-2803.



# Lebenslauf

## Zur Person

---

Name: David Liebing  
Geburtsdatum: 26.03.1978  
Geburtsort: Stuttgart

## Schulbildung

---

09/1984 – 07/1987 Grundschule am Eisenberg, St. Ingbert-Hassel  
08/1987 – 06/1988 Ludwig-Heyd-Schule, Markgröningen  
07/1988 – 06/1997 Hans-Grüninger-Gymnasium, Markgröningen

## Zivildienst

---

09/1997 – 09/1998 Karl-Olga-Krankenhaus, Stuttgart  
Wirtschaftsabteilung, Einkauf

## Studium

---

10/1998 – 08/2003 Studium des Maschinenwesens an der Universität Stuttgart  
12/2000 Vordiplom  
08/2003 Abschluss als Diplom-Ingenieur

## Berufspraxis

---

09/2003 – 07/2008 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde (seit 10/2006: Institut für Kunststofftechnik) der Universität Stuttgart  
seit 01/2005 Finanzverantwortlicher für die Abteilungen Engineering und Polymerphysik (seit 10/2006: Institutsbereich Vaihingen)  
seit 08/2008 Projektleiter Advanced R&D, Intier Automotive Näher GmbH