

Einfluss der Herstellungsbedingungen von PP-Halbzeugen auf die Thermoformeigenschaften

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. Fabian Beilharz
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Peter Eyerer
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Schmauder

Tag der mündlichen Prüfung:
09.06.2010

Institut für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart
2010

Vorwort

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

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Eyerer, der meine Arbeit während seiner aktiven Zeit als Institutsleiter wie auch darüber hinaus mit Freiräumen in der eigenen Ideenumsetzung ermöglicht hat.

Bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Schmauder möchte ich mich ebenfalls für das Interesse an dieser Arbeit sowie für die Übernahme des Mitberichts bedanken.

Besonderer Dank gilt Sigrid Osterloh und Ulrich Fritz für die Durchführung von Experimenten, Dr.-Ing. Kalman Geiger und Dr. habil. Ulrich Göschel[†] für angeregte Diskussionen.

Bruno Dierberger, Anthony Mason und Wolfgang Frech sowie den Studenten Florian Klein, Maximilian Standl, Sebastian Buhro und Sebastian Allinger danke ich für ihre Mithilfe.

Ich danke allen Kollegen, die mich unterstützt haben, besonders den Instituts-Ehemaligen Dr.-Ing. David Liebing und Dr.-Ing. Bernhard Hegemann.

Bei der Firma Borealis bedanke ich mich für die freundliche Bereitstellung des Probenmaterials sowie der Materialdaten. Der Firma Illig Maschinenbau danke ich für die Bereitstellung der Thermoformanlage. Dem Forschungszentrum Karlsruhe danke ich für die Nutzungsmöglichkeit der ANKA.

Zum Schluss möchte ich noch ganz besonders meinen Eltern danken, die mich immer auf meinem beruflichen Werdegang unterstützt haben.

Inhalt

1	Einleitung.....	12
1.1	Zielsetzung	13
1.2	Der Thermoformprozess	15
2	Problemstellung und Stand der Technik.....	18
2.1	Einflussfaktoren auf die Halbzeugeigenschaften	19
2.1.1	Rohstoff.....	19
2.1.2	Folienextrusionsprozess	20
2.1.3	Alterung von Halbzeugen.....	22
2.2	Einfluss der Halbzeugeigenschaften auf die Thermoformeigenschaften	22
2.2.1	Viskoelastisches Materialverhalten.....	23
2.2.2	Uni- und biaxiales Deformationsverhalten	23
2.2.3	Durchhangverhalten	26
2.2.4	Morphologische Eigenschaften	27
2.3	Lösungsweg.....	28
2.4	Abgrenzung zum Stand der Technik.....	30
3	Material und Halbzeugherstellung.....	31
3.1	Struktur von Polypropylen	31
3.1.1	Konstitution.....	31
3.1.2	Konfiguration	31
3.1.3	Kristalline Strukturen Einkristall	32
3.1.4	Kristalline Überstrukturen.....	35
3.2	Ausgangsmaterial isotaktisches Polypropylen (iPP).....	37
3.3	Statistische Versuchsplanung.....	38
3.4	Regressionsanalyse.....	39
3.5	Halbzeugherstellung.....	41
4	Methoden und Ergebnisse.....	44
4.1	Umformverhalten der Halbzeuge beim Thermoformen.....	47
4.1.1	Versuchsparameter	49
4.1.2	Ergebnisse	50
4.2	Thermische Analyse.....	52
4.2.1	Versuchsparameter	53
4.2.2	Ergebnisse	54
4.3	Thermisch-Mechanische-Analyse (TMA)	56
4.3.1	Versuchsparameter	56
4.3.2	Ergebnisse	56
4.4	Weitwinkel-Röntgen-Beugung (WAXD)	57
4.4.1	Versuchsdurchführung und Auswertung.....	60
4.5	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	67
4.6	Lichtmikroskopie	68
4.6.1	Versuchsparameter	68
4.6.2	Ergebnisse	68
4.7	Schmelze-Massefließrate (MFR)	71
4.7.1	Versuchsparameter	71
4.7.2	Ergebnisse	71

4.8	Scherrheologie, rheologische Eigenschaften oberhalb der Kristallitschmelztemperatur	72
4.8.1	Versuchsparameter	75
4.8.2	Ergebnisse	75
4.9	Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse (DMTA), rheologische Eigenschaften unterhalb der Kristallitschmelztemperatur	79
4.9.1	Versuchsparameter	80
4.9.2	Ergebnisse	80
4.10	Biaxiale Verstreckung	82
4.10.1	Versuchsparameter	84
4.10.2	Ergebnisse	85
4.11	Durchhangversuch.....	89
4.11.1	Versuchsparameter	89
4.11.2	Ergebnisse	89
5	Interpretation der Ergebnisse.....	92
5.1	Thermoformbarkeit	92
5.2	Einfluss der Extrusionsbedingungen auf die Thermoformeigenschaften	93
5.2.1	Regressionsanalyse.....	93
5.2.2	Haupteinflussgrößen bei der Extrusion auf die Thermoformeigenschaften.....	95
5.3	Einfluss der Extrusionsbedingungen auf die Halbzeugeigenschaften.....	98
5.3.1	Regressionsanalyse.....	98
5.3.2	Haupteinflussfaktoren auf die jeweiligen Halbzeugeigenschaften	99
5.4	Abhängigkeit der Thermoformeigenschaften von den Halbzeugeigenschaften	108
5.5	Gegenseitige Beeinflussung von Halbzeugeigenschaften.....	110
5.6	Einfluss einer PE-Verunreinigung	111
5.7	Thermoformbarkeit	112
5.8	Beurteilung der Aussagekraft der Prüfverfahren zur Thermoformbarkeit.....	112
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	118
7	Anhang.....	125
7.1	Schmelzerheologie	125
7.2	Koeffizientenmatrix der Regressionfunktionen	127
7.3	Effekt-Eintrittswahrscheinlichkeitsdiagramme	131
7.4	Haupteffektdiagramme Thermoformkriterien.....	135
7.5	Haupteffektdiagramme Querbeziehungen der Thermoformeigenschaften	140

Abstract

Variations in sheet material quality often lead to problems during the thermoform process of polymeric semi-finished products. Currently, these variations in quality are handled by a trial and error adjustment of the thermoforming process parameters. This leads not only to a loss in productivity but also results in unsatisfying quality of the thermoformed parts. The lack of knowledge about the thermoformability of semi-finished products constrains the development of new thermoformed products and restricts the use of thermoforming in new areas of application. The introduction of a test method to determine the quality of polymeric sheet materials can solve this problem. This test method must reliably detect changes in sheet quality and thereby facilitate a prediction of the thermoformability of the material.

For this dissertation sheet materials of two different types of polypropylene have been extruded. HB205TF and HC205TF from Borealis have been used. Extrusion parameters like throughput, temperature and chill-roll-temperature have been varied based on a statistical design of experiments.

In order to evaluate the thermoformability of the extruded material, the material was processed on an instrumented laboratory thermoforming machine using varying process parameters. The deformation characteristics and the optical appearance of the parts produced have been evaluated.

Furthermore, the sheet characteristics of the materials such as rheological and morphological properties have been determined by experiments.

The interrelationship of extrusion process settings and resulting thermoforming characteristics could be shown by a regression analysis. The main parameter influencing the thermoformability is the raw material used for sheet extrusion. Minor dependencies between deformation characteristics and extrusion-speed were observed, varying in intensity depending on the raw material used.

The regression analysis also showed a relationship between extrusions process settings and resulting sheet properties. The sheet properties are mainly determined by the used raw material as well as by the extrusion-speed while crystalline structures are influenced by an interaction of extrusion-speed and chill-roll-temperature. The average molecular weight of the sheet material, as well as the reaction force during a biaxial deformation, depends on the interaction of extrusion temperature and extrusion speed.

A main effect analysis displayed a correlation of sheet material properties and thermoformability. Sheet properties which are directly influenced by the processed raw

material show the biggest effect on thermoformability. During the performed tests sheet materials extruded from HC205TF showed a better thermoformability than those extruded from HB205TF. In general, sheet materials show a high thermoformability if the melt flow rate is high and zero shear viscosity is low respectively. A low crystallinity of the sheet at low thermoforming process temperatures, a high crystallinity at room temperature as well as the absence of a yield point and low reaction forces during biaxial deformation result in a high thermoformability of sheet materials.

The TMC-Test method was determined to be practical to quantify thermoformability of semi-finished products. The TMC-Test can deliver time- and temperature dependent reaction forces at varying degrees of deformation, which makes the test suitable for all different types of thermoformed products. At 160 °C and a deformation speed of 200 mm/s it is possible to categorise the thermoformability of a sheet material. Sheet materials, which have been exposed to high thermal stress during extrusion, can be detected at a TMC-setting of 150 °C and 20 mm/s.

The tests performed for this dissertation demonstrate the appropriateness of the TMC-method for a quality inspection of polypropylene sheet-material in thermoforming applications.

Suitability of the TMC-test for quality inspection of other polymeric sheet materials need to be proven in future investigations.

Nomenklatur

Formelzeichen:

a	Kantenlänge einer Einheitszelle	m
AHZ	Aufheizzeit	s
AHZ _{ref}	Referenz-Aufheizzeit	s
b	Kantenlänge einer Einheitszelle	m
B ₁ , B ₂	Halbwertsbreiten	°
c	Kantenlänge einer Einheitszelle	m
c _p	spezifische Wärmekapazität	J/gK
d	Abstand der Netzebenen	m
D	Durchmesser	mm
F	Kraft	N
f _c	relative Orientierung	
g	Erdbeschleunigung	m/s ²
G'	Speichermodul	Pa
G''	Verlustmodul	Pa
H ₁ , H ₂ , H ₃ , H ₄	Peakhöhe	
H ₀₄₀	Intensität des Reflexes der (040) Netzebene	
H ₁₁₀	Intensität des Reflexes der (110) Netzebene	
H ₁₃₀	Intensität des Reflexes der (130) Netzebene	
H ₃₀₀	Intensität des Reflexes der (300) Netzebene	
K	Kristallisationsgrad	%
k	empirischer Faktor für den β-Anteil	
M	Moment	Nm
m	Mittelwert der Masse-Abschnitte beim MFR	g
M _n	Zahlenmittel der Molmasse	g/mol
m _{nom}	Nennmasse MFR	kg
M _w	Massenmittel der Molmasse	g/mol
n	ganzzahlig Vielfaches	
p	Irrtumswahrscheinlichkeit	
Q	Verteilungsbreite der Molmasse	
R	Radius	mm
R ²	Bestimmtheitsmaß	
R _t	Rauhtiefe	μm
s	Halbzeugdicke	mm
T	Temperatur	°C
t	Zeit	s
tan δ	Verlustfaktor	
T _{chi}	Chill-Roll-Temperatur	°C
T _{ext}	Extrusionstemperatur	°C
T _g	Glasübergangstemperatur	°C
T _m	Schmelztemperatur	°C
T _{mg}	Glasübergangstemperatur, DSC 2. Lauf	°C

T_{pm}	Schmelztemperatur, DSC 2. Lauf	$^{\circ}\text{C}$
T_{pc}	Kristallisationspeaktemperatur	$^{\circ}\text{C}$
$T_{m\alpha}$	Schmelztemperatur der α -Modifikation	$^{\circ}\text{C}$
$T_{m\beta}$	Schmelztemperatur der β -Modifikation	$^{\circ}\text{C}$
v_{ext}	Extrusionsgeschwindigkeit	mm/s
x	Extrusionsrichtung	
x	Eingangsgröße der Regressionsfunktion	
y	Richtung senkrecht zur Extrusionsrichtung	
y	Zielgröße der Regressionsfunktion	
y_i	Messwert	
\hat{y}_i	Wert der Regressionsfunktion	
\bar{y}_i	gemessener Gesamtmittelwert der Ausgangsgröße y	
SSZ	Stempel-Start-Zeit	s
α	Kristallmodifikation	
α	Winkel der Einheitszelle zwischen b und c	$^{\circ}$
β	Kristallmodifikation	
β	Winkel der Einheitszelle zwischen a und c	$^{\circ}$
γ	Deformation	
γ	Winkel der Einheitszelle zwischen a und b	$^{\circ}$
γ	Kristallmodifikation	
γ_0	Deformationsamplitude	
$\dot{\gamma}$	Scherrate	1/s
ΔH	Enthalpieänderung	J
ΔH_m	Schmelzenthalpie	J/g
ΔH_m^0	Schmelzenthalpie Literaturwert	J/g
δ	Phasenverschiebung	$^{\circ}$
δ	Kristallmodifikation	
η	Viskosität	Pas
η^*	komplexe Scherviskosität	Pas
η_0^*	komplexe Nullviskosität	Pas
Θ	Winkel zwischen Primärstrahl und Gitterebene	$^{\circ}$
λ	Wellenlänge	m; Å
τ	Schubspannung	MPa
τ_0	Schubspannungsamplitude	MPa
φ	Azimuthalwinkel	$^{\circ}$
ω	Kreisfrequenz	rad/s

Abkürzungen:

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
ANKA	Angströmquelle Karlsruhe
A-PET	amorphes Polyethylenterephthalat
COP	Crossover-Point
C-PET	kristallines Polyethylenterephthalat

DMTA	Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse
DoE	Design of Experiments
DSC	Differenzkalorimetrie
EPS	Expandierbares Polystyrol
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
GHB	Granulat HB205TF
GHC	Granulat HC205TF
HDPE	Polyethylen hoher Dichte
IR	Infrarot
i-PP	isotaktisches Polypropylen
KFZ	Kraftfahrzeug
LDPE	Polyethylen niedriger Dichte
LLDPE	Lineares Polyethylen niedriger Dichte
Mat.	Material / Ausgangsgranulat
MFR	Schmelze-Massefließrate
NN	Nullniveau des amorphen Halos
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
R	Seitengruppe
RT	Raumtemperatur
RuO ₄	Ruthenium (IV)-oxid
SAN	Styrol-Acrylnitril
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TMA	Thermo-mechanische Analyse
TMC	Thermoform-Material-Charakterisierung
WAXD	Weitwinkel-Röntgenbeugung

1 Einleitung

Thermoformen zählt zu einem der wichtigsten Kunststoffverarbeitungsprozesse in der langfristig wachsenden Verpackungsindustrie. Der Thermoformprozess ist neben dem Verpackungssektor auch von wachsender Bedeutung bei der Herstellung technischer Bauteile. Dem Verpackungsbereich kann ca. 37 % des Gesamtverbrauches von Kunststoffen in Europa zugeordnet werden. Der Verpackungssektor zählt damit zu einem der Haupteinsatzbereiche von Kunststoffen (Abb. 1). Im Verpackungsbereich dominiert der Einsatz von Polyolefinen [68], was sich im Gesamtverbrauch der Kunststoffe widerspiegelt (Abb. 2). Ca. 50 % des Rohstoffverbrauchs geht in die Herstellung von Halbzeugen, welche in Form von Folien und Platten im Thermoformprozess weiterverarbeitet werden können. Neben dem Verpackungssektor findet der Thermoformprozess auch für andere technische Endprodukte seine Anwendung.

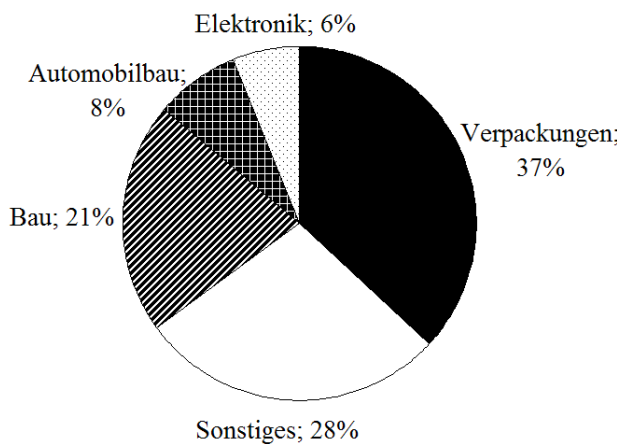


Abb. 1: Gesamtverbrauch Kunststoffe 2007 in Europa von 52,5 Millionen t nach Endanwendung [64]

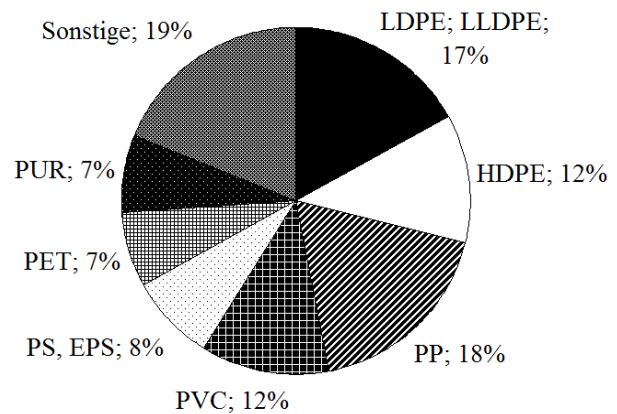


Abb. 2: Gesamtverbrauch Kunststoffe 2007 in Europa von 52,5 Millionen t nach Rohstoff [64]

Während in den Anfangszeiten des Verfahrens um 1939 in den USA mit Fenstern und Hauben für die Flugzeugindustrie noch geometrisch sehr einfache Bauteile hergestellt wurden [4], wird das Verfahren heutzutage auch zur Herstellung komplexer Geometrien eingesetzt. Zunehmender Kostendruck und steigende Rohstoffpreise zwingen die Thermoformindustrie, die Prozessgrenzen zu erweitern. Dies führt dazu, dass der Thermoformprozess sensibler auf Störgrößen wie Prozessschwankungen oder veränderte Halbzeugeigenschaften reagiert. Abweichungen in der Prozessführung werden bei modernen Thermoformanlagen weitestgehend durch sensorische Überwachung und Regulierung der Prozessgrößen

ausgeglichen. Probleme in der Verarbeitung, die den Qualitätsschwankungen der Halbzeuge zuzuordnen sind, werden bislang nicht rechtzeitig erkannt. Diese Qualitätsschwankungen werden erst bei der Verarbeitung sichtbar, was zu Ausschuss in der Produktion und unzureichender Produktqualität führt.

In anderen Bereichen der Kunststoffverarbeitung ist die Wareneingangskontrolle von Rohstoffen Stand der Technik. Für den Thermoformprozess existiert bislang kein geeignetes Prüfverfahren zur Bestimmung der Verarbeitungseigenschaften von Halbzeugen. In vielen Produktbereichen wird im Sinne des Qualitätsmanagements eine Überprüfung des Wareneingangs gefordert, z.B. für Produkte in der Medizintechnik oder sicherheitsrelevante Bauteile im KFZ. Ohne eine geeignete Wareneingangskontrolle ist es schwierig, thermogeformte Produkte in den genannten Anwendungsgebieten zu etablieren bzw. die Vorteile des Thermoformverfahrens für weitere Anwendungen zu nutzen.

1.1 Zielsetzung

Bislang existiert keine Prüfmethode um polymere Halbzeuge in einem instrumentierten Versuch auf ihre Eignung für den Thermoformprozess zu untersuchen. Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Prüfmethode zur Bestimmung der Thermoformeignung polymerer Halbzeuge. Hierzu sind insgesamt 3 Zielsetzungen zu erfüllen (Abb. 3).

Erstens ist durch eine Betrachtung des Extrusionsprozesses der Einfluss der Prozessgrößen auf resultierende Halbzeugeigenschaften aufzuzeigen. Hierbei sind die Prozessgrößen Extrusionstemperatur, Extrusionsgeschwindigkeit, Chill-Roll- und Abkühlwalzentemperatur zu berücksichtigen. Die Prozessgrenzen sind jeweils zu ermitteln. Für die Untersuchung des komplexen Gesamtsystems ist eine Versuchsplanung durchzuführen. Der Einfluss des verwendeten Rohstoffes auf die Halbzeugeigenschaften soll hier am Beispiel von Polypropylen erarbeitet werden. Polypropylen zählt neben Polyethylen zu den am schwierigsten zu verarbeitenden Thermoformwerkstoffen und seine Anwendung nimmt im Verpackungsbereich stark zu. Daher ist dieser Werkstoff für den Thermoformprozess von besonderem Interesse. Anhand der Charakterisierung morphologischer und rheologischer Eigenschaften der Halbzeuge ist ein Zusammenhang zwischen den Herstellbedingungen und den resultierenden Halbzeugeigenschaften aufzuzeigen.

Zweitens ist der Zusammenhang zwischen Halbzeugeigenschaften und den daraus resultierenden Thermoformeigenschaften zu ermitteln. Hierfür muss zunächst eine Methode zur Bestimmung der Thermoformeignung entwickelt werden. Diese Methode muss die

Prozessbedingungen hinsichtlich Aufheiztechnik und Verstreckgeschwindigkeit der Halbzeuge im industriellen Maßstab wiedergeben können. Ein thermisches Gleichgewicht in der Umformanlage muss gewährleistet sein. Es sind Zusammenhänge sowohl zwischen der Thermoformeignung der Halbzeuge und den Halbzeugeigenschaften, als auch zwischen der Thermoformeignung und den Extrusionsbedingungen aufzuzeigen.

Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen ist drittens eine Prüfmethode zur Identifizierung der Thermoformeignung von Halbzeugen zu ermitteln. Die Prüfmethode für Halbzeuge soll geeignet sein eine Aussage über die zu erwartende Qualität von Thermoformprodukten zu liefern. Die Prüfmethode soll ebenfalls die Möglichkeit bieten Ursachen für Abweichungen in der Qualität von Halbzeugen zu identifizieren. Für eine spätere Anwendung im industriellen Umfeld soll die Methode einfach im Aufbau und der Handhabung sein.

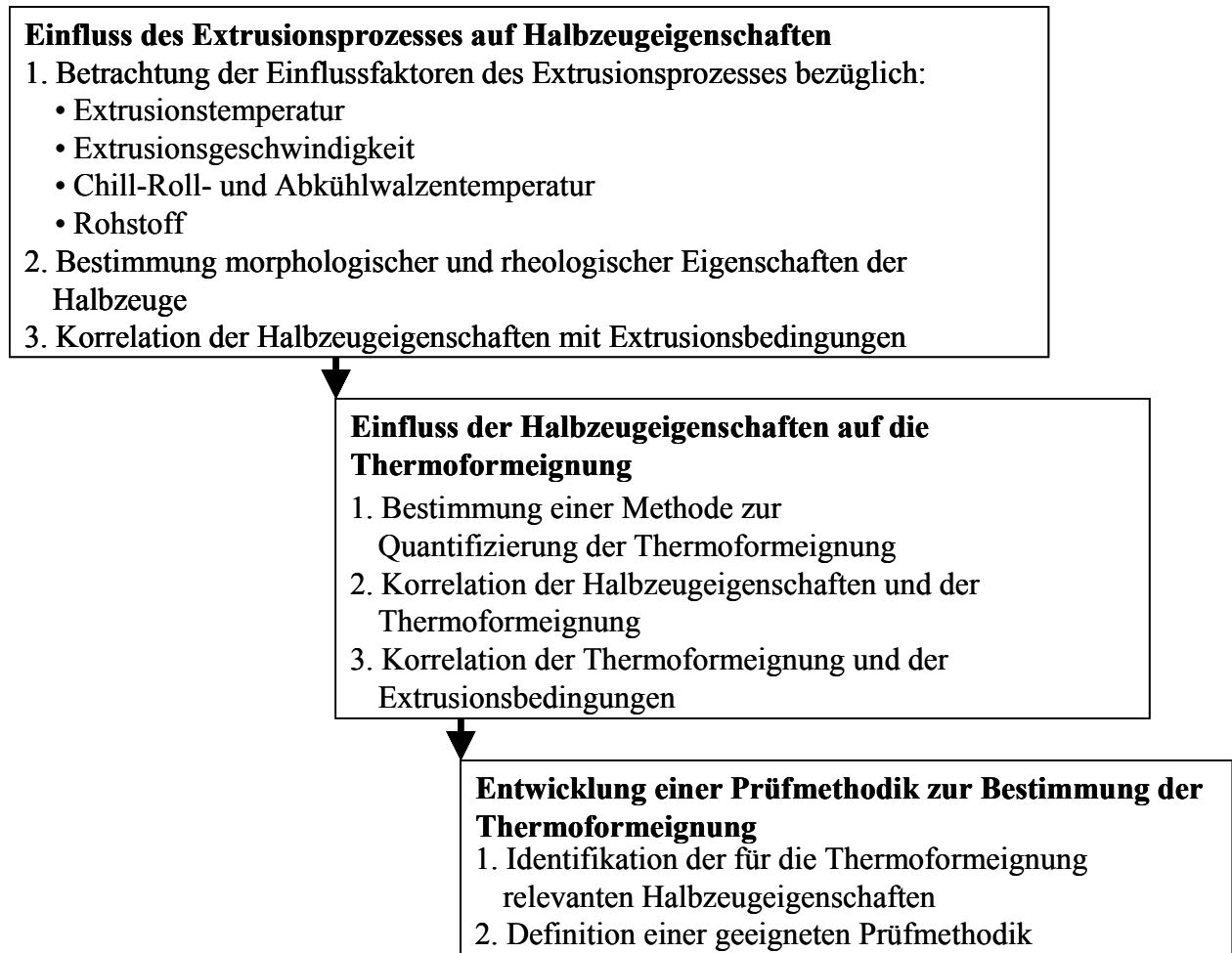


Abb. 3: Zielsetzungen der Arbeit

1.2 Der Thermoformprozess

Unter Thermoformen versteht man ganz allgemein das Umformen eines polymeren Halbzeuges oberhalb seiner Erweichungstemperatur zu einem dreidimensionalen Bauteil [4, 53, 83]. Das Verfahren grenzt sich deutlich vom Tiefziehen in der Metallverarbeitung ab, bei dem der Zuschnitt lose in der Einspannung liegt und während des Umformens nachgeführt werden kann. Die feste Einspannung des Halbzeuges beim Thermoformen bewirkt eine annähernde Volumenkonstanz bei gleichzeitiger Flächenvergrößerung, was eine Dickenabnahme zur Folge hat [4].

Der Prozessablauf ist beispielhaft in Abb. 4 anhand des stempelunterstützten Negativtiefziehens mit Druckluftausformung dargestellt. Die relevanten Prozessschritte sind nachfolgend erläutert.

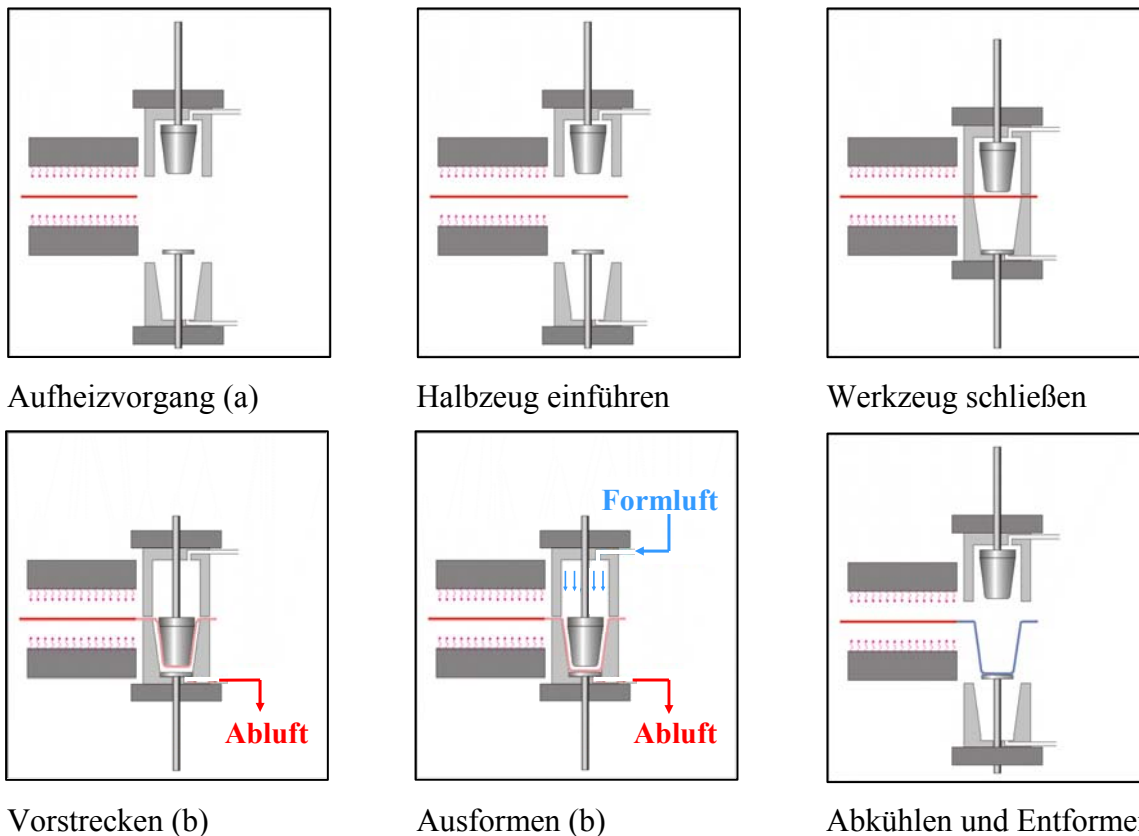


Abb. 4: Prozessschritte am Beispiel stempelunterstützte Negativformung mit Druckluft [11]

a) Aufheizvorgang:

Unterschiedliche Aufheizmethoden zur Erwärmung von Halbzeugen finden im Thermoformprozess ihre Anwendung [83]. Eine Auswahl erfolgt nach Werkstoff und Dicke der Halbzeuge. Als universelle Aufheizmethode wird zumeist die Infrarotstrahlung mittels Keramikquarzstrahler oder Halogenstrahler angewandt.

b) Formänderung:

Der Umformprozess des Halbzeuges findet im gummielastischen Bereich statt [4]. Die Formänderungsenergie wird mechanisch und/oder durch eine Druckdifferenz aufgebracht [83]. Das mechanische Einbringen von Formänderungsenergie erfolgt durch Vorstreckstempel, welche eine bessere Materialverteilung in der Kavität bewirken. Die Bauteilgeometrie wird anschließend über eine Druckdifferenz durch Druckluft und/oder Vakuum abgebildet. Die Bauteilgeometrie ist zumeist durch ein einseitiges Werkzeug vorgegeben. Hat das Halbzeug die Konturen des Werkzeuges angenommen, wird es abgekühlt, bis es formstabil ist.

c) Entformen:

Das Entformen des Thermoformproduktes erfolgt durch die Haltekräfte an der Einspannung beim Öffnen des Werkzeuges bzw. durch Auswerfer im Werkzeug. Dem Entformen können sich weitere Prozessschritte anschließen, wie z.B. Randbeschnitt durch Stanzen, Stapeln der Produkte oder Lackieren des Formteiles.

Vorteile des Thermoformprozesses:

Der Thermoformprozess bietet gegenüber dem Spritzguss-Verfahren Vorteile [83]. Bedingt durch geringe Umformdrücke und größtenteils einteilige Werkzeuge sind die Maschinen- und Werkzeugkosten beim Thermoformprozess deutlich günstiger. Für die Produktion von Prototypen oder kleinen Stückzahlen werden häufig Werkzeuge aus Holz oder leicht zu bearbeitende Kunststoffe verwendet. Durch die geringen Prozesskräfte sind großflächige Bauteile mit relativ einfachen Maschinen herstellbar. Bei Verwendung von mehrschichtigen Halbzeugen können die Eigenschaften eines Thermoformproduktes, wie z.B. Barriereigenschaften, verbessert werden. Ein Werkzeugwechsel ist hierfür nicht notwendig.

Dünnwandige Bauteile sind im Thermoformverfahren mit einem geringen Energieeinsatz herstellbar. Bei geringen Wanddicken nehmen die erforderlichen Dehnkräfte im Thermoformprozess ab. Beim Spritzguss nimmt die Scherung im Werkzeug bei geringen Wanddicken stark zu. Höhere Einspritzdrücke sind notwendig.

Nachteile des Thermoformprozesses:

Der größte Nachteil des Thermoformverfahrens ist die offene Prozessführung. Dies macht den Prozess anfällig auf äußere Veränderungen und schwer steuerbar. Die Kosten für Halbzeuge sind beim Thermoformverfahren in Relation zur Wertschöpfung hoch. Die Designfreiheit ist bei Thermoformprodukten im Vergleich zum Spritzguss aufgrund der Wanddickenreduktion des Halbzeuges und begrenzter Verstreckfähigkeit bei der Verformung begrenzt. Bedingt durch die noch häufig handwerklich geprägte Thermoformindustrie und die schwere

Steuerbarkeit des Prozesses beruht der Kenntnisstand zum Thermoformen bis heute mehr auf Erfahrung von Maschineneinstellern als auf wissenschaftlichen Erkenntnissen [71]. In der Vergangenheit wurde dem Thermoformprozess im Vergleich zum Spritzgussprozess wenig Aufmerksamkeit für die technologische Weiterentwicklung gewidmet. Dies schränkt die Konkurrenzfähigkeit des Verfahrens für komplexe technische Produkte stark ein.

Werkstoffe und Anwendungen für den Thermoformprozess:

Prinzipiell sind alle thermoplastischen Polymere im Thermoformverfahren verarbeitbar. Amorphe Thermoplaste haben einen größeren Erweichungstemperaturbereich als teilkristalline Thermoplaste [35]. Die Verarbeitung von teilkristallinen Thermoplasten erfordert eine genaue Prozessführung. Dies führt dazu, dass nur wenige teilkristalline Thermoplaste Anwendung im Thermoformverfahren finden, z.B. PP, PE, Polyester und C-PET [35]. Zu den am häufigsten verarbeiteten amorphen Thermoplasten zählen PVC, PS, ABS, SAN, PMMA, PC und A-PET. Des Weiteren kommen Materialverbunde als Mehrschichtfolien sowie faserverstärkte Halbzeuge und geschäumte Halbzeuge zum Einsatz.

Ein großes Anwendungsfeld für den Thermoformprozess ist die Herstellung unterschiedlichster Verpackungen, z.B. Joghurtbecher und Schalen im Nahrungsmittelbereich. Im Verpackungsbereich werden in der Regel dünne Halbzeuge (< 2 mm) in Form von Rollen verarbeitet. Der Materialanteil an den Gesamtkosten des Produktes kann hier 60-70 % betragen [2].

Die Herstellung von technischen Bauteilen mit Hilfe des Thermoformprozesses deckt ein weites Anwendungsfeld ab. Es werden z.B. KFZ-Armaturentafeln, KFZ-Innenverkleidungen, Kühlschränkenverkleidungen, Lichtkuppeln, Badewannen, Surfbretter, Schwimmbecken, Bootsrümpfe sowie Sanitärzellen im Thermoformverfahren hergestellt.

2 Problemstellung und Stand der Technik

Beim Thermoformen treten chargenabhängig immer wieder Verarbeitungsprobleme im Umformprozess auf, für die das Halbzeugmaterial als Problemursache identifiziert werden kann [40, 42].

Probleme bei der Verarbeitung polymerer Halbzeuge können in den Umformprozess vorgelagerten Prozessen, dem Umformprozess selbst und dem Umformen nachgelagerten Prozessen auftreten.

Vorgelagerte Prozesse sind z.B. die Materialführung des Halbzeuges in der Thermoformanlage. Eine Rückstellung von Eigenspannungen im erwärmten Halbzeug und die wirkende Gewichtskraft ergeben eine Vordehnung des Halbzeuges. Diese Vordehnung wird als Durchhang bezeichnet. Ein zu hoher Durchhang des Halbzeuges führt zu Problemen in der Materialführung. Zu den nachgelagerten Prozessen zählt das Stanzen, Fräsen, Siegeln und Schweißen [35].

Im Umformprozess führt ein Reißen der Folie oder das Entstehen von Durchblaslöchern zu direktem Ausschuss [12]. Eine schlechte Ausformschärfe, eine unzureichende Wanddickenverteilung, eine unzureichende Oberflächenbeschaffenheit, optische Materialveränderungen oder der Verzug des Bauteiles bzw. Oberflächennarben führen zu Ausschuss während der Qualitätskontrolle.

Probleme mit dem thermogeformten Produkt können außerdem in der Produkthanwendung auftreten. Eine schlechte Dimensionsstabilität, geringe Wärmestandfestigkeit, schlechte Strukturfestigkeit, schlechte Spannungsrisssbeständigkeit oder unerwünschtes Permeationsverhalten können auftreten [2, 4, 10].

Zahlreiche Autoren haben sich in der Vergangenheit mit dem Einfluss von Halbzeugeigenschaften auf die Thermoformbarkeit sowohl für amorphe wie auch für teilkristalline Werkstoffe beschäftigt. Oftmals wurde nur der Einfluss einzelner Halbzeugeigenschaften auf die Thermoformeigenschaften untersucht. Die Thermoformeignung eines Halbzeuges hängt von einer Vielzahl sich zum Teil überlagernder oder interagierender Eigenschaften ab, welche wie in Abb. 5 unterschiedlichen Prozessschritten im Thermoformprozess zuzuordnen sind.



Abb. 5: Einfluss der Halbezeugeigenschaften auf die Thermoformbarkeit

In dieser Arbeit findet eine Betrachtung umformrelevanter Eigenschaften statt. Das Durchgangverhalten eines Halbzeuges nach dem Aufheizen wird den rheologischen Eigenschaften beim Umformprozess zugeordnet. Sonstige dem Umformprozess vor- und nachgelagerte Phänomene werden nicht betrachtet.

2.1 Einflussfaktoren auf die Halbezeugeigenschaften

Die Variation von Halbezeugeigenschaften ist auf viele, sich teilweise überlagernde Ursachen zurückzuführen. Haupteinflussfaktoren sind der verarbeitete Rohstoff mit seinen jeweiligen Eigenschaften, der Extrusionsprozess sowie Alterungsprozesse nach der Halbzeugherstellung (Abb. 6).

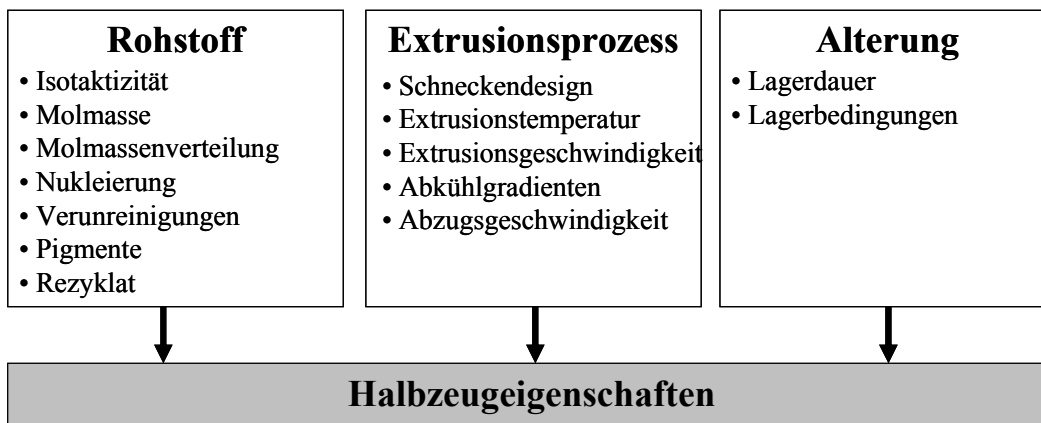


Abb. 6: Einflüsse auf die Halbezeugeigenschaften

2.1.1 Rohstoff

Die Qualität des verwendeten Rohstoffes beeinflusst maßgeblich die Eigenschaften eines extrudierten Halbzeuges. Die sich ausbildende Morphologie wird bei PP durch die Isotaktizität, die mittlere Molmasse M_w und die Molmassenverteilung Q des Rohstoffes beeinflusst [53, 73]. Die Größe der sich bei der Kristallisation ausbildenden Sphärolithe wird

durch die Zugabe von Keimbildnern zum Rohstoff mitbestimmt [50]. Bei Rohstoffen, welche mit Farbpigmenten versehen sind, verändert sich das Aufheizverhalten aufgrund unterschiedlicher Absorptionskoeffizienten der Pigmente sowie das Kristallisationsverhalten.

Im Thermoformprozess ist es üblich, den anfallenden Randbeschnitt oder Stanzgitter für die Folienherstellung zu rezyklieren [53]. Die Beimischung von Rezyklat verändert die Rohstoffeigenschaften. Dies verändert die Eigenschaften des daraus hergestellten Halbzeuges [12, 13, 55]. Die thermische und mechanische Vorbelastung des Rezyklates während des Extrusionsprozesses, aber auch während des Thermoformprozesses, führt zu veränderten Rohstoffeigenschaften. Mehrere Autoren [12, 53, 78] haben den Einfluss des Rezyklatanteiles auf die Halbzeugeigenschaften bezüglich Additivverteilung, Dichte, Molmasse, Zugeigenschaften und Durchhangverhalten untersucht. Ein erhöhter Rezyklatanteil führt nicht generell zu schlechteren Thermoformeigenschaften des Halbzeuges [53]. Die rheologischen Eigenschaften eines Halbzeuges sind durch mehrere Eigenschaften bestimmt. Eine Erhöhung des Rezyklatanteiles resultiert in einer Abnahme der mittleren Molmasse M_w . Die Reduktion der mittleren Molmasse M_w bewirkt eine höhere Kristallinität des Halbzeuges. Dies kann z.B. den Einfluss auf das Deformationsverhalten des Halbzeuges ausgleichen. Die Qualität des Rohstoffes wird ebenfalls durch mögliche Verunreinigungen bestimmt. Verunreinigungen mit polymeren Bestandteilen oder die Verwendung inkompatibler Additive sind möglich [12].

2.1.2 Folienextrusionsprozess

Dem Thermoformprozess geht immer der Herstellungsprozess des Halbzeuges voraus. Bei Halbzeugen, die im Extrusionsverfahren hergestellt werden, schließt sich dem Plastifiziervorgang des Polymers die Ausbringung der Schmelze über eine Breitschlitzdüse an. An die Breitschlitzdüse ist eine Chill-Roll-Anlage gekoppelt (Abb. 7).

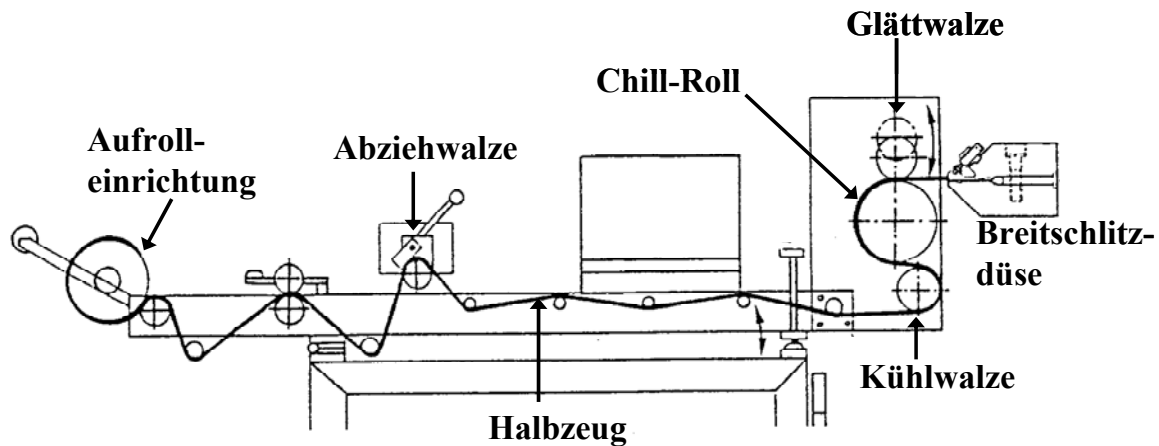


Abb. 7: Prinzipskizze einer Chill-Roll-Anlage

Viele der Thermoformeigenschaften eines Halbzeuges resultieren aus den Herstellbedingungen bzw. der Verarbeitungsgeschichte [2, 9, 12, 13, 31, 45, 50, 52, 57]. Das Schneckendesign während des Plastifiziervorganges [12], die Temperaturführung im Extruder [2, 12, 31, 52] oder der Extrusionsdruck [2] beeinflussen die Qualität des erzeugten Halbzeuges. Durch ein unzureichendes Schneckendesign können z.B. unaufgeschmolzene Granulatbestandteile in das Halbzeug eingebracht oder eine schlechte Dispersion von Additiven verursacht werden. Die Temperaturführung der Schmelze beeinflusst stark die Orientierung und die Kristallisationsbedingungen des Halbzeuges. Der Extrusionsdruck bestimmt die Geschwindigkeit des Extrudat Austritts an der Düse und damit die Bahngeschwindigkeit des Halbzeuges. Der Grad der in das Halbzeug eingebrachten Orientierung wird dadurch beeinflusst.

Der anschließende Abkühlvorgang im Chill-Roll-Prozess wird durch die Temperaturführung und die Abzugsgeschwindigkeit des Extrudates bestimmt. Die Temperaturführung während des Abkühlens beeinflusst die Kristallisationsbedingungen und die dadurch im Halbzeug entstehenden Eigenspannungen [12]. Die Temperaturführung in der Chill-Roll-Anlage beeinflusst die Größe der sich ausbildenden kristallinen Überstrukturen. Diese haben einen großen Einfluss auf das spätere Aufheiz- und Deformationsverhalten des Halbzeuges. Eine geringe Kühlrate führt zu großen Überstrukturen bei hoher Kristallinität [31]. Eine schnelle Abkühlung begünstigt kleine Überstrukturen [9]. Die Temperaturführung und die Extrusionsgeschwindigkeit beeinflussen zudem die Entstehung von Orientierungen im Halbzeug. Eine unregelmäßige Rollengeschwindigkeit kann eine ungleichmäßige Wanddickenverteilung oder Wellen im Halbzeug verursachen [12].

Versuche mit PP haben gezeigt, dass der Chill-Roll-Prozess robust gegenüber kleineren Prozessschwankungen ist [57]. Die Prozesseinstellungen in der Chill-Roll-Anlage müssen

deutlich verändert werden, um resultierende Halbzeugeigenschaften zu beeinflussen. Die Geometrie der Breitschlitzdüse sowie die Materialführung zwischen Breitschlitzdüse und Chill-Roll zeigen ebenfalls einen Einfluss auf die Halbzeugeigenschaften.

2.1.3 Alterung von Halbzeugen

Die durch den verwendeten Rohstoff und den Extrusionsprozess erzeugten Halbzeugeigenschaften können sich zeitabhängig durch Alterungsprozesse verändern und dadurch die Thermoformbarkeit beeinflussen [52]. So kann es z.B. zu einer Nachkristallisation, dem Abbau von Eigenspannungen oder dem Verflüchtigen von Additiven und Beschichtungen kommen. UV-Strahlung kann zu einer Schädigung des Materials führen. Die Alterung von Halbzeugen ist zeit-, temperatur- und umgebungsabhängig und daher beeinflusst von den Lagerbedingungen des Halbzeuges [13].

2.2 Einfluss der Halbzeugeigenschaften auf die Thermoformeigenschaften

Die Thermoformeigenschaften eines Halbzeuges sind durch rheologische und morphologische Eigenschaften bestimmt (Abb. 8).

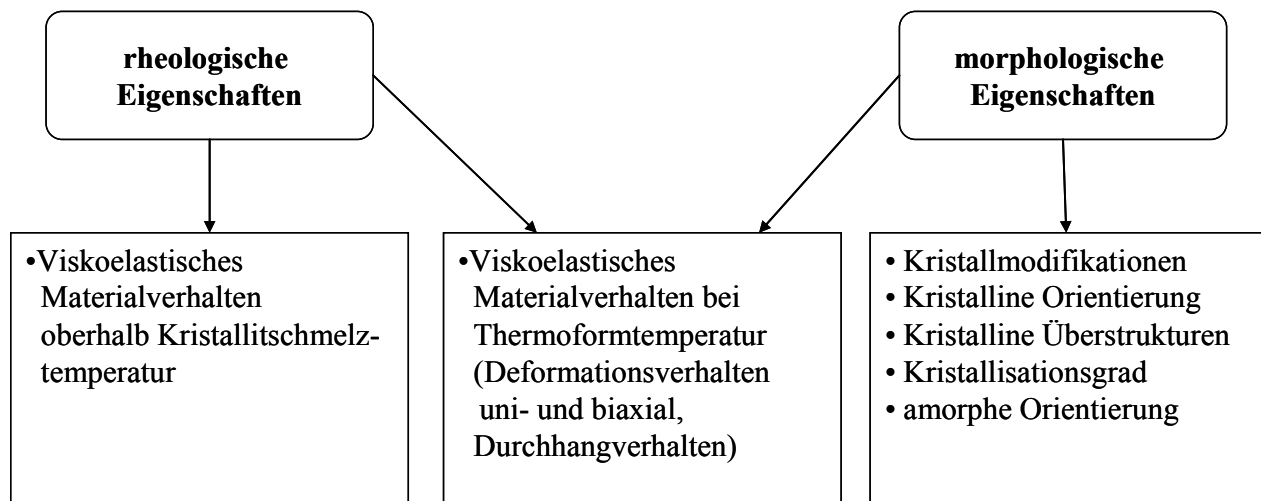


Abb. 8: Rheologische und morphologische Eigenschaften von Halbzeugen

Es gibt Halbzeugeigenschaften, die direkt rheologischen oder morphologischen Eigenschaften zuzuordnen sind, sowie Halbzeugeigenschaften, die von rheologischen und morphologischen Eigenschaften zugleich beeinflusst werden.

2.2.1 Viskoelastisches Materialverhalten

Das viskoelastische Materialverhalten in der Schmelze wird von der mittleren Molmasse M_w und der Verteilungsbreite Q bestimmt, welche auch die Thermoformeigenschaften eines Halbzeuges beeinflussen [9, 13, 22, 45, 53].

Die Thermoformeigenschaften eines Halbzeuges sind durch das viskoelastische Materialverhalten bei Thermoformtemperatur beeinflusst [37, 46, 50, 54, 59, 72]. Die Thermoformtemperatur von teilkristallinen Halbzeugen liegt zumeist knapp unterhalb der Schmelztemperatur. Neben der mittleren Molmasse M_w und der Verteilungsbreite Q wird das Materialverhalten auch von der Morphologie des Halbzeuges bestimmt. Die viskose Komponente ist für die plastische Deformation, wie Homogenität der Wanddickenverteilung und Abbildung der Werkzeuggeometrie, verantwortlich. Die elastische Komponente bestimmt den Widerstand gegen den Durchgang vor der Umformung. Die mittlere Molmasse M_w beschreibt die Balance zwischen Extrusionseigenschaften und Widerstand gegen den Durchgang. Eine hohe mittlere Molmasse M_w resultiert in einem guten Widerstand gegen Durchgang [53, 58]. Eine geringe Molmasse M_w führt zu besseren Extrusionseigenschaften [22]. Eine breite Molmassenverteilung Q mittelt diese beiden Eigenschaften aus [22] und sorgt für ein größeres Verarbeitungstemperaturfenster im Thermoformprozess [46]. Der Einfluss von M_w und Q auf die Materialeigenschaften kann nicht völlig getrennt voneinander betrachtet werden, sondern nur als Kombination beider Faktoren [73].

Eine Aussage über die mittlere Molmasse M_w kann indirekt über scherrheologische Untersuchungen oder die Bestimmung der Schmelze-Massefließrate MFR erfolgen. Eine Bestimmung der Verteilungsbreite Q ist mit Hilfe der Scherrheologie möglich. Eine direkte Bestimmung dieser Kenngrößen kann über eine Gel-Permeations-Chromatografie erfolgen.

2.2.2 Uni- und biaxiales Deformationsverhalten

Das Deformationsverhalten bei Thermoformtemperatur zählt zu den entscheidenden Kriterien zur Beurteilung der Thermoformung eines Halbzeuges. Das Deformationsverhalten eines Halbzeuges im Thermoformprozess wird durch die maximale Verstreckfähigkeit, die temperatur- und geschwindigkeitsabhängige Reaktionskraft, die beim Verstrecken hervorgerufen wird, sowie die Homogenität der Deformation bestimmt. Die Höhe der hervorgerufenen Reaktionskraft beim Verstrecken beeinflusst die Ausformschärfe des Produktes sowie die benötigte Druckdifferenz für die Deformation. Die Homogenität der Deformation legt die Wanddickenverteilung des Thermoformproduktes fest [59]. Die

Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit des Deformationsverhaltens ist entscheidend für die Prozessempfindlichkeit auf äußere Schwankungen. Bei großen Formflächen können lokale Temperaturdifferenzen entstehen [60], die bei einer hohen Temperaturempfindlichkeit eine inhomogene Deformation hervorrufen.

Zwei Deformationsfälle sind unterscheidbar. Der uniaxiale Deformationsfall und der biaxiale Fall:

Uniaxialer Deformationsfall:

Die Bedeutung des uniaxialen Deformationsverhaltens für die Thermoformeigenschaften wurde von zahlreichen Autoren [13, 23, 37, 54, 56, 58-61] untersucht. Die beim stempelunterstützten Negativ-Thermoformen auftretenden Belastungsfälle sind größtenteils uniaxialen Ursprungs [54]. Die Analyse von uniaxialen Kraft-Weg-Kurven bei Thermoformtemperaturen ist für eine Aussage über das Deformationsverhalten des Materials geeignet. Relevante Kenngrößen einer Spannungs-Dehnungskurve unter Thermoformbedingungen sind E-Modul, Streckspannung/-grenze und Steigung der Streckverfestigung [58].

Bei teilkristallinen Polymeren führt das Aufbringen einer äußeren Dehnung auf einen Probekörper zunächst zu einer viskoelastischen Dehnung der Molekülketten (Abb. 9). Bei Erreichen der maximalen Dehnung der Molekülketten (Streckgrenze) beginnt ein Abgleiten der Molekülketten, das Fließen beginnt. Die Streckgrenze ist die untere Grenze der Kraft, welche bei der Deformation im Thermoformprozess benötigt wird.

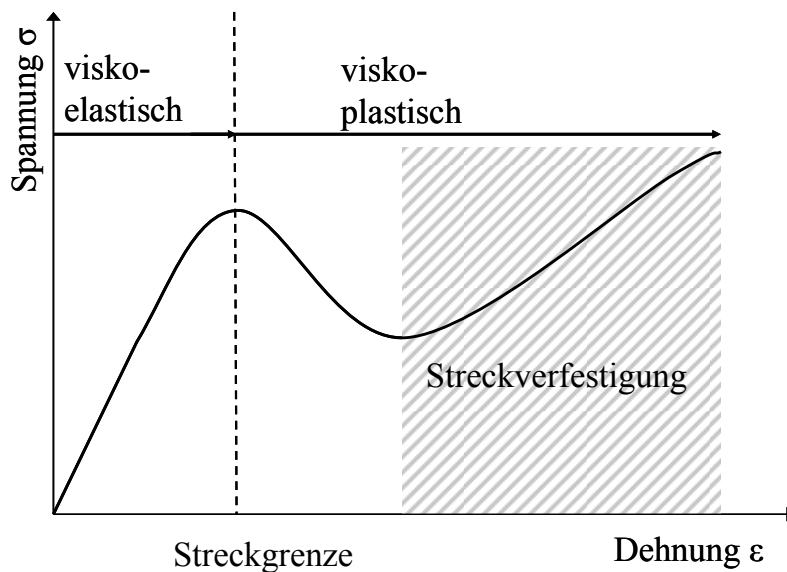


Abb. 9: Spannungs-Dehnungsdiagramm im uniaxialen Zugversuch

Die Lage der Streckgrenze und die Höhe der Streckverfestigung ist abhängig von der Belastungsgeschwindigkeit und der Temperatur [61].

Die Abbildung der Werkzeuggeometrie durch das erwärmte Halbzeug erfolgt im Bereich der plastischen Deformation [37, 54]. Ein flacher Kurvenverlauf ohne ausgebildete Streckgrenze wirkt sich positiv auf die Thermoformeignung aus [12, 54, 58, 59].

Ein Kurvenverlauf mit deutlich ausgebildeter Streckgrenze charakterisiert Fließvorgänge unter Bildung einer Einschnürung. Eine niedrige Streckdehnung bei der Streckgrenze wirkt sich positiv auf die Thermoformeigenschaften aus. Das Halbzeug erfährt hier einen größeren plastischen Anteil der Deformation bei der Verstreckung. Das Einfrieren von Spannungen im Produkt und die Gefahr eines Reißens des Halbzeuges werden vermieden [49]. Der Widerstand gegen eine plastische Deformation wird durch den Kurvenverlauf oberhalb der Streckgrenze bestimmt.

Thermoformprodukte mit sehr geringen Verstreckgraden können unter einer überwiegend elastischen Deformation hergestellt werden. Dies resultiert in hohen Eigenspannungen im Bauteil und führt bei erhöhter Bauteil-Gebrauchstemperatur zu Verzug durch Spannungsrelaxation [54]. Ein hoher Anteil plastischer Deformation an der Gesamtdeformation bedeutet zugleich einen geringen Anteil an elastischer Rückverformung bei größerer Ausformschärfe des Werkzeuges [59].

Uniaxiale Zugversuche bei Thermoformtemperaturen wurden von mehreren Autoren durchgeführt [23, 27, 28, 37, 56, 58]. Eine genaue Beschreibung eines möglichen Testablaufes wird von Malpass und White beschrieben [37]. Die Durchführung von Zugversuchen bei Thermoformtemperaturen ist mit Problemen verbunden. Die Einspannung des Prüfkörpers bei Thermoformtemperaturen ist schwer zu realisieren. Der Versuch ist dadurch wenig reproduzierbar [13]. Ein weiteres Problem ist in der Realisierung hoher Dehnraten von 0,1-10 1/s zu sehen, wie sie im Thermoformprozess auftreten [58].

Biaxialer Deformationsfall:

Verschiedene Autoren haben sich mit der biaxialen Verstreckung bei Thermoformbedingungen beschäftigt [12, 57, 61]. Erkenntnisse zur Streckverfestigung aus uniaxialen Zugversuchen sind auf den biaxialen Fall übertragbar [61].

Es gibt mehrere Verfahren zur Bestimmung des biaxialen Deformationsverhaltens [5, 12, 33, 74, 80, 83]. Diese unterscheiden sich hauptsächlich in der Art der Verstreckung. Es wird in äquibiaxiale und biaxiale Verstreckung unterschieden. Eine genaue Beschreibung der Verfahren wurde von Hegemann erstellt [33]. Throne [37] stellte fest, dass die Deformation

beim Thermoformen größtenteils uniaxialen Ursprungs ist und somit eine äquibiaxiale Verstreckung beim stempelunterstützten Thermoformen nur einen geringfügigen Anteil an der Gesamtdeformation hat [54]. Eine Betrachtung des äquibiaxialen Deformationsverhaltens ist daher für den Großteil der Thermoformanwendungen nicht relevant.

Mit dem TMC-Verfahren nach Hegemann [33] wurde eine instrumentierte biaxiale Verstreckeinrichtung zur Materialcharakterisierung für die Verwendung in der Thermoform-Prozesssimulation entwickelt. Nachteil des Versuchs ist die identische Temperatur von Halbzeug und Werkzeug [12]. Dies ist im realen Thermoformprozess nicht der Fall.

2.2.3 Durchhangverhalten

Der Durchhang (Abb. 10) von Halbzeugen entsteht als Folge des Kriechens beim Aufheizprozess. Er stellt besonders für Polypropylen mit einer geringen Schmelzfestigkeit ein Qualitätskriterium für die Verarbeitbarkeit im Thermoformprozess dar [59].

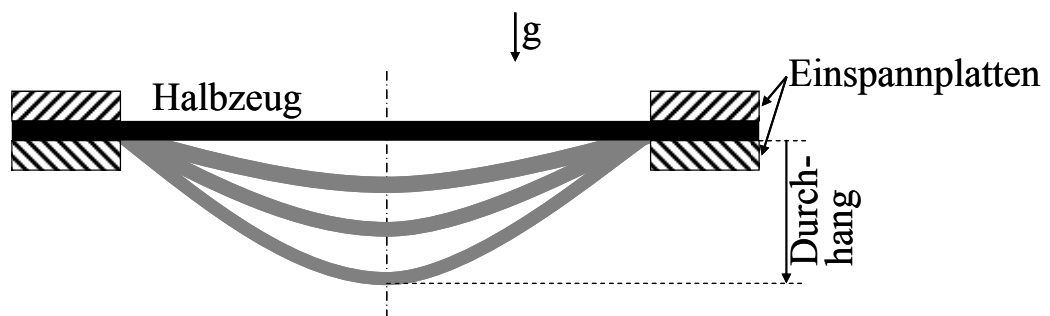


Abb. 10: Durchhang eines Halbzeuges

Der Durchhang des Halbzeuges kann prozesstechnisch zu Problemen in der Verarbeitung führen. Der Durchhang führt durch die Veränderung des Halbzeug-Heizstrahler-Abstandes zu einem ungleichmäßigen Aufheizen des Halbzeuges. Dies resultiert in einer ungleichmäßigen Wanddickenverteilung des Produktes [53]. Der Durchhang kann je nach Prozessführung auch positive Auswirkung zur Vordehnung des Materials haben [10]. Die Viskosität bei Thermoformtemperatur ist ein guter Indikator für die Verarbeitbarkeit eines Halbzeuges, da hierdurch Kriechvorgänge und damit der Durchhang beeinflusst werden [72]. Eine hohe Viskosität bewirkt einen geringen Durchhang [59].

Die Bestimmung des Durchhangverhaltens kann mit Versuchen erfolgen, die den Aufheizvorgang im Thermoformprozess nachstellen.

Der Durchhangversuch stellt kein genormtes Prüfverfahren dar. Er wurde von verschiedenen Autoren unter unterschiedlichen Rahmenbedingungen durchgeführt [2, 6, 10, 12, 46, 53, 59].

Der Versuch stellt ein heißes Kriechen dar. Gemessen wird jeweils der Fortschritt des Durchhanges. Der Durchhang ist maßgeblich von der Größe der eingespannten Fläche beeinflusst [10, 46]. Durchhangversuche mit kleinen Laborproben sind nicht direkt auf den Industriemaßstab übertragbar [12]. Das Verhalten für größere Einspanflächen kann vorhergesagt werden [10]. Der Versuch gibt keine Auskunft über das Umformverhalten des Halbzeuges [13], sondern lediglich über das Verhalten des erwärmten Halbzeuges vor der Formgebung. Das Durchhangverhalten eines Halbzeuges kann nach Throne [37] auch vereinfacht über den E-Modul und die Halbzeuggeometrie berechnet werden.

2.2.4 Morphologische Eigenschaften

Morphologische Eigenschaften eines Halbzeuges sind durch die Kristallmodifikationen, Kristallinität, kristalline Orientierung, kristalline Überstrukturen und die Orientierung amorpher Bereiche bestimmt.

Der Kristallisationsgrad des Halbzeuges hat einen Einfluss auf die Verarbeitbarkeit im Thermoformprozess [12, 13, 45, 50, 73]. Je höher die Kristallinität des erwärmten Halbzeuges bei der Umformung ist, desto höher ist die Streckspannung und desto inhomogener ist die Deformation [73]. Eine geringe Kristallinität bei der Umformung begünstigt somit eine homogene Deformation ohne Einschnürung.

Eine Reduzierung der mittleren Molmasse M_w bewirkt einen Anstieg der Kristallinität des Halbzeuges [53]. Die mittlere Molmasse M_w bestimmt die Extrusionseigenschaften eines Rohstoffes und die Höhe der in das Halbzeug eingebrachten Orientierungen.

Die Größe der bei der Kristallisation entstehenden Sphärolithe hat einen Einfluss auf die Verarbeitbarkeit von Halbzeugen. Eine homogene, kleinsphärolithische Struktur führt zu einer gleichmäßigen Aufheizung des Halbzeuges, was eine homogene Deformation ohne Einschnürung begünstigt [52].

Die morphologischen Eigenschaften beeinflussen das Dimensionsänderungsverhalten eines Halbzeuges und somit die Thermoformeignung [59, 60]. Beim Aufheizvorgang ist ein Schrumpfen der Folie in Extrusionsrichtung zu beobachten, während senkrecht dazu eine thermische Expansion stattfindet [9]. Die extrusionsbedingt eingefrorenen Spannungen und Orientierungen im Halbzeug stellen sich bei entsprechender Erwärmung zurück [31]. Dies führt zu einer Wellenbildung des Halbzeuges während des Aufheizprozesses, was bei der Verwendung einer Strahlungsheizung zu einer inhomogenen Aufheizung des Halbzeuges und zu einer ungleichmäßigen Deformation während des Verstreckvorganges führt [9]. Neben

dem Dimensionsänderungsverhalten des Halbzeuges wirkt sich auch das Dimensionsänderungsverhalten des Formteils auf die Thermoformeignung eines Halbzeuges aus [60]. Zum einen führt das Schwindungsverhalten beim Entformungsprozess zu einer Erhöhung der Entformungskräfte, zum anderen führen eingefrorene Spannungen und Orientierungen zu Verzug und damit zu einer unzureichenden Bauteilfunktionalität [85].

Verschiedene Verfahren zur Bestimmung des Schrumpfverhaltens von Halbzeugen bei Thermoformprozesstemperaturen sind bekannt [6, 31, 51, 85]. Die angewandten Verfahren unterscheiden sich in den verwendeten Probengeometrien und dem verwendeten Temperiermedium. Der Versuch kann im Warmluftofen [6, 21, 85] oder im temperierten Silikonölbad [31, 51] durchgeführt werden. Als Probekörper wird aus dem Halbzeug eine Scheibe [6] oder Platte [31, 51, 85] unterschiedlicher Dimension entnommen. Die Messung der Dimensionsänderung nach der Warmlagerung erfolgt anhand der Auswertung der Änderung der Kantenlängen, des Durchmessers oder der prozentualen Flächenänderung [85].

Der Kristallisationsgrad eines Halbzeuges kann mit Hilfe der DSC-Methode bestimmt werden. Kristalline Überstrukturen sind mit lichtmikroskopischen und transelektronenmikroskopischen Untersuchungen nachweisbar. Kristallmodifikationen können mit Röntgen-Beugungsversuchen bestimmt werden.

2.3 Lösungsweg

Um eine Eigenschafts- und Qualitätsbeurteilung von PP-Halbzeugen zu erarbeiten, wurde die gesamte Prozesskette, von der Halbzeugherstellung über das Umformen der Halbzeuge, bis zur Bestimmung der Halbzeugeigenschaften betrachtet (Abb. 11).

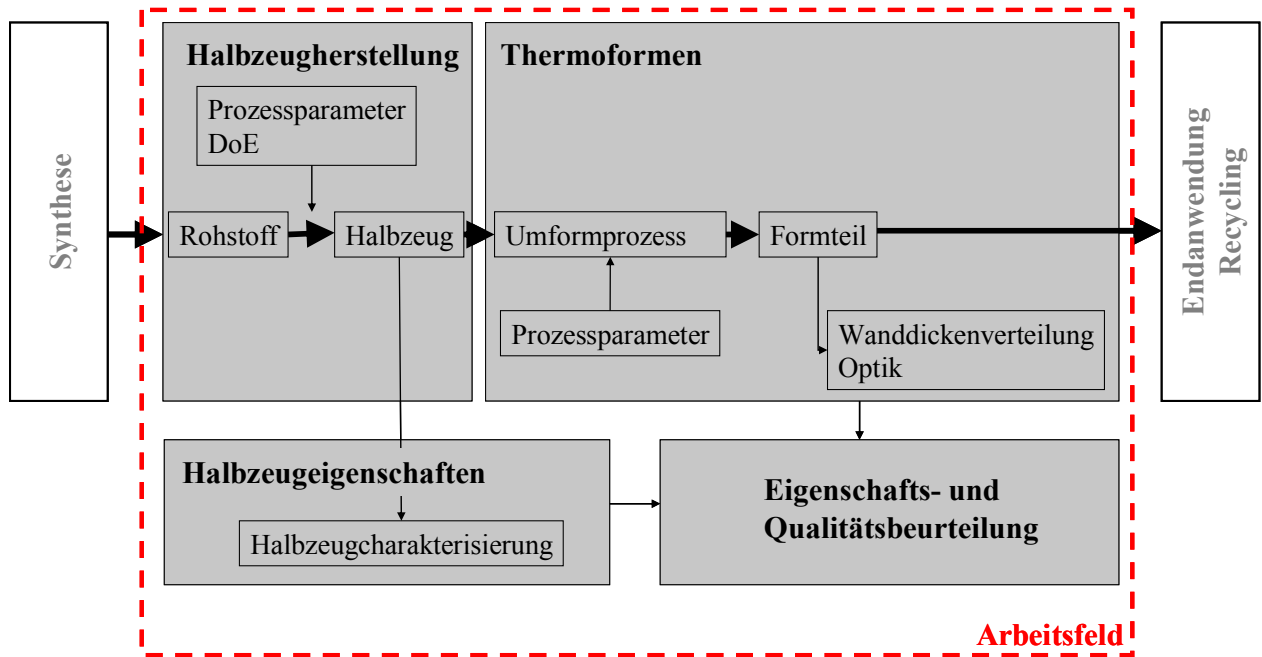


Abb. 11: Vorgehensweise bei der Problemlösung und Systemgrenze der Untersuchungen

Die Halbzeugherstellung im Extrusionsverfahren unter Variation der Prozessparameter erfolgte mit Hilfe statistischer Methoden mit einem Design of Experiments (DoE). Aus den extrudierten Halbzeugen wurden im Thermoformverfahren Formteile hergestellt. Diese wurden anhand der resultierenden Wanddickenverteilung und Optik beurteilt. Aus diesen Ergebnissen wurde ein Bewertungsverfahren zur Bestimmung der Thermoformbarkeit definiert. Die Thermoformeignung konnte somit mit den Extrusionsbedingungen korreliert werden.

Eine Bestimmung der Halbzeugeigenschaften ermöglichte es, Halbzeugeigenschaften und Extrusionsbedingungen zu korrelieren. Auf diesem Weg konnten die für die Thermoformeigenschaften relevanten Halbzeugeigenschaften identifiziert werden. Anhand der thermoformrelevanten Halbzeugeigenschaften wurde ein geeignetes Prüfverfahren für die Qualitätsbeurteilung von PP-Halbzeugen bestimmt.

Es sind zahlreiche Verfahrensvarianten für den Aufheizprozess, die Formänderung und den Entformvorgang im Thermoformprozess bekannt. In dieser Arbeit wurde nur auf das weit verbreitete Negativ-Tiefziehen mit einem Vorstreckstempel eingegangen. Der Aufheizprozess erfolgte mit Hilfe von Infrarotstrahlern.

2.4 Abgrenzung zum Stand der Technik

In der Vergangenheit wurden bereits Forschungsprojekte zur Entwicklung einer Prüfmethode für die Eigenschafts- und Qualitätsbeurteilung von Thermoformhalbzeugen durchgeführt [6, 13, 69]. Diese Entwicklungen beruhen auf der Nachbildung des Thermoformprozesses in Form von einer Miniaturanlage mit variabler Werkzeuggeometrie, der Aufzeichnung von Prozessdaten und der nachfolgenden Analyse der erzeugten Wanddickenverteilung der Thermoformprodukte. Wie der Thermoformprozess selbst wurden diese Prüfverfahren als thermisch offene Prozesse ausgeführt. Die Aufheizung des Halbzeuges erfolgte durch IR-Strahlung oder Kontaktheizung, was eine Reproduzierbarkeit der Versuche bei sich ändernden Umgebungsbedingungen erschwert. Es wurde der Unterschied in der Thermoformeignung unterschiedlicher Halbzeugmaterialien untersucht, die Eignung zur Detektierung von Qualitätsschwankungen in Halbzeugchargen und deren Auswirkungen auf das Thermoformverhalten wurden nicht gezeigt. Die Entwicklung der TMC-Apparatur von Hegemann hatte die Generierung von Kennwerten für die Prozesssimulation zum Ziel [33]. Die Prüfapparatur konnte bei ersten Versuchen nicht zur Detektierung vermuteter Qualitätsunterschiede bei Halbzeugen eingesetzt werden.

Diese Arbeit erbringt eine ganzheitliche Betrachtung der Prozesskette, von der Halbzeugherstellung, über die Charakterisierung der Halbzeuge, bis zum abschließenden Thermoformprodukt. Eine Beurteilung der Aussagekraft einzelner Prüfverfahren hinsichtlich der Detektierbarkeit von Unterschieden in der Thermoformbarkeit von Halbzeugen aus dem gleichen Werkstoff, aber bei unterschiedlichen Extrusionsbedingungen hergestellt, ist somit möglich. Die ganzheitliche Betrachtung ermöglicht auch die Identifikation von Ursachen für Veränderungen in der Halbzeugqualität.

3 Material und Halbzeugherstellung

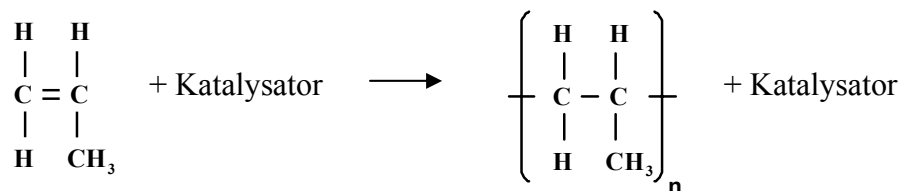
Als Versuchsmaterial wurde Polypropylen (PP) ausgewählt. PP bietet gegenüber häufig verwendeten Verpackungsmaterialien, wie Polystyrol, Vorteile in der Produktanwendung. PP wird nicht zuletzt wegen seines günstigen Rohstoffpreises zunehmend im Thermoformverfahren eingesetzt.

3.1 Struktur von Polypropylen

Die Struktur von Polypropylen wird charakterisiert durch den chemischen Aufbau (Konstitution), die räumliche Anordnung des Makromoleküls (Konfiguration) sowie Kristallstrukturen und kristalline Überstrukturen.

3.1.1 Konstitution

Die Herstellung von Polypropylen erfolgt zumeist über eine Suspensionspolymerisation nach dem Ziegler-Natta-Verfahren [25]. Die Molmasse sowie deren Verteilung kann über die Polymerisationsbedingungen beeinflusst werden.



3.1.2 Konfiguration

Die Konfiguration beschreibt die räumliche Anordnung der Seitengruppe (R) des Makromoleküls. Bei PP ist das die Anordnung der CH₃-Gruppe. PP weist unterschiedliche Stereoregularitäten auf (Abb. 12). Die Anordnung der Seitengruppen kann

- a) statistisch regellos (ataktisch),
- b) regelmäßig einseitig angeordnet (isotaktisch) oder
- c) regelmäßig wechselseitig angeordnet (syndiotaktisch) sein.

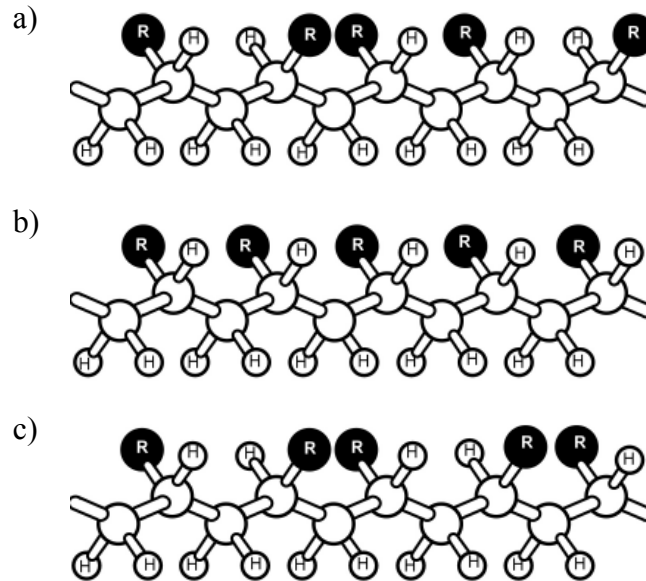


Abb. 12: Konfiguration [26]

3.1.3 Kristalline Strukturen Einkristall

In der Schmelze liegt PP in einer Knäuel-Struktur ohne jede Art von Fernordnung vor [25]. Bilden sich aus der Knäuel-Struktur Ordnungszustände aus, entstehen kristalline Strukturen [34]. Kristalline Strukturen entstehen, wenn die Makromoleküle

1. einen gleichmäßigen chemischen Aufbau ,
2. eine regelmäßige Anordnung der Seitengruppe aufweisen,
3. Zeit zum Ordnen beim Abkühlen haben,
4. in der Schmelze stark geschert wurden und
5. ordnende Flächen als Keimbildner angeboten werden.

Das Kristallisationsverhalten ist zudem sehr stark abhängig von der Molmasse und der Molmassenverteilung [29]. Der erreichbare Kristallisationsgrad wird durch die Regelmäßigkeit des Molekülaufbaus, die Schmelzebelastung sowie durch die thermischen Kristallisationsbedingungen beeinflusst [7]. PP erreicht üblicherweise Kristallisationsgrade von 50-70 % [26].

Nachfolgend wird auf Grund des hohen Marktanteiles nur isotaktisches Polypropylen (i-PP) betrachtet.

3.1.3.1 Kristallmodifikationen von i-PP

Die Kristallstruktur besteht aus einer Anzahl von parallel angeordneten helikalen Molekülketten (Abb. 13). Diese vereinen sich zu einer Elementarzelle bzw. Einheitszelle (Abb. 14). Diese Elementarzellen können sich in räumlicher Anordnung und Drehsinn der Helices unterschiedlich ausbilden und werden in ihrer Kristallmodifikation unterschieden.

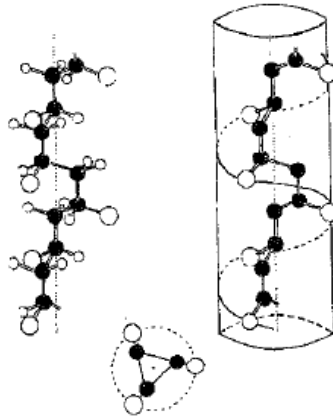
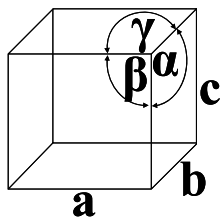


Abb. 13: Helikale Anordnung von i-PP [34]

Isotaktisches PP kann sich in der monoklinen α -, der pseudohexagonalen β - und der orthorhombischen γ -Form [3, 26, 29, 34, 41, 77, 84] sowie der zwischenkristallinen smektischen Form δ [36, 76, 79] ausbilden.



monoklin	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 120^\circ$
orthorhombisch	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$

Abb. 14: Einheitszellen von i-PP

Die Entstehung unterschiedlicher Kristallmodifikationen ist abhängig von der Schmelztemperatur [79], der Abkühlrate, der Größe und der Art der Schmelzebelastung sowie dem Druckniveau, das beim Kristallisieren herrscht [7]. Die in der Literatur aufgeführten Bedingungen, die das gezielte Entstehen einer Modifikation begünstigen, sind nachfolgend beschrieben.

α -Modifikation

(Einheitszelle: $a=0,665$ nm, $b=2,096$ nm, $c=0,650$ nm, $\beta=99,33^\circ$, Dichte 938 kg/m³ [8])

Die Temperaturführung während des Abkühlens aus der Schmelze ist ein bedeutender Einflussfaktor für die sich ausbildenden Kristallmodifikationen. Die monokline α -Modifikation ist die sich am häufigsten ausbildende Modifikation von i-PP. Neben der Temperaturführung hat auch die Kristallisationsgeschwindigkeit einen großen Einfluss auf die sich ausbildende Kristallmodifikation. Eine erhöhte uniaxiale Belastung der Schmelze durch eine hohe Schmelzeorientierung führt zu einer erhöhten Kristallisationsgeschwindigkeit der α -Phase [7]. Bei einer geringen Kühlrate, verbunden mit einer hohen Schmelzeorientierung, werden bevorzugt α -Modifikationen erzeugt [7].

β -Modifikation

(Einheitszelle: $a=1,103$ nm, $b=1,103$ nm, $c=0,649$ nm, $\gamma=120^\circ$, Dichte 936 kg/m³ [8])

Die Entstehung der pseudohexagonalen β -Modifikationen kann durch die Zugabe von Nukleierungsmittel gefördert werden [3, 41, 76]. Sie kann auch über die Temperaturführung und die Art der Schmelzebelastung erzeugt werden [3, 7, 41, 76, 79]. Eine Scherbeanspruchung der Schmelze begünstigt die Bildung von β -Modifikationen [41, 76]. Eine uniaxiale Schmelzebelastung unterdrückt die Bildung von β -Modifikationen [7].

γ -Modifikation

(Einheitszelle: $a=0,851$ nm, $b=0,995$ nm, $c=4,168$ nm, Dichte 936 kg/m³ [8])

Die orthorhombische γ -Modifikation kann bei Verwendung eines niedermolekularen i-PP gebildet werden. Sind Kettendefekte oder chemische Heterogenitäten durch Ataktizität vorhanden oder liegt eine geringe Kettenfaltung vor, kann dies ebenfalls zur γ -Modifikation führen. Bei einer Kristallisation unter erhöhtem Druck, einer Copolymerisation mit Ethylen und bei einer geringen Kühlrate während der Kristallisation kann die Bildung von γ -Modifikationen beobachtet werden [3, 77].

3.1.3.2 Einfluss der Kristallmodifikationen auf die Eigenschaften von i-PP

Die Eigenschaften eines Halbzeuges werden durch die auftretenden Kristallmodifikationen beeinflusst. Das Deformationsverhalten der α - und der β -Modifikation unterscheidet sich stark voneinander [36, 84]. Während eine Einschnürung bevorzugt bei der α -Modifikation auftritt [36], hat die β -Modifikation eine geringere Streckspannung und einen geringeren E-Modul

bei einer höheren Streckverfestigung und höherer Bruchdehnung als die α -Modifikation [36]. Das unterschiedliche Deformationsverhalten kann über die trigonale Anordnung der Ketten in der β -Modifikation erklärt werden. Dies führt zu drei äquivalenten Gleitebenen, welche ein leichtes Abgleiten orientierter Kristalle und eine gleichmäßigere Deformation bei geringerer Streckspannung ermöglichen [36]. Die β -Modifikation ist duktiler mit einer höheren Schlagzähigkeit als die α -Modifikation [76]. Die β -Modifikation weist eine höhere Fehlordnung als die α -Modifikation auf [34], was zu einer Erniedrigung des E-Moduls führt [84].

Die α -Modifikation kann sogenannte cross-hatch-Strukturen ausbilden. Eine cross-hatch-Struktur entsteht durch ein tangenciales Anwachsen von Lamellen an die radial vom Sphärolitzentrum ausgehenden Lamellen [48]. Tangentiallamellen erhöhen den Widerstand gegen das Abgleiten von Lamellen, wodurch es zu einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften kommt [36]. Generell bilden sich bei erhöhter Isotaktizität und erhöhter Kristallisationstemperatur weniger cross-hatch-Strukturen [29]. In der β -Phase lagern sich die Lamellen lokal parallel an [36].

Das Halbzeug befindet sich bei der Umformung in einem teilaufgeschmolzenem Zustand. Die Erkenntnisse zum Einfluss der cross-hatch-Struktur auf die Eigenschaften von i-PP sind somit auf Thermoformbedingungen übertragbar.

3.1.4 Kristalline Überstrukturen

Die Eigenschaften von Kunststoffen sind stark vom Gesamtverhalten, der Größe und dem Anteil der Überstrukturen bestimmt [26]. Die unterschiedlichen Kristallformen bei PP sind in größeren teilkristallinen Strukturen, den Sphärolithen, angeordnet [41]. Von einem Kristallblock ausgehend entstehen durch eine Rückfaltung der Molekülketten die sogenannten Lamellenkristalle [34]. Die Lamellenkristalle sind durch amorphe Bereiche voneinander getrennt. Amorphe Bereiche entstehen aufgrund struktureller Unregelmäßigkeiten, wie z.B. Kettenenden oder ataktische Segmente. Diese verhindern eine regelmäßige Anordnung der Molekülketten [34].

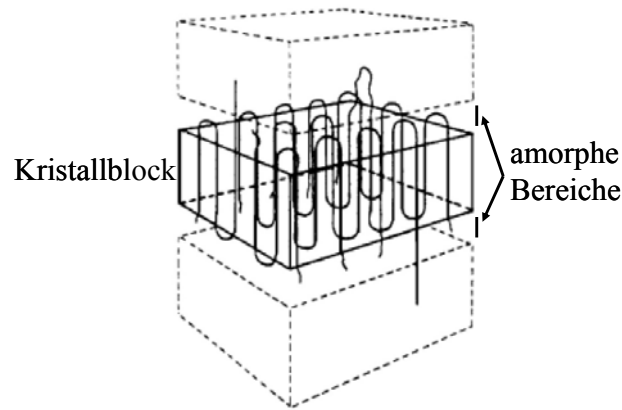


Abb. 15: Lamellenkristalle [26]

Aus den Lamellenkristallen bilden sich bei der Kristallisation anfänglich kugelförmige Sphärolithe, welche am Ende der Hauptkristallisation zu Polygonen zusammenwachsen (siehe Abb. 16).

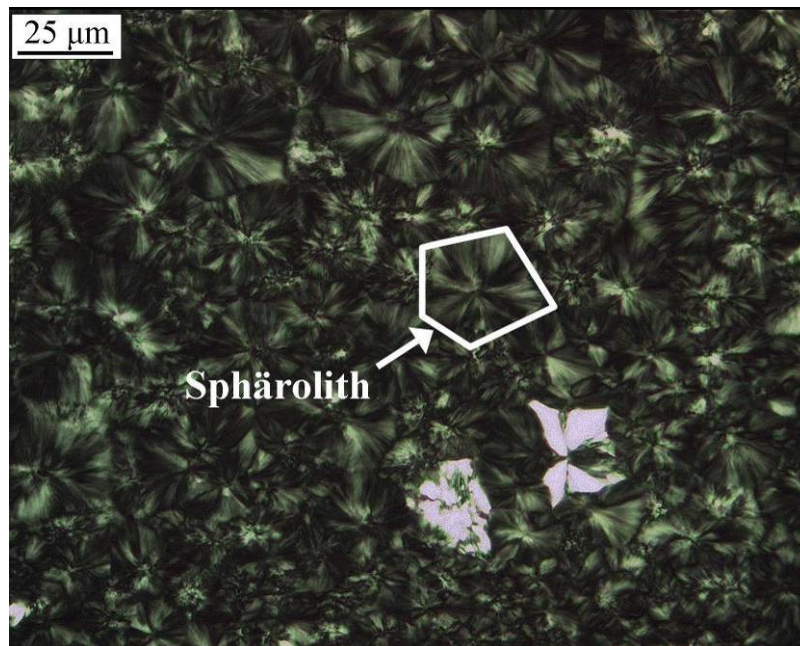


Abb. 16: Sphärolithische Überstruktur von i-PP im Lichtmikroskop

Es kann sich auch eine sogenannte Transkristallisation ausbilden, bei der die Kristallisationskeime überwiegend an der Oberfläche liegen [84]. Die Größe der entstehenden Sphärolithe ist abhängig von der Temperaturführung bei der Kristallisation. Eine hohe Abkühlrate führt zu einem feinsphärolithischen Gefüge. Bei einer geringen Kühlrate, z.B. auf Grund hoher Schmelzetemperatur oder hoher Kühlwalzentemperatur, bilden sich große Sphärolithe [84].

3.2 Ausgangsmaterial isotaktisches Polypropylen (iPP)

Als Ausgangsmaterial für die Folienextrusion wurden die isotaktischen homopolymeren Polypropylene HB205TF (Tabelle 1) und HC205TF (Tabelle 2) der Firma Borealis verwendet. HB205TF ist ein nicht nukleiertes Polypropylen. HC205TF ist ein reaktornukleiertes, bimodales Polypropylen. Beide Werkstoffe sind speziell für Anwendungen im Thermoformprozess konzipiert und zeichnen sich durch einen hohen isotaktischen Index aus.

Tabelle 1: Kennwerte HB205TF

HB205TF	
Dichte, ISO 1183	905 kg/m ³ [65]
Glasübergangstemperatur 2. Lauf T_{mg} , ISO 11357-2 [38]	-9 °C
Schmelzflussrate (230°C/2,16kg), ISO 1133	1 g/10 min [65]
Schmelztemperatur T_{pm} (DSC, 2. Lauf), DIN EN ISO 11357-1 [20]	166 °C
Kristallisationspeaktemperatur T_{pc} , DIN EN ISO 11357-1 [20]	112 °C
Isotaktizität	97,5 % [55]
Massenmittel der Molmasse M_w	570000 g/mol [32]
Zahlenmittel der Molmasse M_n	144000 g/mol [32]
Verteilungsbreite $Q = M_w / M_n$	3,9 [32]

Tabelle 2: Kennwerte HC205TF

HC205TF	
Dichte, ISO 1183,	905 kg/m ³ [66]
Glasübergangstemperatur 2. Lauf T_{mg} , ISO 11357-2 [38]	-10 °C
Schmelzflussrate (230°C/2,16kg), ISO 1133	4 g/10 min [66]
Schmelztemperatur T_{pm} (DSC, 2. Lauf), DIN EN ISO 11357-1 [20]	163 °C
Kristallisationspeaktemperatur T_{pc} , DIN EN ISO 11357-1 [20]	126 °C
Isotaktizität	98,5 % [55]
Massenmittel der Molmasse M_w	475000 g/mol [32]
Zahlenmittel der Molmasse M_n	86000 g/mol [32]
Verteilungsbreite $Q = M_w / M_n$	5,5 [32]

Eine polymere Verunreinigung in Halbzeugen kann durch eine Verunreinigung des Rohstoffes oder im Extrusionsprozess entstehen. Häufig werden Polyethylen (PE) und PP auf den gleichen Extrusionsanlagen verarbeitet. Der Großteil der polymeren Verunreinigungen bei PP-Halbzeugen wird somit durch PE verursacht.

Zur Untersuchung des Einflusses einer PE-Verunreinigung auf die Thermoformeigenschaften wurde HB205TF-Granulat mit 5 Masse-% PE-Granulat (Lupolen 1800 S, Tabelle 3) zur Herstellung einer Halbzeugcharge versetzt.

Tabelle 3: Kennwerte Lupolen 1800 S

Lupolen 1800 S	
Dichte ISO 1183	917 kg/m ³ [67]
Schmelzflussrate (190°C/2,16kg) ISO 1133	20 g/10 min [67]
Schmelztemperatur T_{pm} (DSC, 2. Lauf), DIN EN ISO 11357-1 [20]	105 °C
Kristallisationspeaktemperatur T_{pc} , DIN EN ISO 11357-1 [20]	88 °C

3.3 Statistische Versuchsplanung

Zur Reduzierung des Versuchsaufwandes bei der Herstellung von Halbzeugen wurden statistische Methoden angewandt. Der Einfluss von mehreren Eingangsgrößen (Extrusionsparameter) auf die Zielgrößen (Halbzeugeigenschaften, Thermoformbarkeit) wird über einen mathematischen Zusammenhang beschrieben. Die statistische Versuchsplanung wurde mit der Software Modde 8.0 der Firma Umetrics AB durchgeführt. Da eine Wechselwirkung der Versuchsfaktoren nicht ausgeschlossen werden konnte, wurde ein vollständiger Versuchsplan erstellt. Dieser berücksichtigt alle möglichen Faktorkombinationen. Mit dem vollständigen Versuchsplan sind die signifikanten Eingangsgrößen auf die Zielgrößen zu identifizieren. Wechselwirkungen zwischen einzelnen Eingangsgrößen können aufgezeigt werden.

Ein lineares Modell mit je zwei Stützstellen und einer Mittenpunktseinstellung über alle Eingangsgrößen wurde erstellt (Abb. 17).

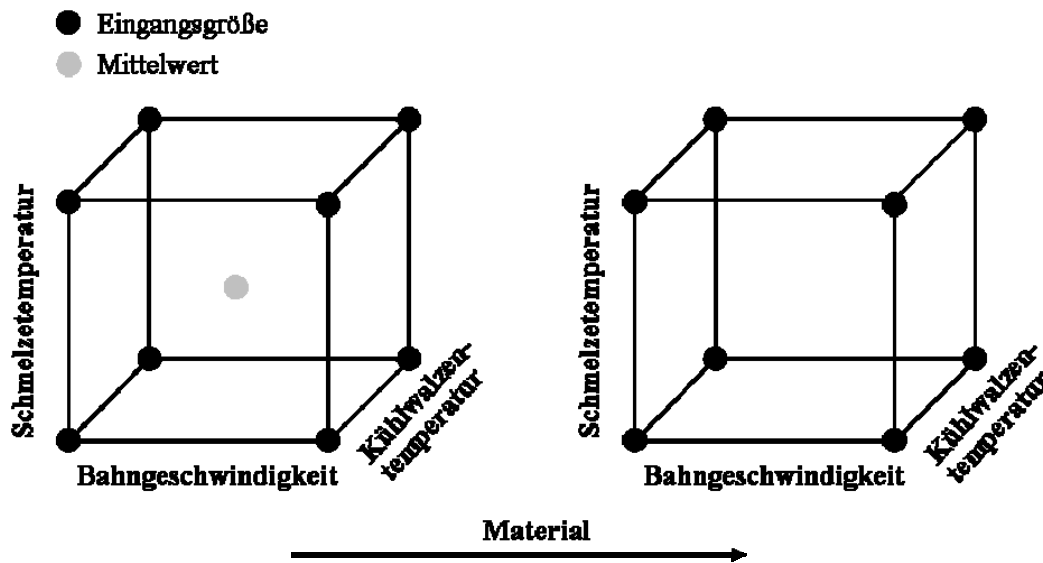


Abb. 17: Graphische Darstellung des Versuchsraums

Die Mittenpunktseinstellung beschreibt alle Eingangsgrößen bei dem Mittelwert ihrer im DoE festgelegten Maximal- und Minimal-Werte.

Folgende Versuchsfaktoren wurden durch Vorversuche für den Versuchsplan festgelegt:

- Rohstoff: HB205TF, HC205TF
- Schmelztemperatur (235→275 °C)
- Chill-Roll- und Abkühlwalzentemperatur (40→110 °C)
- Bahngeschwindigkeit (3→15 mm/s)

Mit den im Versuchsplan festgelegten Prozessparametern wurden anschließend im Extrusionsverfahren Halbzeuge hergestellt.

Der dritte Rohstoff zur Simulation einer PE-Verunreinigung (HB205TF mit 5 Masse-% Lupolen 1800 S) wurde bei der Mittenpunktseinstellung verarbeitet.

3.4 Regressionsanalyse

Die Regressionsanalyse beschreibt ein mathematisches Modell für den Zusammenhang zwischen Eingangsgröße (x) und Zielgröße (y) [43]. Als linearer Regressionsansatz wird die multiple lineare Regression (1) angewendet. Die multiple Regression mit Wechselwirkung (2) berücksichtigt neben dem linearen Einfluss der Eingangsgröße auch Mischterme.

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 \quad (1)$$

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (2)$$

Die Bestimmung der Regressionsfunktionen erfolgt nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate.

Für die Regressionsmodelle ergeben sich unterschiedliche Antwortebenen für die Zielgröße y [1]. In Abb. 18 ist die Antwortebene der multiplen linearen Regression nach Gleichung (1) dargestellt.

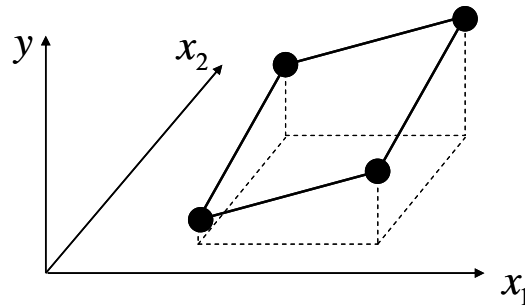


Abb. 18: Antwortebene der multiplen linearen Regression

Die Güte der Regression ist über das Bestimmtheitsmaß R^2 und die Irrtumswahrscheinlichkeit p definiert. R^2 ist der Anteil der Streuung, die durch das Modell erklärt werden kann (3).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (3)$$

y_i ... Messwert

\hat{y}_i ... Wert der Regressionsfunktion

\bar{y} ... gemessener Gesamtmittelwert

Die Irrtumswahrscheinlichkeit p beschreibt das Eintreten einer falschen Aussage eines Regressionskoeffizienten in der Regressionsfunktion. Ein Regressionskoeffizient ist signifikant, wenn bei einer Normalverteilung die Irrtumswahrscheinlichkeit kleiner als 5 % ist.

Effekte einer Eingangsgröße oder deren Wechselwirkungen auf die Zielgröße werden in wahre und zufällige unterschieden. Effekte, die lediglich ein Rauschen darstellen, erscheinen im Effekt-Eintrittswahrscheinlichkeitsdiagramm nahe 0 und liegen näherungsweise auf einer Geraden (Abb. 19). Effekte, die eine deutliche Abweichung von der Geraden aufweisen und nicht mehr der Zufallsstreuung zuzuordnen sind, sind wahre Effekte [44, 70].

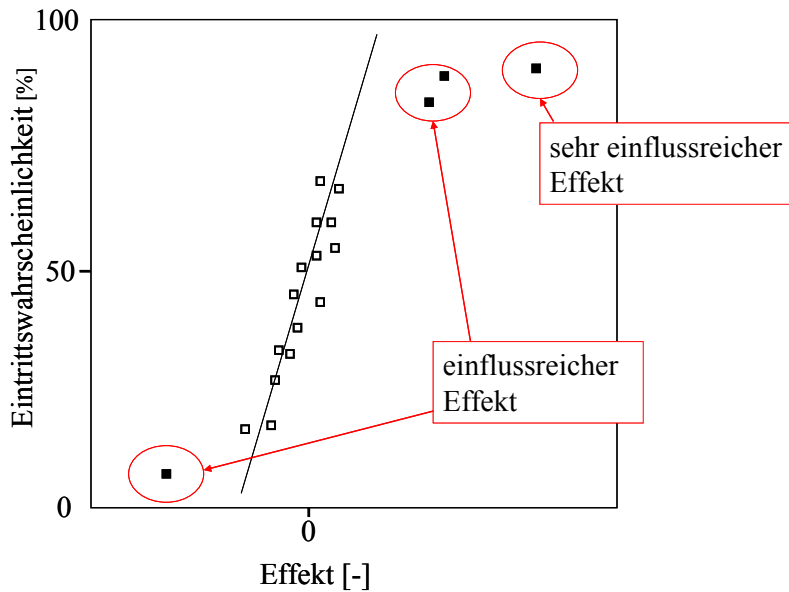


Abb. 19: Darstellung der Effekt-Eintrittswahrscheinlichkeit

Bei einem unzureichenden Bestimmtheitsmaß R^2 und Irrtumswahrscheinlichkeit p einer Regressionsfunktion können Zusammenhänge stattdessen über eine Haupteffektdarstellung identifiziert werden. Hierfür werden Mittelwerte der Ausgangsgröße über der Eingangsgröße dargestellt. Die Darstellung der Verteilung, bei welcher Eingangsgröße welche Ausgangsgröße im Mittel am häufigsten vorliegt, ermöglicht nur die Einzelbetrachtung einer Eingangsgröße. Die Haupteffektdarstellung erfolgte mit der Software Minitab® [63].

3.5 Halbzeugherstellung

Die Herstellung der Flachfolien erfolgte auf einem Einschneckenextruder der Firma Collin mit dem Extruder-Control-System ECS-30 und angeschlossener Breitschlitzdüse (Abb. 20). Der Extruder mit einem Durchmesser von $D=30$ mm wurde mit einer Schnecke mit Förderelementen von der Gesamtlänge $25D$ bestückt. Der Extruder wurde mit einer gekühlten Einzugszone sowie vier getrennt regelbaren Heizzonen betrieben.

Das Breitschlitzdüsenwerkzeug mit einer Spaltbreite von 250 mm verfügt über einen verstellbaren Spalt im Bereich von 0,3-1,5 mm mit zwei Heizzonen sowie einem beheizbaren Flansch. Die Messung von Schmelztemperatur und Schmelzedruck erfolgte am Extruderaustritt vor der Breitschlitzdüse. Das Extruder-Control-System ermöglicht eine Druckregelung der Schneckendrehzahl. Dies gewährleistet einen konstanten Durchsatz in der Folienherstellung.



Abb. 20: Extruder mit nachgelagerter Chill-Roll-Anlage

An das Breitschlitzdüsenwerkzeug schließt sich eine Chill-Roll-Anlage von Collin, Typ 136/350, an. Die Chill-Roll hat einen Durchmesser von 144 mm, der Durchmesser der Kühl- und Glättwalze beträgt 72 mm, bei einer Breite von 350 mm. Alle Oberflächen sind hartverchromt mit einer Rauhtiefe $R_t=0,3-0,5 \mu\text{m}$. Die maximale Anpresskraft der Glättwalze beträgt 6000 N.

Die Temperierung von Chill-Roll, Glättwalze sowie Kühlwalze erfolgt getrennt voneinander mit temperaturgeregelten Ölkreisläufen. Die Walzen sind für eine gleichmäßige Temperaturverteilung doppelwandig ausgelegt. Die Folienherstellung erfolgte mit einem Schmelzpolster zwischen Glättwalze und Chill-Roll.

Die Folie wird im Anschluss an die Kühlwalze über eine Rollenbahn zur weiteren Abkühlung und anschließend zur Aufrolleinrichtung geführt.

Für die Erhöhung der Güte der Regressionsmodelle wurden die tatsächlichen Prozessgrößen während der Halbzeugextrusion anstatt der Sollwertvorgaben verwendet. Hierfür erfolgte eine Messung von Schmelztemperatur, Schmelzedruck, Chill-Roll-Temperatur, Glätt- und Kühlwalzentemperatur und der Bahngeschwindigkeit. Die Messwerte sind in Tabelle 4 dargestellt. Der Versuchsraum zu der in Abschnitt 3.3 dargestellten statistischen Versuchsplanung ändert sich hierdurch nur geringfügig.

Tabelle 4: Prozessparameter der Folienextrusion

Experiment		Parameter									
		N01	N02	N03	N04	N05	N06	N07	N08	N09	N10
Schmelztemperatur	[°C]	236	275	235	276	235	275	235	275	233	275
Schmelzdruck	[bar]	30	12	70	40	30	28	79	50	20	13
Chill-Roll-Temperatur	[°C]	43	44	46	46	108	108	109	110	58	58
Glättwalzen- und Kühlwalzen-Temperatur	[°C]	40	40	40	40	90	90	90	90	60	60
Bahngeschwindigkeit	[mm/s]	3,4	4,5	11,6	11,0	4,4	4,9	11,3	12,1	4,6	5,8
Material		1	1	1	1	1	1	1	1	2	2
Erzeugte Halbzeugdicke	[mm]	1,29	1,13	1,09	1,04	1,03	0,97	1,07	1,04	1,24	0,98
Material 1=HB205TF; Material 2=HC205TF											
		N11	N12	N13	N14	N15	N16	N17	N18		
Schmelztemperatur	[°C]	235	275	234	275	235	275	250	249		
Schmelzdruck	[bar]	37	29	18	13	36	27	45	47		
Chill-Roll-Temperatur	[°C]	58	61	108	108	110	110	76	76		
Glättwalzen- und Kühlwalzen-Temperatur	[°C]	60	60	90	90	90	90	75	75		
Bahngeschwindigkeit	[mm/s]	13,5	14,6	5,1	6,0	13,5	13,5	7,7	8,5		
Material		2	2	2	2	2	2	1	3		
Erzeugte Halbzeugdicke	[mm]	1,01	0,96	0,93	0,9	0,97	0,93	1,05	1,04		
Material 3=95 Masse-% HB205TF, 5 Masse-% Lupolen 1800s											

Herstellungsbedingt liegen die Halbzeuge in unterschiedlichen Dicken s vor (Tabelle 4). Die Halbzeuge N01 und N09 zeigen auf Grund niedriger Schmelze- und Walzentemperaturen und geringer Bahngeschwindigkeit eine deutliche Abweichung vom voreingestellten Walzenspalt von 1 mm.

Anhand des hohen Bestimmtheitsmaßes und der geringen Irrtumswahrscheinlichkeit für die Regressionsanalyse der erzeugten Kristallinitätsgrade der Halbzeuge in Abhängigkeit der Extrusionsparameter kann hier ein Einfluss der Halbzeugdicke als Störgröße auf die sich ausbildende Morphologie vernachlässigt werden. Die Beurteilung der Thermoformigenschaften wird durch eine Korrektur der Aufheizzeit ebenfalls nicht von der Halbzeugdicke beeinflusst.

Die hergestellten Halbzeuge wurden nach der Extrusion bei -30 °C eingelagert. Durch eine Lagertemperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur der verwendeten Polypropylene ($T_{mg} = -10 \text{ °C}$) wird eine unkontrollierte Nachkristallisation verhindert. Dies stellt sicher, dass die Eigenschaften der Halbzeuge für die nachfolgend durchgeführten Versuche über die Zeit konstant bleiben. Für gleichbleibende Halbzeugeigenschaften bei den Versuchen wurden die Proben vor der Versuchsdurchführung 24 h bei Normklima 23/50-2 [17] gelagert.

4 Methoden und Ergebnisse

Das Versuchsprogramm zur Charakterisierung der Halbzeuge mit den angewandten Methoden ist in Tabelle 5 zusammengefasst und in den nachfolgenden Abschnitten detailliert beschrieben. Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie-Analysen (FTIR) wurden an Halbzeugen N17 und N18 (PE-Verunreinigung) durchgeführt. Der Nachweis einer PE-Verunreinigung von 5 Masse-% konnte über diese Methode erfolgen. Auf die Untersuchungsmethode wird im Folgenden nicht weiter eingegangen.

Für die Bestimmung des Schrumpfverhaltens wurden Versuche in Anlehnung an DIN 53377 [16] und DIN EN ISO 11501 [21] durchgeführt. Das Verfahren hat sich in der Praxis für die hergestellten PP-Halbzeuge als nicht geeignet erwiesen. Die eingefrorenen Orientierungen der hergestellten PP-Halbzeuge führten trotz Formzwang in Dickenrichtung zu einem stark inhomogenen Schrumpf. Dies erschwert die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Als geeignetes Verfahren zur Bestimmung des Schrumpfverhaltens wurde die Thermisch-Mechanische-Analyse (TMA) angewendet (siehe Kapitel 4.3).

Tabelle 5: Versuchsprogramm

Zielsetzung	Angewandte Methode	Norm	Parametervariation	Kenngroße / Erkenntnis
Dickenbestimmung der Halbzeuge	Messtaster	DIN 53370 [15]	-	Dicke der Folie [mm]
Bestimmung der Thermoform-eigenschaften der Halbzeuge	Thermoformen (Abschnitt 4.1)	-	Verstreckgeschwindigkeit: 20 mm/s, 200 mm/s	Wanddickenverteilung, Einfluss der Geschwindigkeit, Prozessstabilität, Homogenität der Deformation
Bestimmung morphologischer Eigenschaften der Halbzeuge	Wärmestrom-Differenzkalorimetrie, DSC (Abschnitt 4.2)	DIN EN ISO 11357-1 [20]	Prüftemperatur: -80 bis 250 °C	Übergangsbereiche, Kristallinitätsgrad, Aufheizverhalten, Kristallmodifikationen, polymere Verunreinigung
	Thermisch-Mechanische Analyse, TMA (Abschnitt 4.3)	ISO 11359 [39]	Prüftemperatur: 30 bis 190 °C	Schrumpfverhalten, thermischer Ausdehnungskoeffizient
	Weitwinkel-Röntgen-Beugung WAXD (Abschnitt 4.4)	-	-	Beugungsbilder Kristallmodifikationen, Orientierung kristalliner Bereiche
	Transmissionselektronenmikroskopie TEM (Abschnitt 4.5)	-	-	Lamellare Strukturen
	Lichtmikroskopie (Abschnitt 4.6)	-	-	Sphärolithische Strukturen

Zielsetzung	Angewandte Methode	Norm	Parametervariation	Kenngröße / Erkenntnis
Bestimmung viskoelastischer Eigenschaften oberhalb der Kristallit-schmelztemperatur	Schmelze-Massefließrate, MFR (Abschnitt 4.7)	DIN EN ISO 1133 [18]	-	MFR [g/10 min], Fließeigenschaften
	Schmelze-Scherversuch (Abschnitt 4.8)	-	Frequenz: 0,1-100 rad/s	Elastisches und viskoses Verhalten der Schmelze, Mittlere Molmasse, Molmassenverteilung
Bestimmung viskoelastischer Eigenschaften unterhalb der Kristallit-schmelztemperatur	Dynamisch-Mechanisch-Thermische-Analyse, DMTA (Abschnitt 4.9)	DIN EN ISO 6721-1 [19]	Frequenz: 0,1 Hz, 1 Hz, 10 Hz Prüftemperatur: 140 bis 175 °C	Elastisches und viskoses Materialverhalten, Übergangsbereiche, Einfluss von Geschwindigkeit und Temperatur, Temperatur-Verarbeitungsfenster
	Biaxiale Verstreckung (Abschnitt 4.10)	-	Prüftemperatur: 150 °C, 155 °C, 160 °C; Prüfgeschwindigkeit: 20 mm/s, 200 mm/s, 500 mm/s;	Kraft-Weg-Diagramm, Einfluss von Geschwindigkeit und Temperatur auf Umformkräfte
Bestimmung der Konstitution	Durchhangversuch (Abschnitt 4.11)	-	-	Durchhangverhalten
	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie, FTIR	-	Wellenlänge: 2,5-20 µm	Polymere Verunreinigung

4.1 Umformverhalten der Halbzeuge beim Thermoformen

Die Durchführung von Thermoformversuchen erfolgte zur Herstellung von Thermoformprodukten, die zur Bestimmung der Umformqualität verwendet wurden.

Zur Durchführung der Thermoformversuche wurde eine instrumentierte Einkavitäten-Laborthermoformanlage aufgebaut (Abb. 21). Als Basis diente eine Maschine der Firma Illig vom Typ LDFG23b. Die Anlage wurde um eine speicherprogrammierbare Steuerung SPS, eine Vorstreckeinrichtung mit Servomotor und Kugelumlaufspindel sowie um ein druck- und durchflußgeregeltes Druck- und Vakuumsystem erweitert.

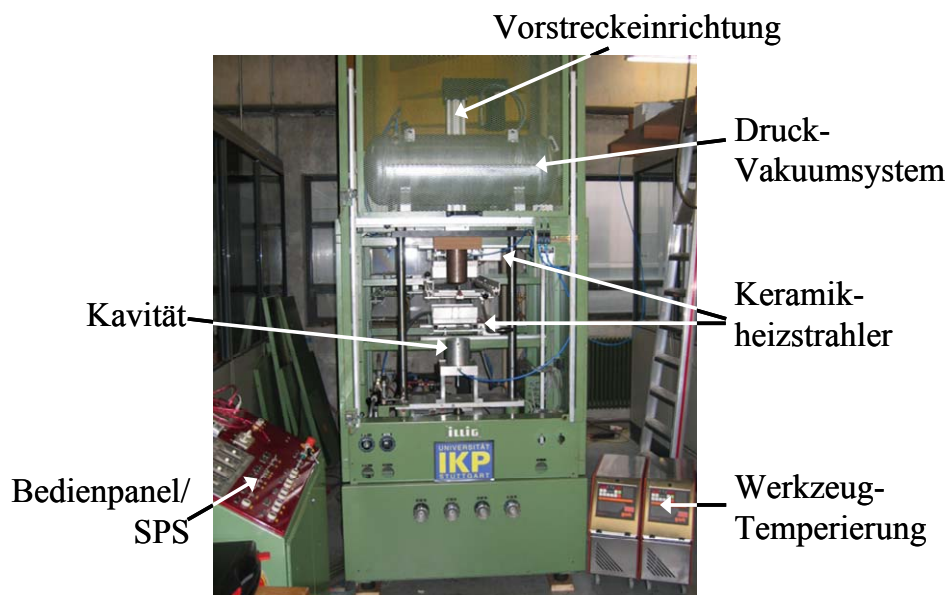


Abb. 21: Thermoformanlage Illig LDFG23b

Bedingt durch den thermisch offenen Prozess hat die Temperatur der in die Kavität einströmenden Luft bei einer Druckluftausformung einen starken Effekt auf die Abkühlbedingungen des Halbzeuges. Zur Erhöhung der Wiederholgenauigkeit der Prozessbedingungen erfolgte die Umformung des Halbzeuges ausschließlich mit Hilfe eines Vorstreckstempels.

Die zeitlichen Abläufe in der Maschinensteuerung sind in Abb. 22 dargestellt. Die SPS erreicht eine Schaltgenauigkeit von 5 ms.

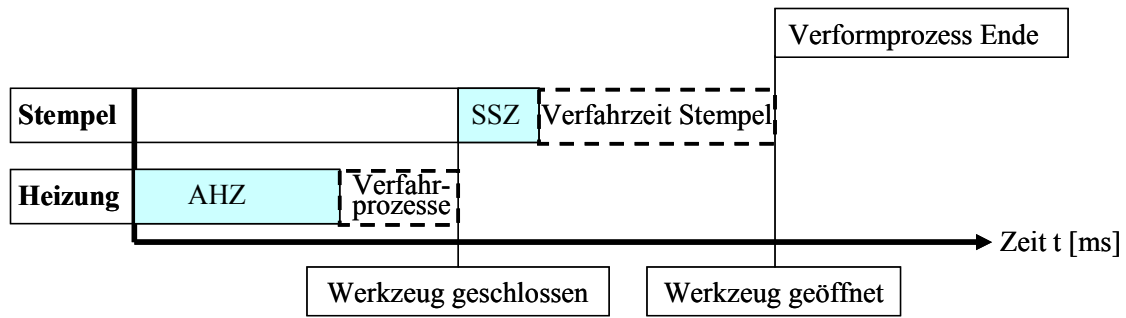


Abb. 22: Vernetzter Balkenplan der Zeitwerte des Verformprozesses

AHZ... Aufheizzeit
 SSZ... Stempel-Start-Zeit

Zwei getrennt regelbare Temperierkreisläufe sorgen für eine individuell einstellbare Temperatur von Vorstreckstempel (Abb. 23) und Kavität/Niederhalter im Temperaturbereich von 15-95 °C.

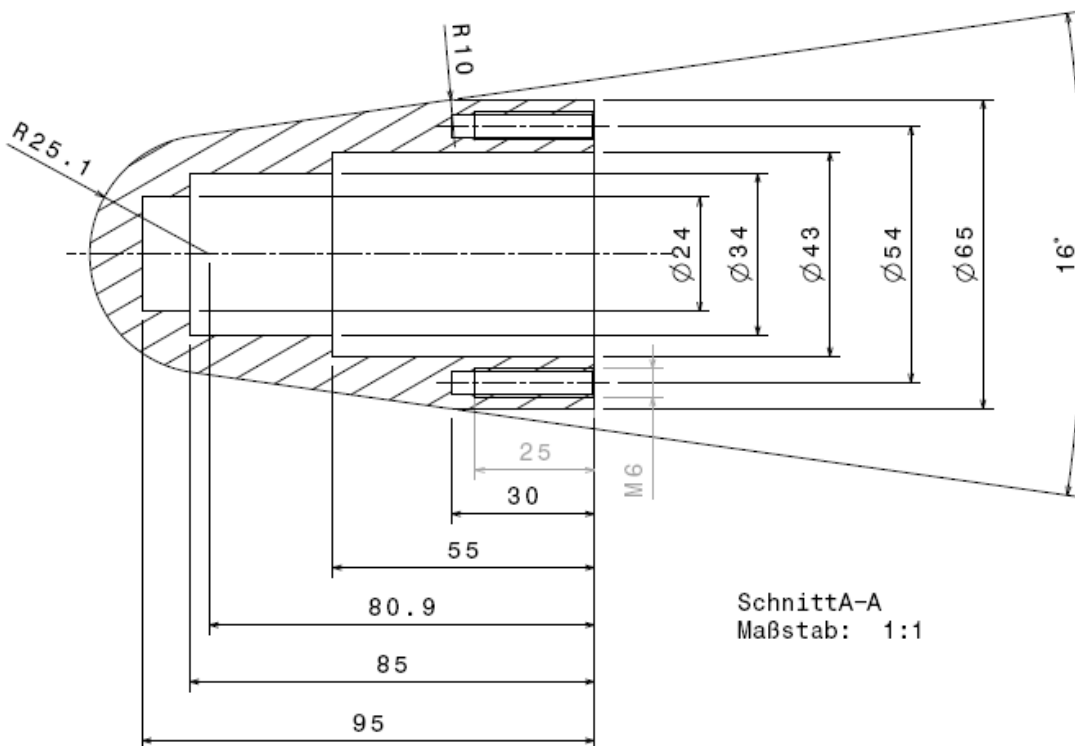


Abb. 23: Geometrie des Vorstreckstempels

Die Oberflächenbeschaffenheit des Vorstreckstempels hat einen Einfluss auf die tribologischen Eigenschaften zwischen Halbzeug und Vorstreckstempel. Dies beeinflusst die resultierende Wanddickenverteilung des Thermoformproduktes. Für die Untersuchungen wurde ein polierter Aluminium-Vorstreckstempel verwendet. Dieser weist eine konstante Oberflächenbeschaffenheit über die Zeit auf.

4.1.1 Versuchsparmeter

Die Versuchsparmeter sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Prozessparmeter beim Thermoformen

Vorstreck- stempel	Weg	85	[mm]
	Geschwindigkeit	20; 200	[mm/s]
	Beschleunigung	4999	[mm/s ²]
	Verzögerung	4999	[mm/s ²]
	Haltezeit bis Entformung	15	[s]
Heizung	AHZ	Nach Tabelle 7	[s]
	Oberheizung 1-4	450	[°C]
	Unterheizung 5-8	450	[°C]
Stempeltemperatur		80	[°C]

Es wurde eine dickenabhängige Korrektur der Heizzeit vorgenommen. Die Abhängigkeit der Heizzeit von der Halbzeugdicke s ist für die hier vorliegenden Halbzeuge linear anzunehmen [75]. An Probe N17 wurde die optimale Heizdauer anhand des besten Umformergebnisses als Referenz für Halbzeuge aus HB205TF bestimmt. Anschließend erfolgte die Korrektur der Aufheizzeit für die Halbzeuge N01-N08 und N18 anhand der auf 1 mm Halbzeugdicke normierten Referenzheizzeit AHZ_{ref} nach Gleichung (4).

$$AHZ = AHZ_{ref} \cdot s \quad (4)$$

Auf Grund der unterschiedlichen Schmelztemperatur der Ausgangsgranulate wurde für Halbzeuge aus HC205TF eine weitere Referenzheizzeit bestimmt. Da keine Halbzeuge aus HC205TF bei Mittenpunktseinstellung vorlagen, wurde die optimale Heizdauer anhand der Referenzprobe N12, welche die besten Umformeigenschaften aufzeigt, bestimmt. Anschließend erfolgte ebenfalls eine Dickenkorrektur der Heizdauer nach Gleichung (4). Die ermittelten Aufheizzeiten sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Aufheizzeiten beim Thermoformen

Probe	N01	N02	N03	N04	N05	N06	N07	N08	N09	N10	N11
AHZ [s]	44,7	39,1	37,8	35,9	35,6	33,5	37	35,9	37,9	30	30,9
Dicke [mm]	1,29	1,13	1,09	1,04	1,03	0,97	1,07	1,04	1,24	0,98	1,01

Probe	N12	N13	N14	N15	N16	N17	N18
AHZ [s]	29,2	28,4	27,6	29,7	28,3	36,2	36,1
Dicke [mm]	0,96	0,93	0,9	0,97	0,93	1,05	1,04

4.1.2 Ergebnisse

Ausgewertet wurde die Wanddickenverteilung am Pol (Messstelle 0) sowie an zwei Messstellen in Extrusionsrichtung (x) und senkrecht dazu (y) (Abb. 24).

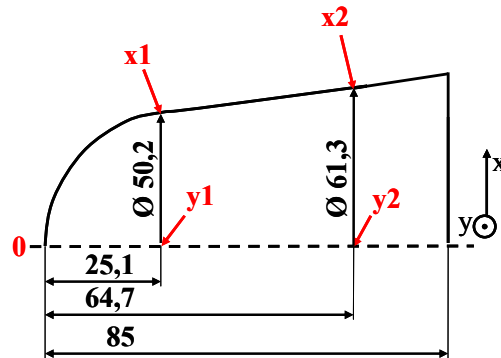


Abb. 24: Messstellen zur Bestimmung der Wanddicke an thermogeformten Bechern

Das Verhältnis der gemessenen Wanddicke an Messstelle 2 (x_2, y_2) zur Messstelle 1 (x_1, y_1) gibt die Homogenität der Deformation über die Ziehtiefe wieder (Abb. 25). Eine Deformation ohne Einschnürung, wie es bei Thermoformbauteilen erwünscht ist, erzeugt eine gleiche Wanddicke an den Messstellen 1 und 2. Für das Verhältnis der Wanddicken an Messstelle 2 zu Messstelle 1 steht ein Wert von 1 für eine gleichmäßige Wanddickenverteilung über die Ziehtiefe. Werte < 1 bedeuten eine stärkere Dickenabnahme des verstreckten Halbzeuges an der Messstelle 2 gegenüber Messstelle 1.

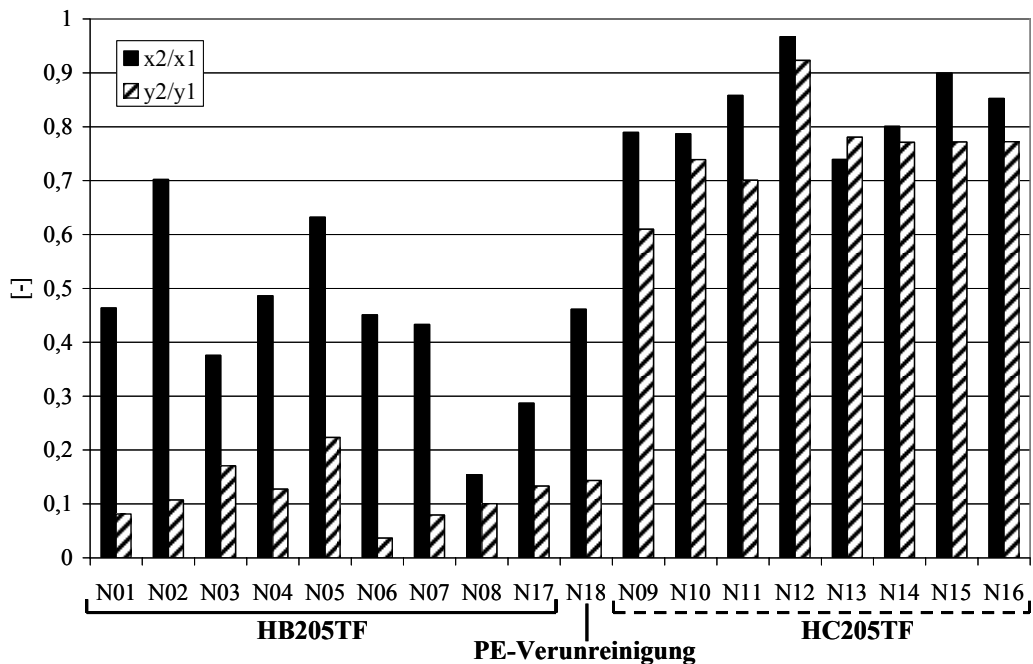


Abb. 25: Homogenität der Deformation über der Ziehtiefe in x- und y-Richtung

Halbzeuge aus HC205TF zeigen in x- und y-Richtung eine hohe Homogenität der Deformation über der Ziehtiefe. Halbzeuge aus HB205TF zeigen generell eine stärkere Wanddickenreduktion über der Ziehtiefe und eine sehr starke Inhomogenität der Deformation in x- und y-Richtung. Deformationen, die senkrecht zur Extrusionsrichtung erfolgen, erzeugen bei Halbzeugen aus HB205TF eine sehr starke Wanddickenreduktion.

Die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Deformation über der Ziehtiefe wurde aus dem Verhältnis der Homogenität der Deformation bei 200 mm/s und 20 mm/s Verstreckgeschwindigkeit jeweils für x und y bestimmt (Abb. 26). Ein Wert von 1 bedeutet, dass die Wanddickenreduktion frei von Geschwindigkeitseinflüssen ist. Werte < 1 stehen für eine zunehmende Geschwindigkeitsabhängigkeit des Deformationsverhaltens. Werte > 1 wurden ebenfalls ermittelt. Sie sind bedingt durch eine stärkere Materialnachführung vom Pol (Messstelle 0) bei zunehmender Verstreckgeschwindigkeit.

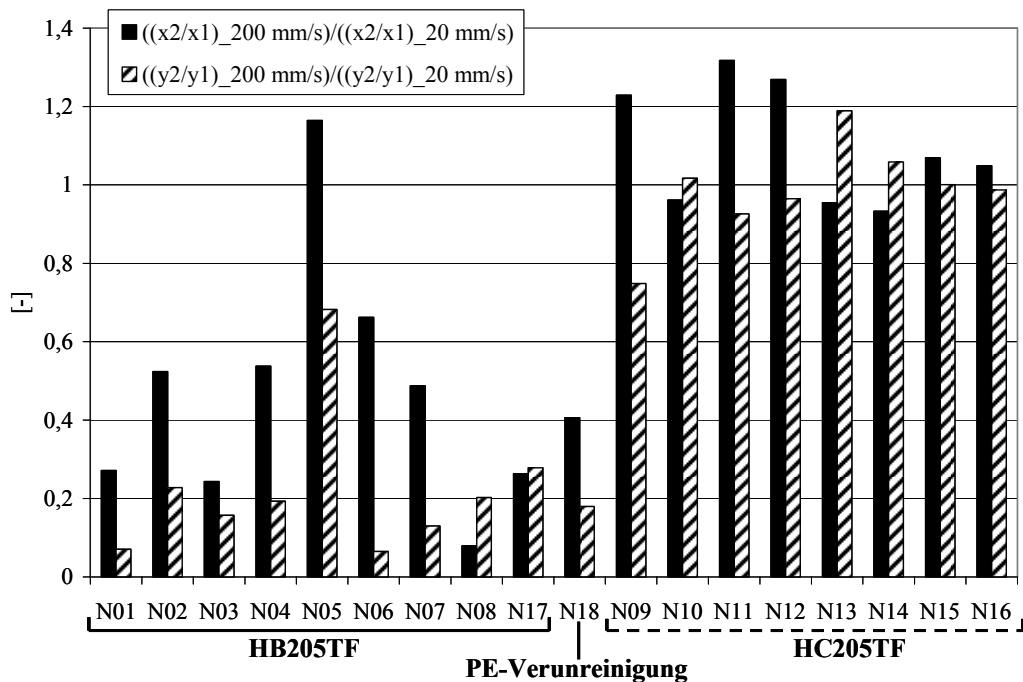


Abb. 26: Geschwindigkeitsabhängigkeit der Homogenität der Deformation über der Ziehtiefe in x- und y-Richtung

Halbzeuge aus HB205TF zeigen mit Ausnahme von N05 eine starke Geschwindigkeitsabhängigkeit der Deformation. Halbzeuge aus HC205TF sind weitestgehend geschwindigkeitsunabhängig, zum Teil führt eine Erhöhung der Verstreckgeschwindigkeit zu einer Materialnachführung vom Pol.

Neben den resultierenden Wanddicken eines Thermoformproduktes ist auch dessen optisches Erscheinungsbild ein Qualitätskriterium zur Beurteilung des Umformergebnisses. Die

optische Bewertung der Thermoformprodukte erfolgte nach den Bewertungskriterien in Tabelle 8. Die optischen Bewertungskriterien beziehen sich auf die Oberflächenbeschaffenheit und nicht auf die Transparenz der Thermoformprodukte.

Tabelle 8: Bewertung des optischen Erscheinungsbildes der Thermoformteile

	N01	N02	N03	N04	N05	N06	N07	N08	N09	N10	N11	N12	N13	N14	N15	N16	N17	N18
20 mm/s	3	2	3	3	3	3	3	3	4	4	5	5	5	4	5	5	3	3
200 mm/s	1	1	2	1	2	1	1	2	3	4	4	4	4	4	5	5	2	1

Optische Bewertungskriterien

- 5 Optisch sehr gut
- 4 Kleine Unregelmäßigkeiten (Schlieren, angelaufen)
- 3 Unregelmäßige Wanddickenverteilung, optische Auffälligkeiten
- 2 Stark unregelmäßige Wanddickenverteilung, optisch schlecht
- 1 Löcher, Risse

Thermoformprodukte aus HC205TF-Halbzeugen haben ein besseres optisches Erscheinungsbild als Produkte aus HB205TF-Halbzeugen. Eine PE-Verunreinigung des Halbzeuges (N18) resultiert in einem geringfügig schlechteren optischen Erscheinungsbild des Thermoformproduktes zum vergleichbaren Halbzeug ohne Verunreinigung (N17).

4.2 Thermische Analyse

Mit Hilfe der dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (DSC) sind Umwandlungstemperaturen, Kristallinitätsgrad und Wärmekapazität von Polymeren zu bestimmen. Zwei Proben Tiegel werden in einem Ofen einem gemeinsamen Temperaturprogramm unterworfen. Ein Tiegel ist mit Probenmaterial gefüllt, einer dient leer als Referenzprobe. Durch die Messung der Temperaturdifferenz beider Proben wird der Wärmestrom in die Probe bestimmt. Diese wird durch chemische oder physikalische Änderungen hervorgerufen.

Die Enthalpieänderung ΔH (6) errechnet sich aus der spezifischen Wärmekapazität c_p (5) [20, 24]:

$$c_p = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right) \quad (5)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (6)$$

δQ ... Erforderliche Wärmemenge um bei konstantem Druck die Temperatur der Probe der Masse m um δT zu erhöhen

Die Glasübergangstemperatur T_g , der Kristallitschmelzbereich sowie der Kristallisationsgrad wurden ausgewertet. Die erste Aufheizkurve dient der Analyse der thermischen Vorgeschichte. Die zweite Aufheizkurve gibt nach einer kontrollierten Abkühlung Auskunft über Materialkennwerte. T_g hängt von der chemischen Struktur sowie dem Verzweigungs- und Vernetzungsgrad ab [24]. Die Messgenauigkeit für T_g liegt bei ca. $\pm 2,5$ K. Die Glasübergangstemperatur wurde als Mittenpunktstemperatur T_{mg} , die Schmelzetemperatur und die Kristallisationstemperatur als Peaktemperaturen T_{pm} und T_{pc} nach DIN EN ISO 11357-1 [20, 24] bestimmt.

Der Kristallisationsgrad K (7) wurde wie folgt berechnet [24]:

$$K = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (7)$$

ΔH_m^0 ... Schmelzenthalpie Literaturwert [J/g]

ΔH_m ... Schmelzenthalpie [J/g]

ΔH_m^0 liegt für 100 % kristallines PP im Bereich von 207 J/g [24] bis 209 J/g [73]. Der Verlauf der Wärmekapazität über der Temperatur wurde zur Detektierung von Kristallmodifikationen der β -Phase angewandt. Hierbei ist ein Peak ca. 5-10 °C unterhalb des Schmelzpeaks der α -Phase messbar.

4.2.1 Versuchsparemeter

Für die Versuche wurde eine Mettler Toledo DSC 821 verwendet. Die Probenmassen betragen 7,21 mg bis 9,95 mg. Versuche wurden im Temperaturbereich von -80 °C bis 250 °C bei einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt.

4.2.2 Ergebnisse

Für die Halbzeuge N05-N08, N17 und N18 ist das Aufschmelzen der β -Modifikation messbar (Abb. 27). Bei Halbzeug N18 war zusätzlich der Schmelzpeak der PE-Beimengung messbar.

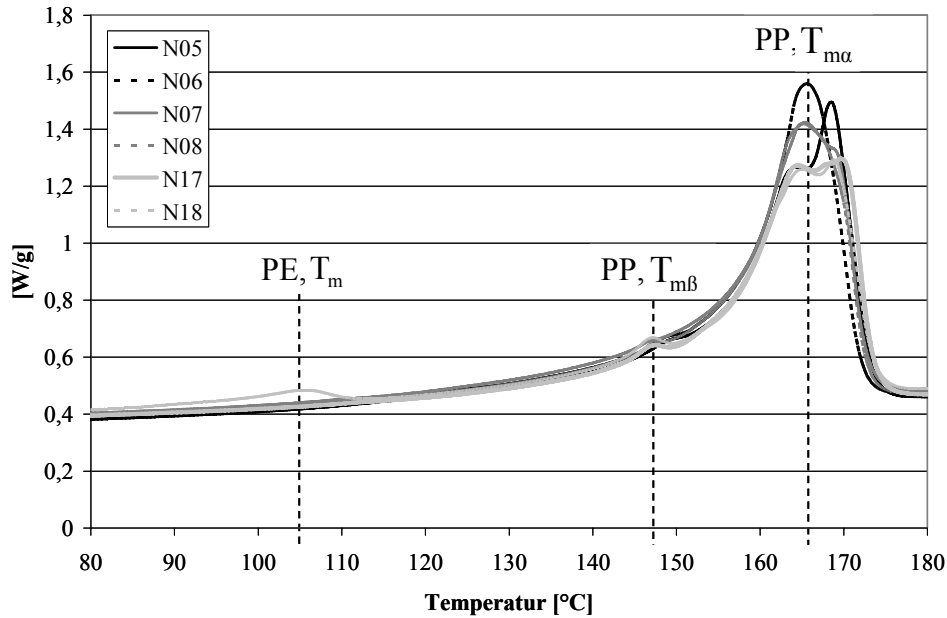


Abb. 27: DSC Messergebnisse für Halbzeuge mit β -Modifikation

Der Kristallisationsgrad der Halbzeuge ist in Abb. 28 dargestellt.

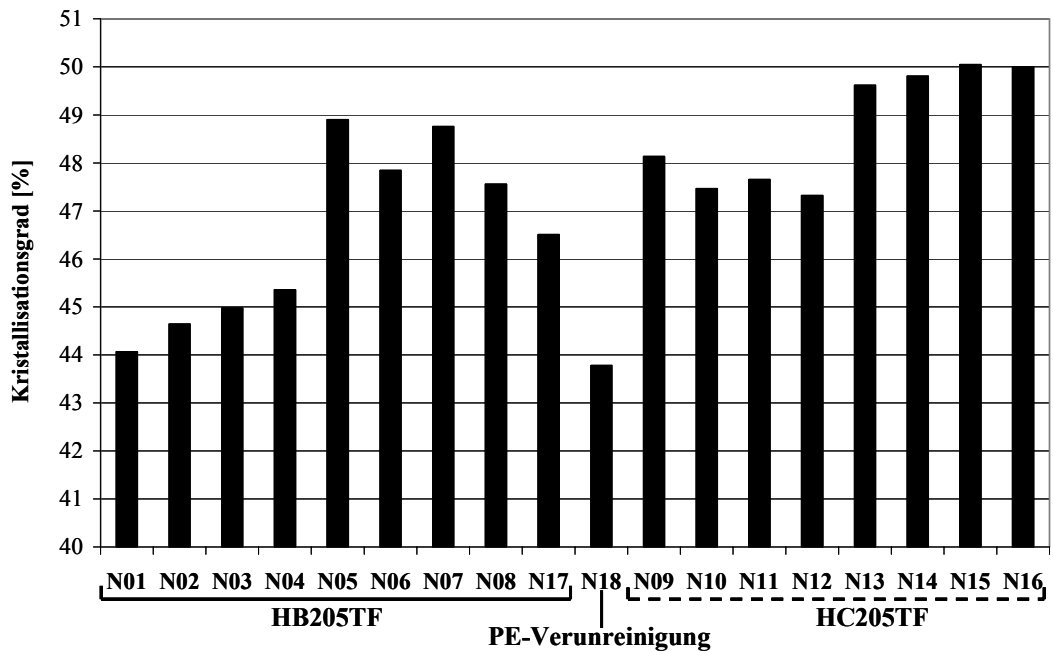


Abb. 28: Kristallisationsgrad der Halbzeuge, bezogen auf Literaturwert 209 [J/g] [73]

Abb. 29 zeigt den Verlauf der Kristallinität über der Temperatur am Beispiel der Halbzeuge N01, N08, N09 und N14.

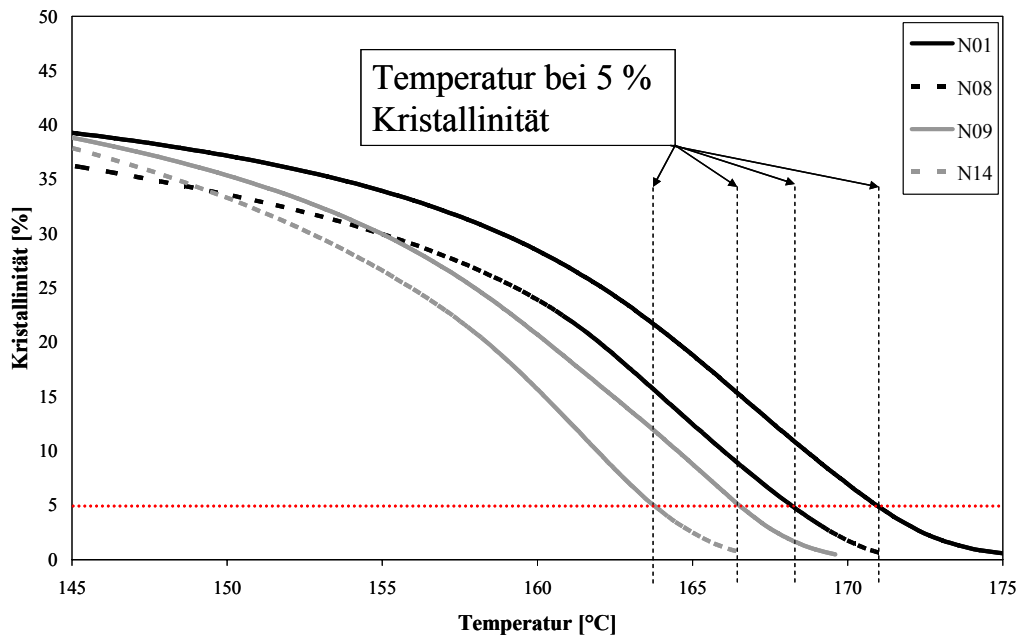


Abb. 29: Kristallinität beim Aufheizen in Abhängigkeit der Temperatur, bezogen auf Literaturwert 209 [J/g] [73]

Unter der Annahme einer Kristallinität von 5 % bei der Umformung der Halbzeuge im Thermoformverfahren wurden die hierzu gemessenen Temperaturen ausgewertet (Abb. 30).

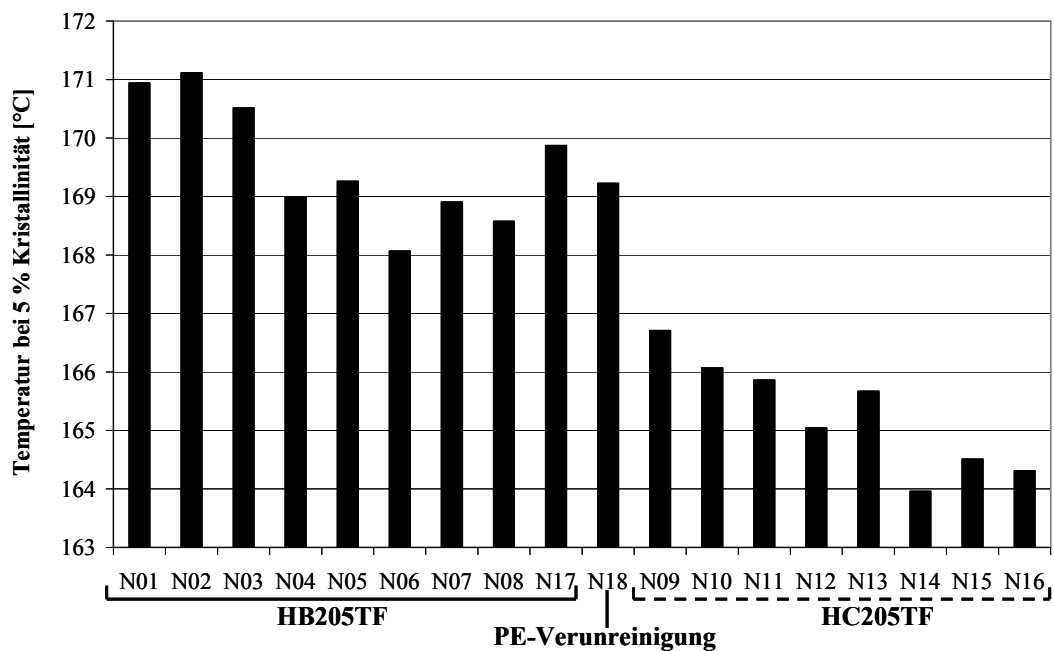


Abb. 30: Temperatur bei 5 % Kristallinität, bezogen auf Literaturwert 209 [J/g] [73]

Halbzeuge aus HC205TF weisen einen höheren Kristallisationsgrad als Halbzeuge aus HB205TF auf. Sie erreichen aber beim Aufheizen die 5 %-Kristallinität bei niedrigeren Temperaturen.

4.3 Thermisch-Mechanische-Analyse (TMA)

Der Dilatometerversuch bestimmt die thermische Ausdehnung eines Festkörpers [24]. Eine negative Ausdehnung bei Erwärmung orientierter Halbzeuge wurde ebenfalls mit dem Dilatometer gemessen. Hierbei wird im Gegensatz zur WAXD-Messung nicht die kristalline, sondern die amorphe Orientierung bestimmt. Die Höhe der negativen Ausdehnung steht im Verhältnis zum amorphen Orientierungsgrad des Halbzeugs.

4.3.1 Versuchsparameter

Für die Versuche wurden jeweils Proben aus den Halbzeugen der Dimension 6x14 mm in Extrusionsrichtung (x) und quer dazu (y) entnommen. Die Einspannlänge der Probe betrug 10 mm. Der Versuch wurde im Zug-Modus in Anlehnung an ISO 11359 [39] mit einer Mettler TMA 40 durchgeführt. Gemessen wurde im Temperaturbereich von 30 °C bis 190 °C bei einer Heizrate von 5 K/min und einer beaufschlagten Kraft von 0,02 N.

4.3.2 Ergebnisse

Für Halbzeuge, bei denen eine negative Ausdehnung gemessen wurde, erfolgte eine Auswertung der Stufenhöhe (Abb. 31).

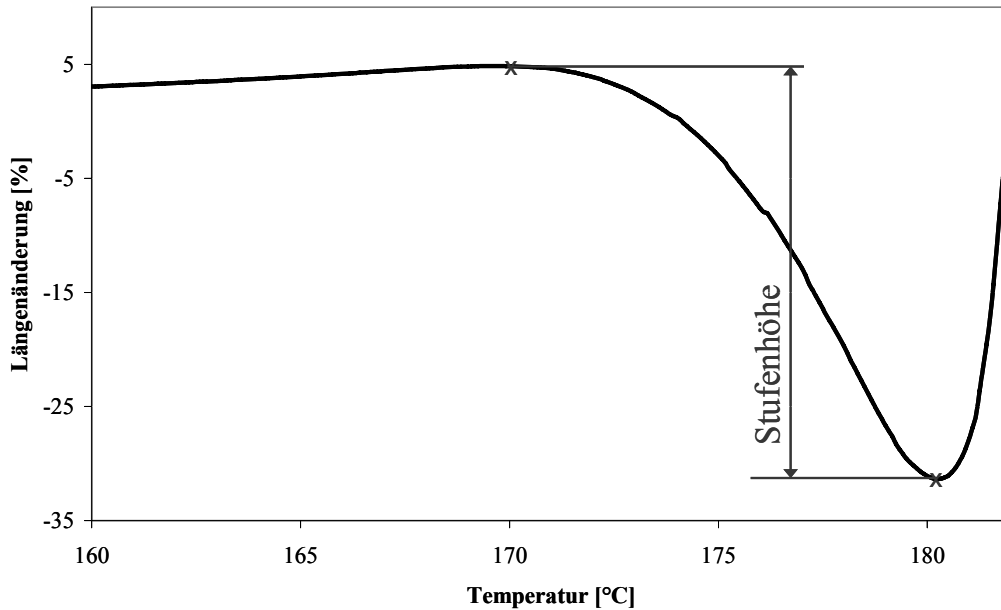


Abb. 31: Auswertung der Stufenhöhe an Halbzeug N09

Eine negative Ausdehnung wurde bei den Proben N01x, N03x, N05x, N09x, N10x, N11x, N13x und N17x gemessen. Diese wurden aus den Halbzeugen in Extrusionsrichtung entnommen. Die aus der Längenänderung ermittelte Stufenhöhe ist in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Stufenhöhen aus TMA-Versuchen

Probe	N01x	N03x	N05x	N09x	N10x	N11x	N13x	N17x
Stufenhöhe [%]	-45	-35	-37	-36	-27	-9	-18	-32

4.4 Weitwinkel-Röntgen-Beugung (WAXD)

WAXD ist ein Verfahren, mit dem kristalline Strukturen sichtbar gemacht werden können. Die Braggsche Gleichung (8) beschreibt die Beugung von Röntgenstrahlung an parallelen Ebenen einer kristallinen Struktur (Abb. 32).

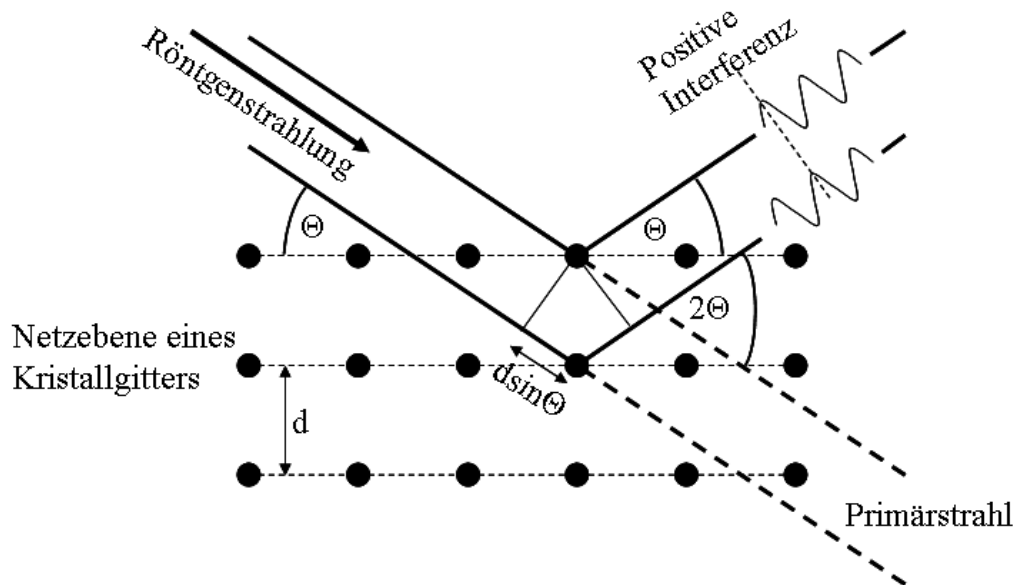


Abb. 32: Braggsche Beugung

Θ ... Einfallswinkel
 d ... Abstand der Netzebenen

$$2 \cdot d \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda \quad (8)$$

Das entstehende Beugungsmuster wird auf einem Detektor sichtbar. Die Beugung der Röntgenstrahlung an zwei benachbarten Ebenen führt zu einem Gangunterschied von $2 \cdot d \cdot \sin \Theta$. Beträgt der Gangunterschied ein ganzzahlig Vielfaches (n) der Wellenlänge λ , kommt es zu einer positiven Interferenz. Diese wird in Form von Intensitätsmaxima auf dem Detektor sichtbar.

Bei einer isotropen Anordnung von Kristallen liegen die Kristalle statistisch ungeordnet vor (Abb. 33). Es bilden sich konzentrische Kreise um den Primärstrahl aus, die sog. Debye-Scherrer-Ringe (Abb. 34).

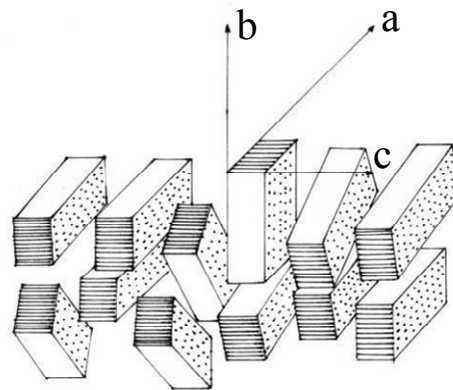


Abb. 33: Statistisch ungeordnete Lamellen mit Vorzugsrichtung c

Die Winkel, unter denen die Debye-Scherrer-Ringe auftreten, sind über die Braggsche Gleichung (8) mit der Wellenlänge den Netzebenenabständen zuzuordnen. Diese Abstände sind charakteristisch für die Kristallmodifikationen. Jede Kristallmodifikation hat eine Einheitszelle mit definierten Netzebenenabständen.

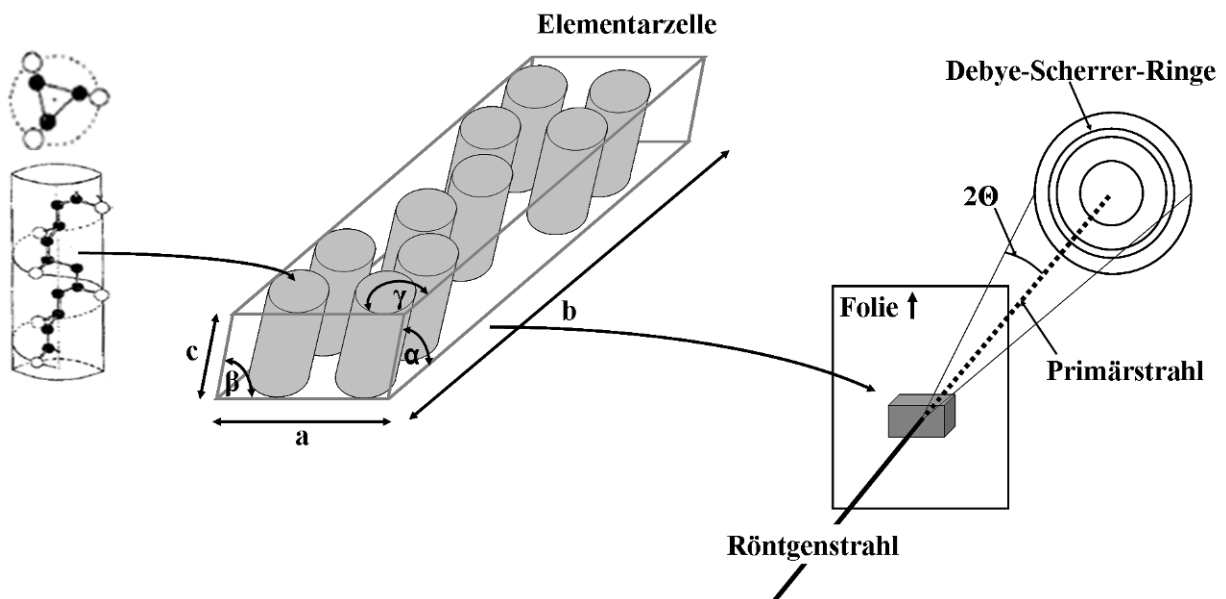


Abb. 34: Entstehung von Debye-Scherrer-Ringen

Die Winkellagen der kristallinen Ebenen sind über die Millerschen Indizes beschrieben. Über Literaturwerte (Tabelle 10) sind Netzebenenabstände den kristallinen Ebenen und deren Kristallmodifikation zuzuweisen. Die Messung erfolgt integral über die Probendicke, hier über die Foliendicke.

Tabelle 10: Zuordnung der Netzebenen und Kristallmodifikationen bei $\lambda=1 \text{ \AA}$

Netzebene	Kristall-modifikation	Literaturwerte 2Θ [8, 29, 76, 79]
(110)	α	$9,02^\circ$ - $9,13^\circ$
(300)	β	$10,44^\circ$
(040)	α	$10,8^\circ$ - $10,88^\circ$
(130)	α	$11,91^\circ$ - $12,06^\circ$
(111)	α	$13,63^\circ$ - $13,8$
(-131)/(041)	α	$13,97^\circ$ - $14,2^\circ$
(060)	α	$16,12^\circ$ - $16,27^\circ$
(220)	α	$18,03^\circ$ - $18,5^\circ$

Mit der WAXD-Methode kann die Orientierung der kristallinen Bereiche bestimmt werden [82]. Eine unorientierte Probe weist einen konstanten Intensitätsverlauf auf dem Umfang des Debye-Scherrer-Rings auf. Bei orientierten Halbzeugen bilden sich Sichel.

Im Fall einer cross-hatch-Anordnung von Lamellen (Abb. 35) hat der Debye-Scherrer-Ring zwei Vorzugsorientierungen.

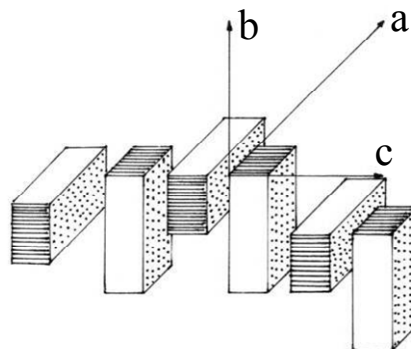


Abb. 35: Statistisch geordnete Lamellen mit Vorzugsrichtung c (cross-hatch)

4.4.1 Versuchsdurchführung und Auswertung

Die Versuche wurden an der Synchrotron-Strahlungsquelle ANKA des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Versuchsparameter ANKA

Wellenlänge:	1 Å
Detektor:	1024x1024 pixel
Abstand Probe/Detektor:	79,4 mm
Größe eines Pixels:	59,76572 mm x 59,76572 mm
Strahlmittelpunkt:	x=531,3 pixel, y=523,2 pixel

Synchrotron-Strahlungsquellen weisen im Vergleich zu einem Röntgen-Laborgerät eine wesentlich höhere Intensität auf, wodurch Experimente in kurzer Zeit durchzuführen sind. Die Beugungsbilder haben eine sehr hohe Auflösung, so dass eng benachbarte Reflexe bzw. Reflexe von geringer Intensität identifiziert werden können. Die Auswertung der Beugungsbilder erfolgte mit der Software FIT2D Version 12.077 [30].

Für die Bestimmung der vorhandenen Kristallmodifikationen wurde die azimuthale Intensitätsverteilung über $\varphi=360^\circ$ integriert (Abb. 36). Das Ergebnis ist die Intensitätsverteilung über den Winkel 2Θ .

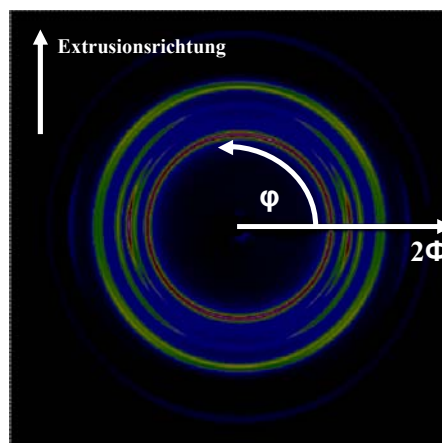


Abb. 36: Integration der azimuthalen Intensitätsverteilung

Kristallmodifikationen:

Die Zuordnung der Netzebene zur gemessenen Intensitätsverteilung über den Winkel 2Θ ist für die verwendeten Rohstoffe HB205TF und HC205TF in Abb. 37 und Abb. 38 dargestellt.

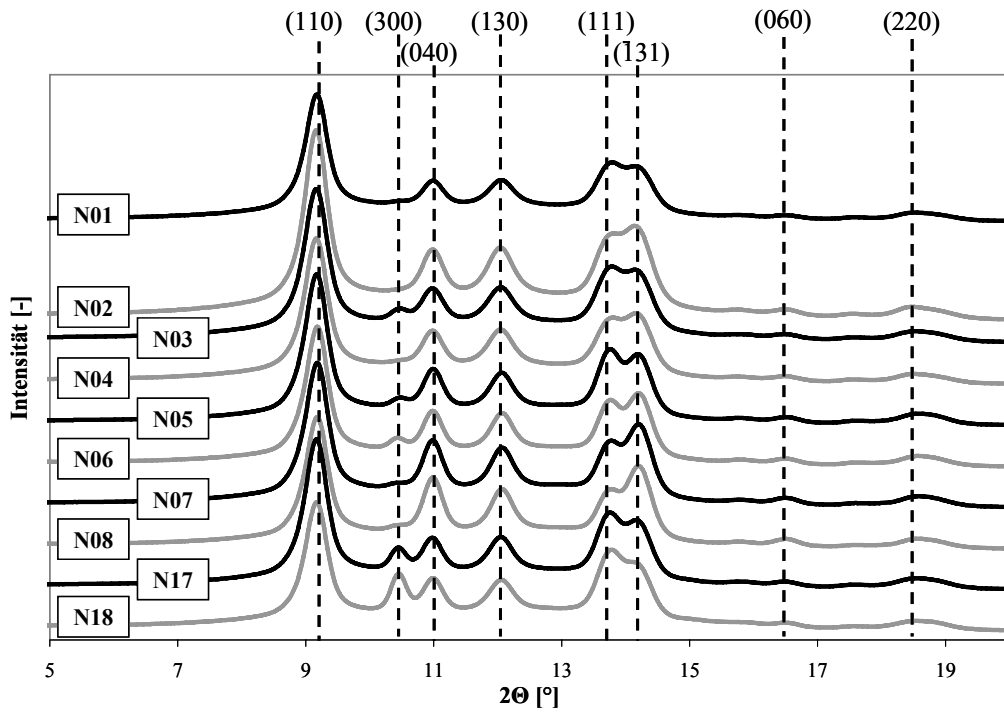


Abb. 37: Intensitätsverteilung über 2Θ mit Zuordnung der Netzebenen für Halbzeuge N01-N08, N17, N18

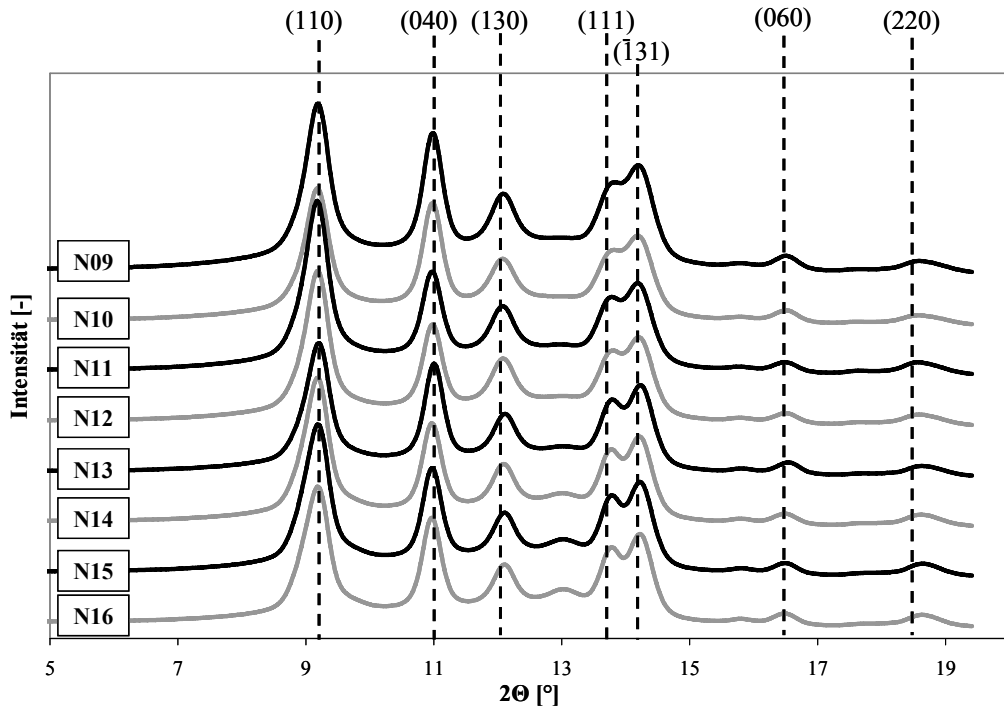


Abb. 38: Intensitätsverteilung über 2Θ mit Zuordnung der Netzebenen für Halbzeuge N09-N16

Bei allen Halbzeugen wurden die der α -Modifikation zuzuordnenden Ebenen (110), (040), (130), (111), (131), (060), (220) detektiert.

Die (300)-Ebene, welche der β -Modifikation zugeordnet ist, tritt in unterschiedlicher Intensität bei allen Halbzeugen aus HB205TF auf. Das Halbzeug aus HB205TF mit einer PE-Verunreinigung (N18) hat im Vergleich den am stärksten ausgebildeten Reflex der (300)-Ebene.

Relative Orientierung:

Als Methode zur Bestimmung der kristallinen Orientierung wurde die Berechnung der relativen Orientierung f_c (9) angewandt [47]. Hierfür wird entlang eines Debye-Scherrer-Rings über die Intensität integriert. Die relative Orientierung ist über die Halbwertsbreite B der beiden Peaks der integrierten Intensität (Abb. 39) nach Gleichung (9) bestimmt.

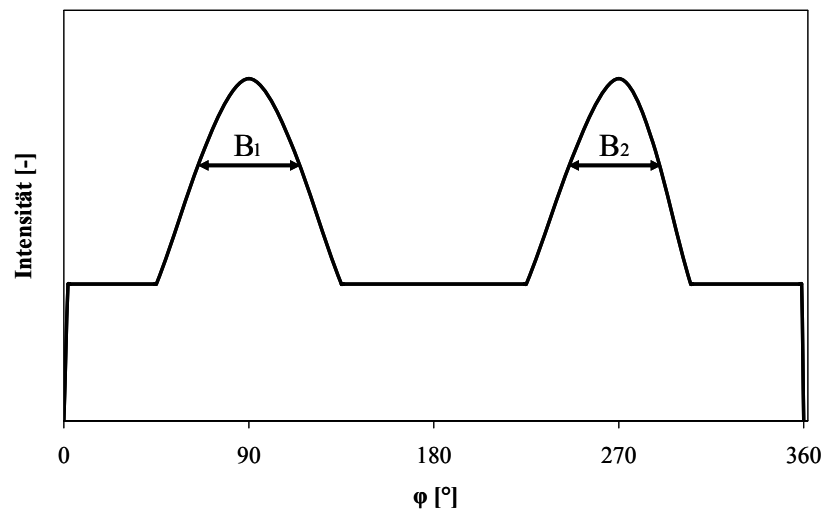


Abb. 39: Bestimmung der Halbwertsbreite

$$f_c = \frac{360^\circ - (B_1 + B_2)}{360^\circ} \quad (9)$$

Die relative Orientierung kann Werte zwischen 0 für vollständig unorientiert und 1 für vollständig orientiert annehmen. Die Auswertung erfolgte an der intensitätsstarken (040)-Ebene (Abb. 40).

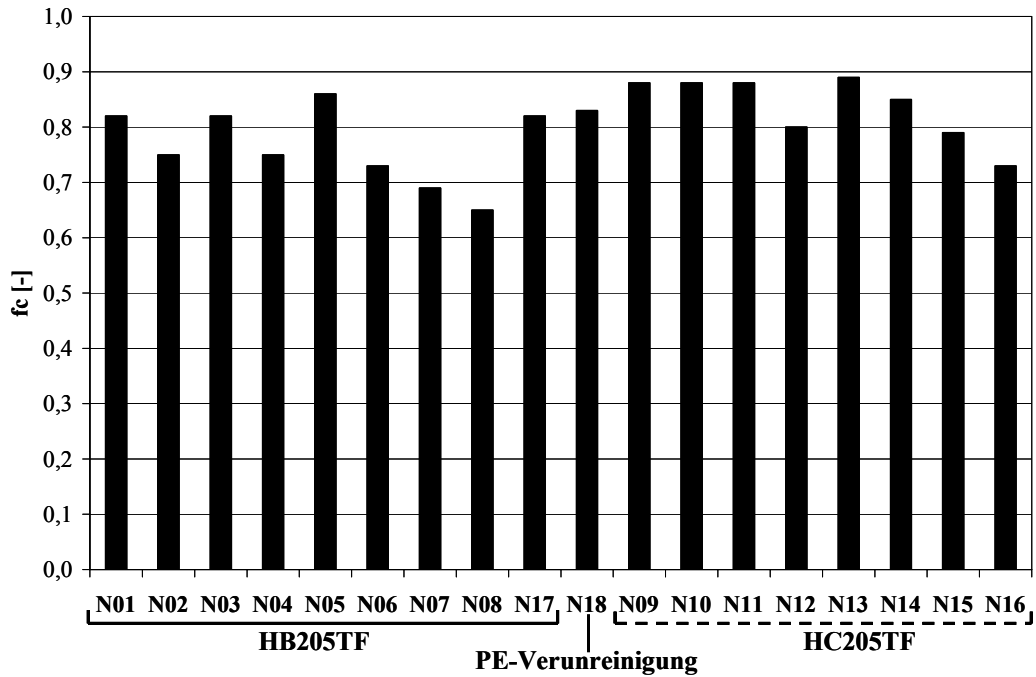


Abb. 40: Relative Orientierung f_c der (040)-Ebene

Es wurden Orientierungswerte zwischen 0,65 und 0,89 für die Halbzeuge gemessen.

Cross-hatch-Strukturen:

Cross-hatch-Strukturen sind an der (110)-Ebene zu bestimmen [49]. Berechnet wurde das Verhältnis $(H1+H3)/(H2+H4)$. Die Bestimmung der Peakhöhen H ist in Abb. 41 dargestellt.

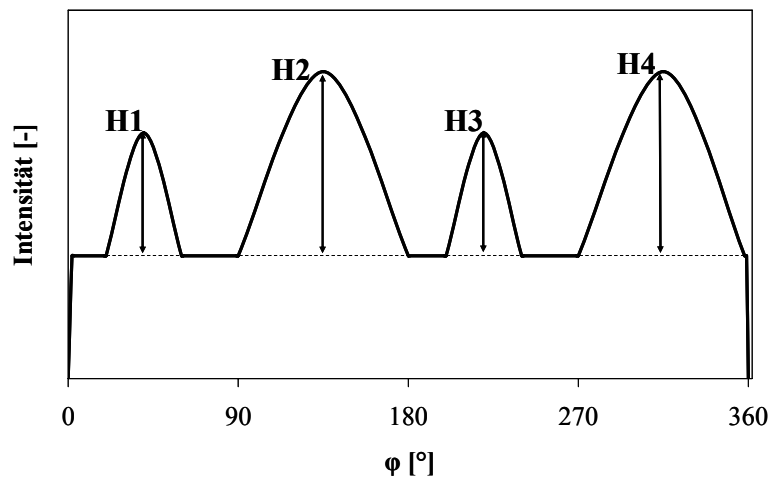


Abb. 41: Bestimmung der Peakhöhen bei cross-hatch

Das Verhältnis $(H1+H3)/(H2+H4)$ beschreibt den Anteil an Tangentiallamellen der (110)-Ebene (Abb. 42). Ein Verhältnis von 1 steht für eine gleiche Verteilung von Lamellen in der Hauptorientierung und tangential angelagerten Lamellen. Ein Wert > 1 steht für einen

größeren Anteil an Tangentiallamellen als in der Hauptorientierung ausgerichteten Lamellen. Werte < 1 bedeuten einen geringeren Anteil an Tangentiallamellen.

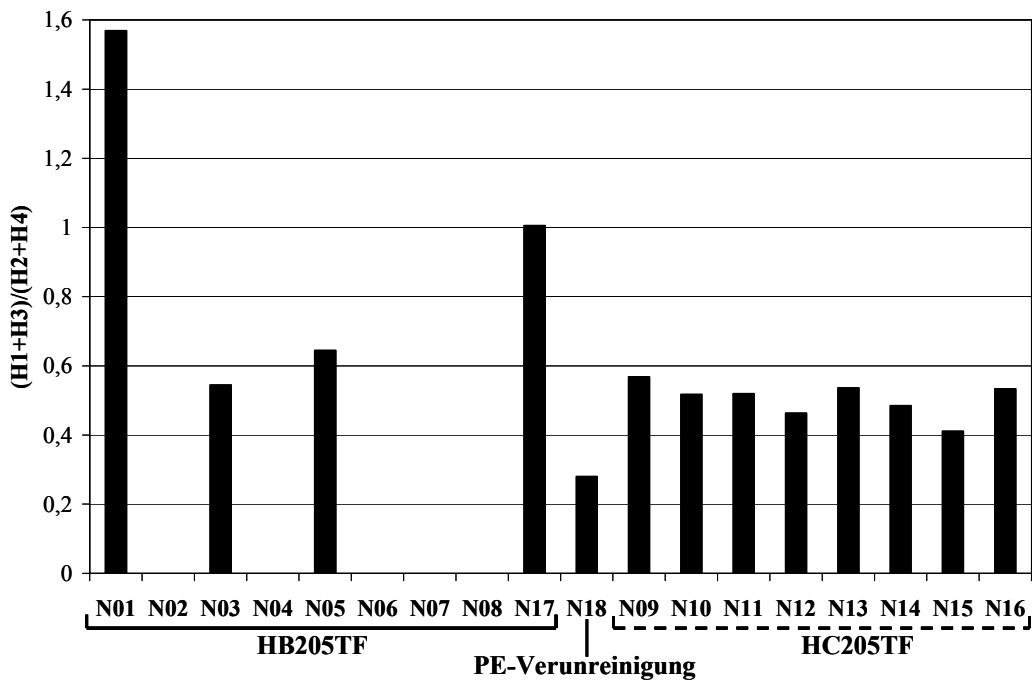


Abb. 42: Verhältnis der Peakhöhen (H1+H3)/(H2+H4)

Während bei Verwendung von HB205TF cross-hatch-Strukturen nur teilweise auftreten, sind diese bei allen HC205TF-Halbzeugen zu beobachten. Der verwendete Rohstoff in Wechselwirkung mit der Extrusionstemperatur hat den stärksten Einfluss auf die Bildung von cross-hatch-Strukturen. Eine geringere Extrusionstemperatur führt zu stärker ausgebildeten cross-hatch-Strukturen.

Verhältnis α - zu β -Modifikation:

Der relative Anteil von α - zu β -Modifikationen kann nach Turner über den empirischen Faktor k (10) bestimmt werden [41, 79].

$$k = \frac{H_{300}}{H_{300} + (H_{110} + H_{040} + H_{130})} \quad (10)$$

H_{300} ist die maximale Intensität des gemessenen Reflexes der azimuthalen Intensitätsverteilung, welche über $\varphi=360^\circ$ integriert wurde. H_{300} ist der β -Modifikation zugeordnet. H_{110} , H_{040} und H_{130} sind die drei intensitätsstarken Einzelreflexe, welche der α -Modifikation zugeordnet sind. Die Intensität der Peakhöhe H der Reflexe ermittelt sich aus der Gesamtintensität abzüglich des amorphen Halos (NN), siehe Abb. 43.

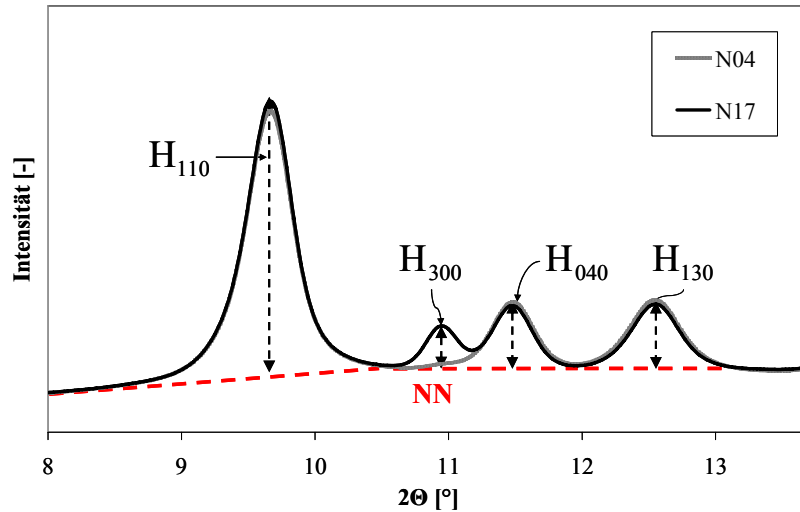


Abb. 43: Bestimmung des α - zu β -Verhältnisses

Der Faktor k stellt kein absolutes Maß für den Anteil der β -Modifikation, sondern ein vergleichbares Ergebnis dar. Je geringer der Faktor k , desto geringer ist der Anteil der β -Modifikation im Vergleich zur α -Modifikation (Abb. 44).

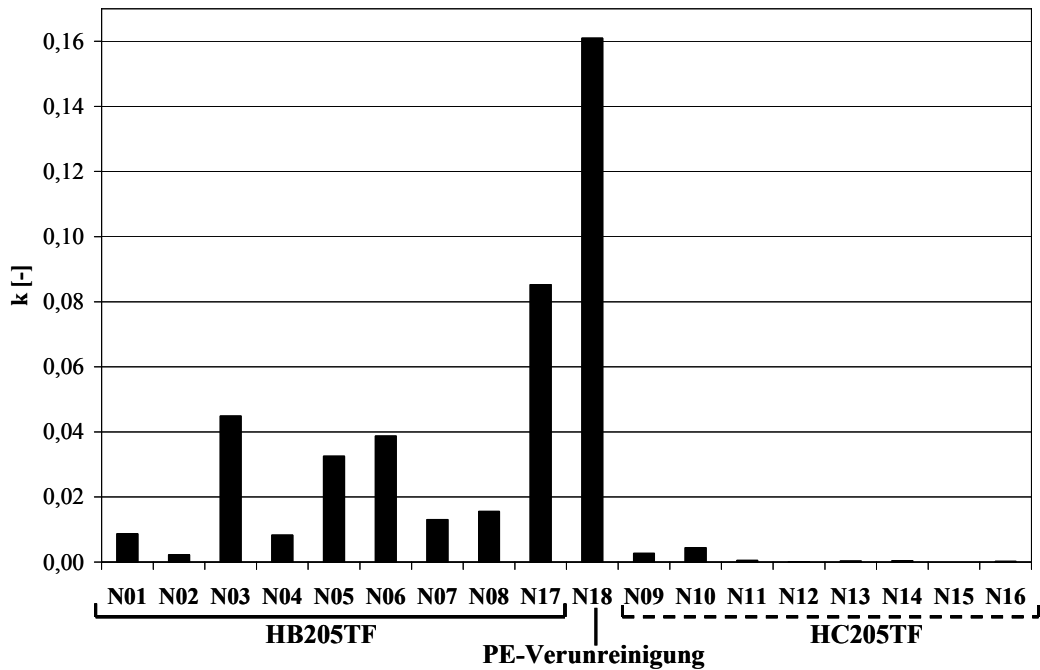


Abb. 44: Relativer Anteil an β -Modifikation

Der Anteil der gemessenen β -Modifikation ist abhängig vom verwendeten Rohstoff. Halbzeuge aus HB205TF haben β -Anteile in unterschiedlichen Höhen. Halbzeuge aus HC205TF haben annähernd keine β -Anteile. Das Halbzeug mit einer PE-Verunreinigung

(N18) hat im Vergleich den größten Anteil an β -Modifikationen. Ein Zusammenhang zwischen den Extrusionsparametern und dem Anteil der β -Modifikation ist nicht abzuleiten.

γ -Modifikation:

Die γ -Modifikation hat eine deutlich geringere Schmelztemperatur als die der α -Modifikation. Die γ -Modifikation wird als signifikant bezeichnet, sobald sie mit der dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (DSC) detektierbar wird [3]. Je geringer die Kühlrate ist, desto mehr γ -Modifikation kann sich bilden [3]. Die γ -Modifikation ist für die hier untersuchten Halbzeuge mit der DSC (Abschnitt 4.2) nicht nachweisbar und wird somit als nicht signifikant angesehen.

4.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Mit TEM-Untersuchungen können lamellare Strukturen sichtbar gemacht werden [36]. Die Versuche wurden mit einem Elektronenmikroskop, Modell Zeiss EM-10, mit 100 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt. Als Probekörper wurden Ultradünnschnitte mit 100 nm verwendet. Die Probekörper wurden mit Ruthenium (IV)-oxid RuO_4 kontrastiert. Dies bewirkt eine Dichteerhöhung der amorphen Bereiche. Ein den Probekörper durchdringender Elektronenstrahl wird gestreut. An kristallinen Bereichen mit niedriger Dichte ist die Streuung geringer. Sie erscheinen in der Aufnahme hell. An amorphen Bereichen mit hoher Dichte ist die Streuung groß, sie erscheinen dunkel.

Die cross-hatch-Strukturen der α -Phase (Abb. 45) sowie die lokal parallelen Sektionen der β -Sphärolithe (Abb. 46) wurden mit TEM-Untersuchungen nachgewiesen.

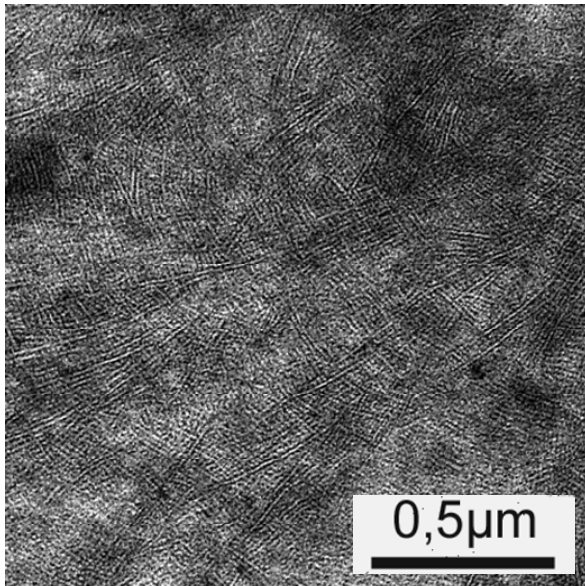


Abb. 45: Cross-hatch-Strukturen der α -Phase bei Halbzeug N07

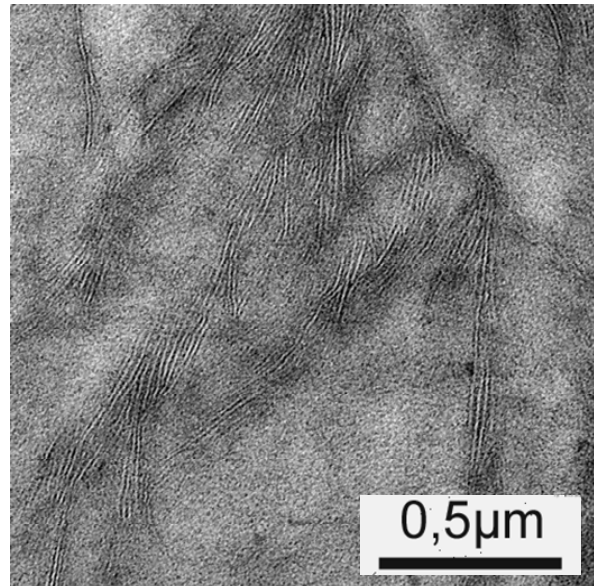


Abb. 46: Bündelartig auftretende β -Lamellen bei Halbzeug N17

4.6 Lichtmikroskopie

Mit Hilfe der Lichtmikroskopie werden Mikrostrukturen von teilkristallinen Polymeren sichtbar. Es wurden Dünnschnitte unter polarisiertem Durchlicht betrachtet. α - und β -Sphärolithe sind aufgrund ihrer unterschiedlich doppelbrechenden Eigenschaften gut zu erkennen [36, 41].

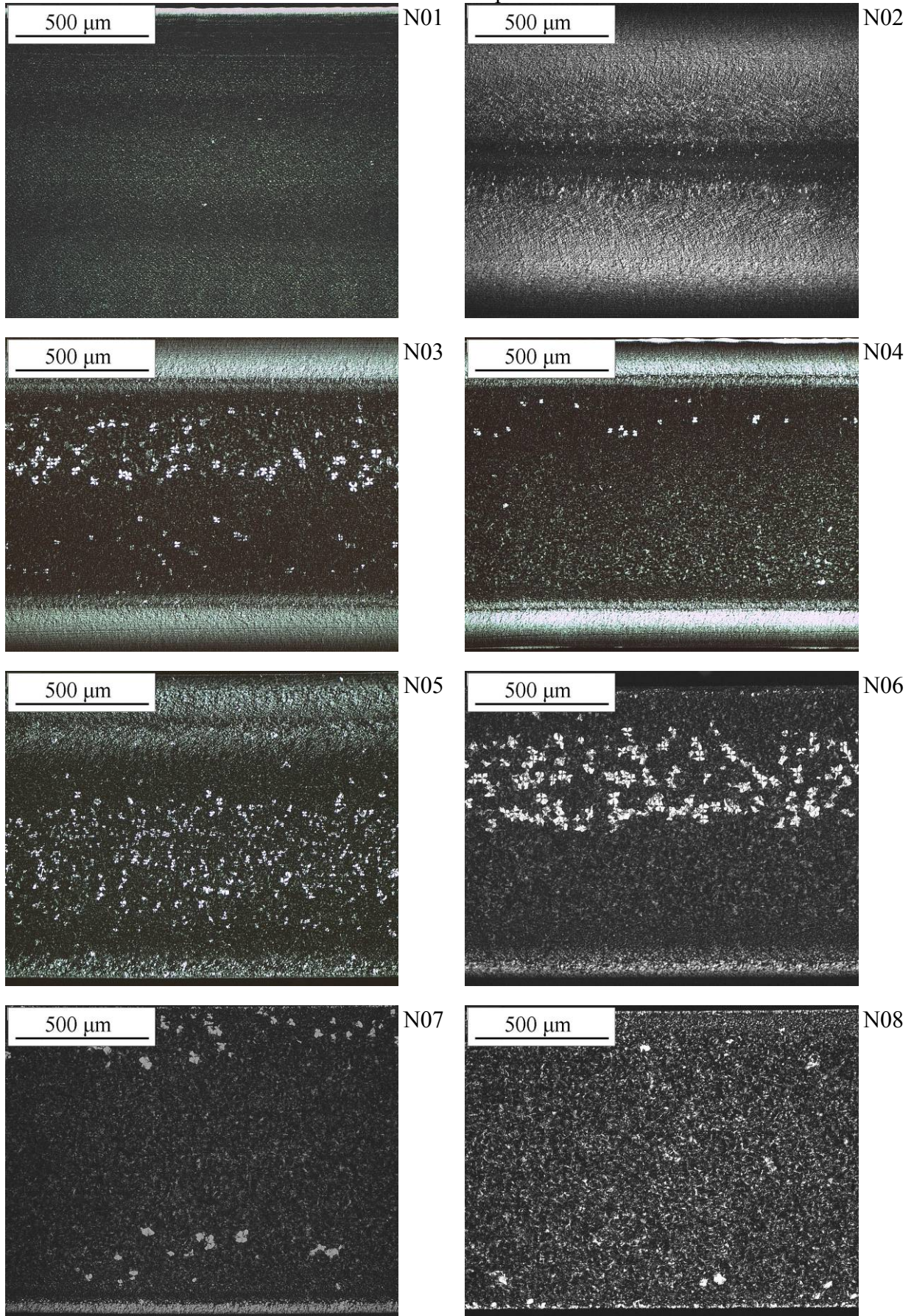
4.6.1 Versuchsparameter

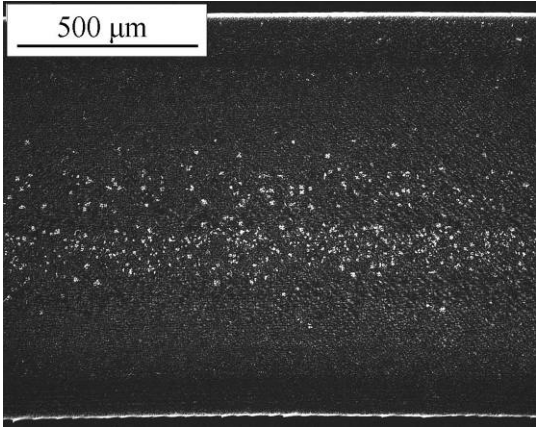
Die Versuche wurden mit einem Universalforschungsmikroskop DMPR & RXP der Firma Leitz durchgeführt. Es wurden Dünnschnittproben von 10 μm unter polarisiertem Durchlicht gemessen.

4.6.2 Ergebnisse

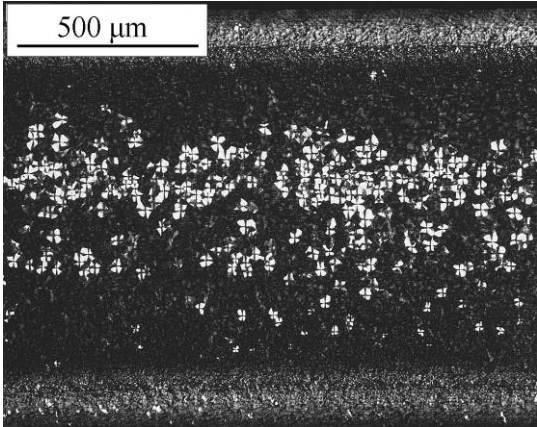
Tabelle 12 zeigt einen Schnitt der Halbzeuge über die Foliendicke. β -Modifikationen in unterschiedlichen Anteilen wurden bei den Halbzeugen N03-N08, N17 und N18 gemessen. Halbzeuge aus HB205TF (N01-N08, N17, N18) weisen eine grobsphärolithische Struktur auf. Halbzeuge aus HC205TF (N09-N16) sind von feinsphärolithischer Struktur. Die Halbzeuge N01, N06-N08 und N15-N17 besitzen eine homogene sphärolithische Struktur über die Foliendicke.

Tabelle 12: Lichtmikroskopische Aufnahmen

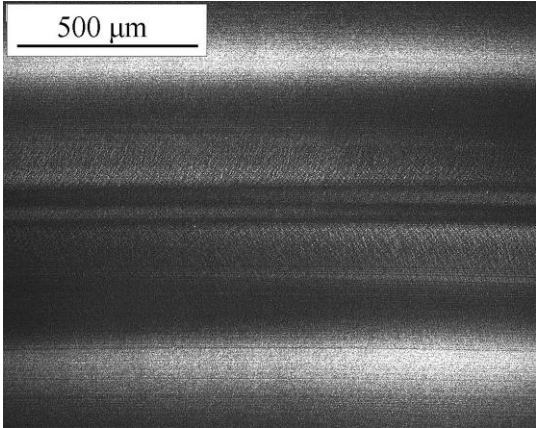




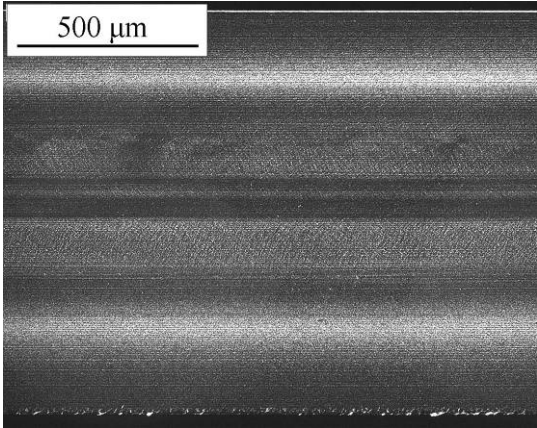
N17



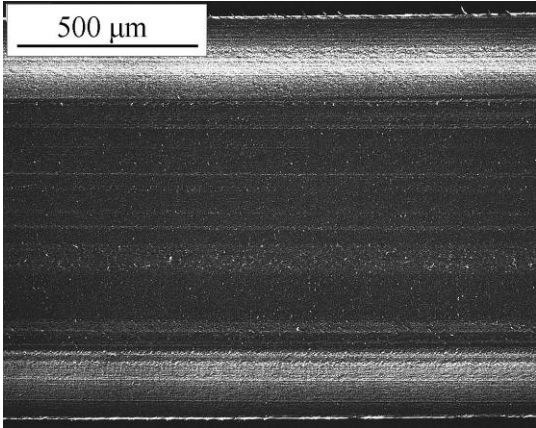
N18



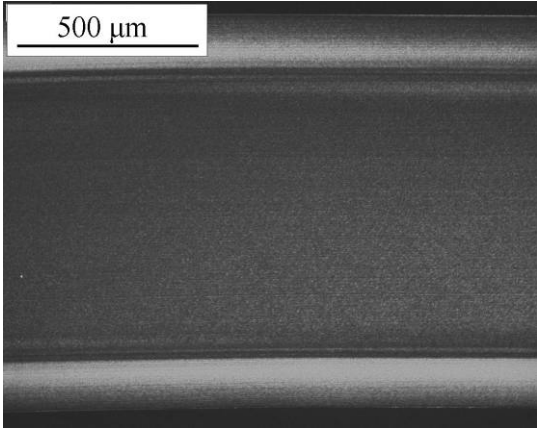
N09



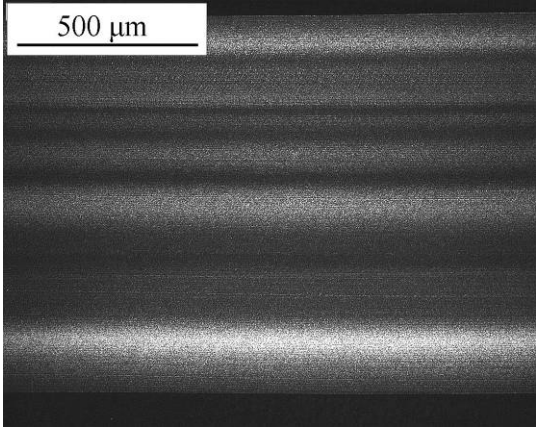
N10



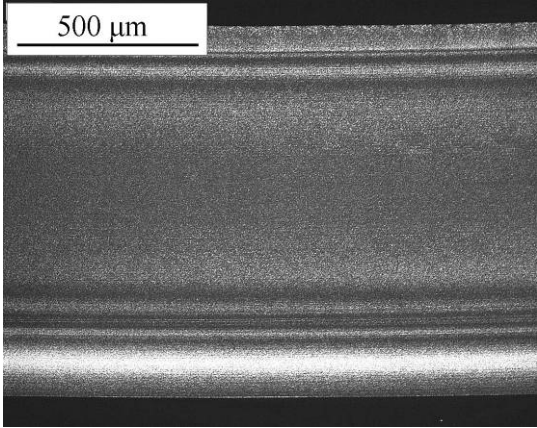
N11



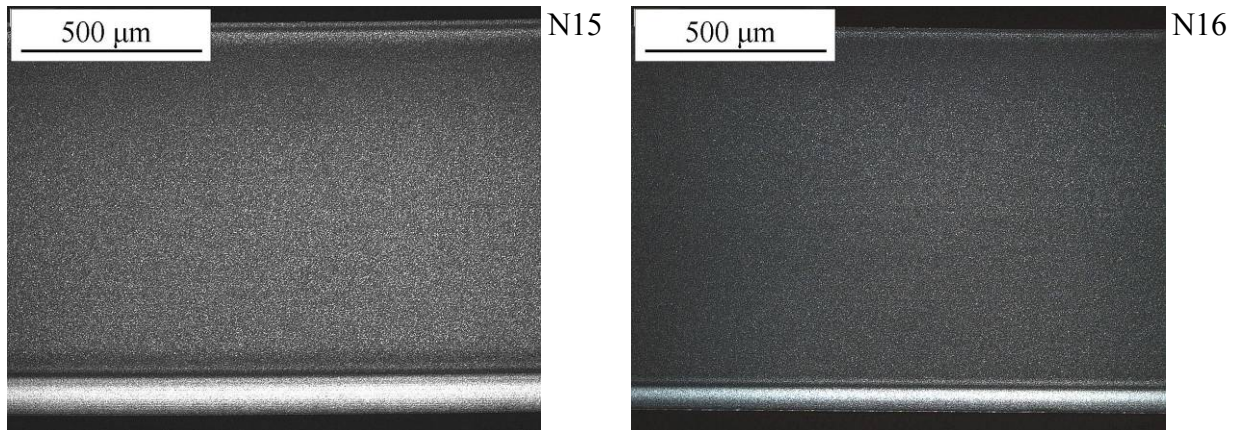
N12



N13



N14



4.7 Schmelze-Massefließrate (MFR)

Für die Bestimmung der Schmelze-Massefließrate wird die Probenschmelze bei definierter Temperatur in einem Zylinder mit konstanter Kraft beaufschlagt und über eine Düse ausgetragen. Der Masseaustritt über der Zeit ergibt die Fließfähigkeit (11).

$$\text{MFR}(T, m_{\text{nom}}) = \frac{600 \cdot m}{t} \quad (11)$$

T	Prüf­temperatur [°C]
m_{nom}	Nenn­masse [kg]
m	Mittelwert der Masse der ausgetragenen Abschnitte [g]
t	Zeitintervall für das Abschneiden [s]

4.7.1 Versuchsparameter

Versuche wurden nach DIN EN ISO 1133 [18] bei 230 °C mit einer Prüfmassa von 2,16 kg auf einem Fließprüfgerät des Typs Zwick 4106.200 durchgeführt. Die Halbzeuge wurden für die Messungen durch Zerschneiden in einen rieselfähigen Zustand gebracht. Granulate der Ausgangsmaterialien wurden unverändert geprüft.

4.7.2 Ergebnisse

Die Halbzeuge N02, N06 (Abb. 47) und N10, N14 (Abb. 48) zeigen eine deutliche Zunahme der Schmelze-Massefließrate im Vergleich zu den Ausgangsgranulaten. Die Erhöhung der Schmelze-Massefließrate erfolgt durch eine Verringerung der mittleren Molmasse aufgrund thermischer Belastung und langer Verweilzeit im Extruder. Halbzeuge, welche bei hoher Extrusionstemperatur und geringer Verweilzeit hergestellt wurden (N04, N08, N12, N16), zeigen eine geringe Zunahme der MFR-Werte. Die übrigen Herstellparameter haben keinen Einfluss auf das Fließverhalten der Proben.

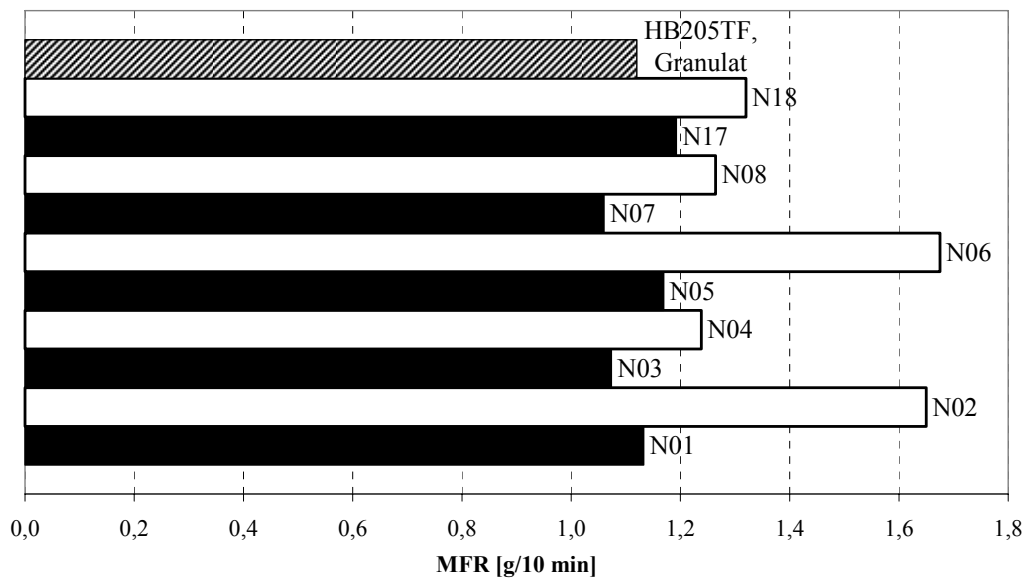


Abb. 47: MFR Messungen der Halbzeuge N01-N08, N17, N18

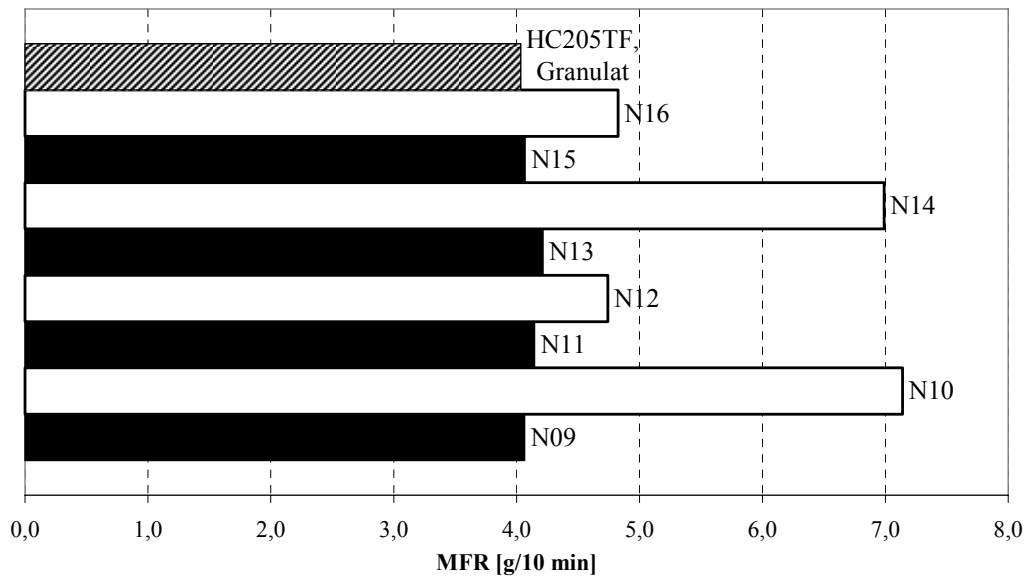


Abb. 48: MFR Messungen der Halbzeuge N09-N16

4.8 Scherrheologie, rheologische Eigenschaften oberhalb der Kristallitschmelztemperatur

Das Fließverhalten ist in Newtonsches-, dilatantes und strukturviskoses Verhalten unterscheidbar. Kunststoffschmelzen sind strukturviskos. Mit zunehmender Schergeschwindigkeit nimmt die Schubspannung degressiv zu, d.h. die Viskosität nimmt ab.

Zur Messung der viskoelastischen Schmelzeigenschaften mit einem Rotationsrheometer befindet sich eine Kunststoffschmelze zwischen zwei parallelen Platten (Abb. 49). Mit einer Platte wird eine schwingende Torsionsbeanspruchung mit der Kreisfrequenz ω bei einer Deformation γ aufgebracht. An der anderen Platte wird der zeitliche Verlauf des übertragenen Moments gemessen.

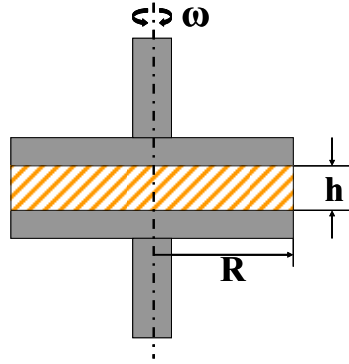


Abb. 49: Skizze Platte-Platte-Aufbau

Die Schubspannung τ am Rand der Platte wird unter der vereinfachten Annahme eines Newtonschen Materialverhaltens nach Formel (12) berechnet [14].

$$\tau = \frac{2}{\pi \cdot R^3} \cdot M \quad (12)$$

Auf Grund des viskoelastischen Verhaltens der Schmelze kommt es zu einer Phasenverschiebung δ der erzeugten und der gemessenen Deformation. Aus der Schubspannungsamplitude τ_0 und der Deformationsamplitude γ_0 werden Schubmodul G' (13), Verlustmodul G'' (14) und der Verlustfaktor $\tan \delta$ (15) berechnet.

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (13)$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (14)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (15)$$

Viskoses und elastisches Materialverhalten tritt immer zugleich auf. Die komplexe Scherviskosität η^* ist der Betrag des elastischen und viskosen Anteils (16).

$$\eta^* = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \eta' - i \cdot \eta'' = \frac{G''}{\omega} - i \frac{G'}{\omega} = \frac{\tau}{\omega \cdot \gamma_0} \sin \delta - i \frac{\tau}{\omega \cdot \gamma_0} \cos \delta \quad (16)$$

Die Messergebnisse sind abhängig von der molekularen Struktur der Probe, der Prüftemperatur, dem Druck, der Beanspruchungszeit und der Scherrate.

Im Folgenden sind die Bedeutungen der Kenngrößen zusammengefasst.

Speichermodul G' und Verlustmodul G'' :

Längere und verzweigte Moleküle können sich nur bei kleineren Frequenzen bewegen. Bei größeren Frequenzen behindern sie sich gegenseitig. G' und G'' steigen an. Bei kürzeren Molekülketten ist dies erst bei höheren Frequenzen der Fall. Ein im Vergleich niedriges G' bei hohen Frequenzen lässt auf wenig kurzkettige Moleküle schließen. Ein im Vergleich hohes G' bei niedrigen Frequenzen lässt auf viele langkettige Moleküle bzw. Vernetzungsvorgänge schließen. Ein im Vergleich steilerer Kurvenanstieg beschreibt eine engere Molmassenverteilung Q .

Verlustfaktor $\tan \delta$:

Das Verhältnis von viskosem und elastischem Anteil wird über den Verlustfaktor $\tan \delta$ beschrieben. Für $\tan \delta > 1$ dominiert die viskose Komponente des Scherverhaltens. Für $\tan \delta < 1$ dominiert die elastische Komponente. Zur Bestimmung von strukturellen Änderungen im Polymer wird eine horizontale Verschiebung der $\tan \delta$ -Kurven über der Kreisfrequenz ω bei gleichzeitiger G' - und G'' -Verschiebung durchgeführt. Stimmen die $\tan \delta$ -Kurven überein und haben die jeweiligen G' - und G'' -Kurven einen ähnlichen Verlauf, hat sich die Molmassenverteilung nicht geändert. Verlaufen sowohl $\tan \delta$ als auch G' und G'' unterschiedlich, lässt dies auf eine strukturelle Änderung im Polymer schließen [62].

Crossover Point (COP):

Der COP als Schnittpunkt von G' und G'' beschreibt den Übergang von viskosem zu elastischem Verhalten. Eine Verschiebung des COP steht für eine Veränderung der Molmasse. Erfolgt eine zur ω -Achse parallele Verschiebung des COP hin zu höheren Werten, lässt dies auf eine verringerte mittlere Molmasse bei gleichbleibender Molmassenverteilung schließen. Eine COP-Verschiebung parallel zur G' G'' -Achse hin zu niedrigeren Werten lässt auf eine breitere Molmassenverteilung schließen.

Normierte komplexe Scherviskosität η^* / η_0^* als Funktion von $\eta_0^* \cdot \dot{\gamma}$:

Eine verringerte Viskosität bei geringen Scherraten kann auf eine Reduzierung der Molmasse hindeuten. Konvergenz gegen die Nullviskosität η_0^* bereits bei hohen Frequenzen deutet auf eine enge Molmassenverteilung hin. Liegen eine frühe Konvergenz zum Newtonschen Fließbereich und ein steiler strukturviskoser Abfall bei hohen Frequenzen im Vergleich zum Referenzgranulat vor, weist die Probe eine engere Molmassenverteilung als das Referenzgranulat auf. Zeigt der Kurvenverlauf ein deutlich strukturviskoseres Verhalten im

Vergleich zum Referenzgranulat, ist auf eine breitere Molmassenverteilung der Probe zu schließen [81].

4.8.1 Versuchsparemeter

Die Versuche wurden auf einem Rotationsrheometer Rheometrics Dynamic Stress Rheometer DSR 200 durchgeführt. Verwendet wurde ein Platte-Platte-Aufbau mit einem Scheibendurchmesser von 25 mm mit einem Plattenabstand von 1 mm. Zur Gewährleistung der größtmöglichen Konstanz der Viskosität über die Prüfzeit wurde ein time-sweep-Test durchgeführt. Die Haltezeit betrug 900 s bei konstanter Schubspannungsamplitude von 0,5 kPa und 1 rad/s. Die Prüftemperatur wurde daraufhin auf 180 °C festgelegt. Es wurde mit konstanter Schubspannungsamplitude von 1 kPa bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega=0,1-100$ rad/s gemessen.

4.8.2 Ergebnisse

Ausgewertet wurden Schubmodul G' , Verlustmodul G'' sowie der Verlustfaktor $\tan \delta$. Für eine qualitative Veranschaulichung der Messergebnisse wurde die komplexe Scherviskosität η^* auf die Nullviskosität η_0^* normiert und über der normierten Scherrate $\eta_0^* \cdot \dot{\gamma}$ dargestellt. Die Nullviskosität η_0^* wurde im Bereich kleiner Schergeschwindigkeiten ($\omega=0,1$ rad/s), also bei konstanter Viskosität im Newtonschen Fließbereich, ermittelt. Beispielhaft sind die Ergebnisse der Halbzeuge N01 (Abb. 50, Abb. 51) und N02 (Abb. 52, Abb. 53) jeweils im Vergleich zum Ausgangsgranulat HB205TF (GHB) dargestellt. N01 ist ein molekular wenig verändertes Halbzeug. N02 hat eine Reduktion der mittleren Molmasse und eine Verengung der Molmassenverteilung.

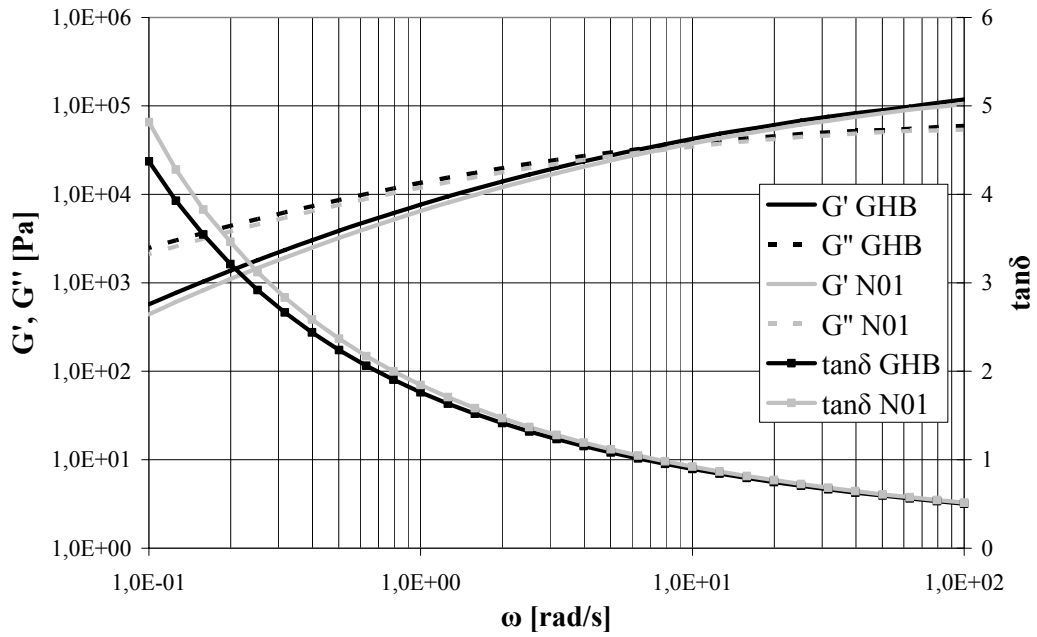


Abb. 50: Schubmodul G' , Speichermodul G'' und Verlustfaktor $\tan\delta$ der Probe N01

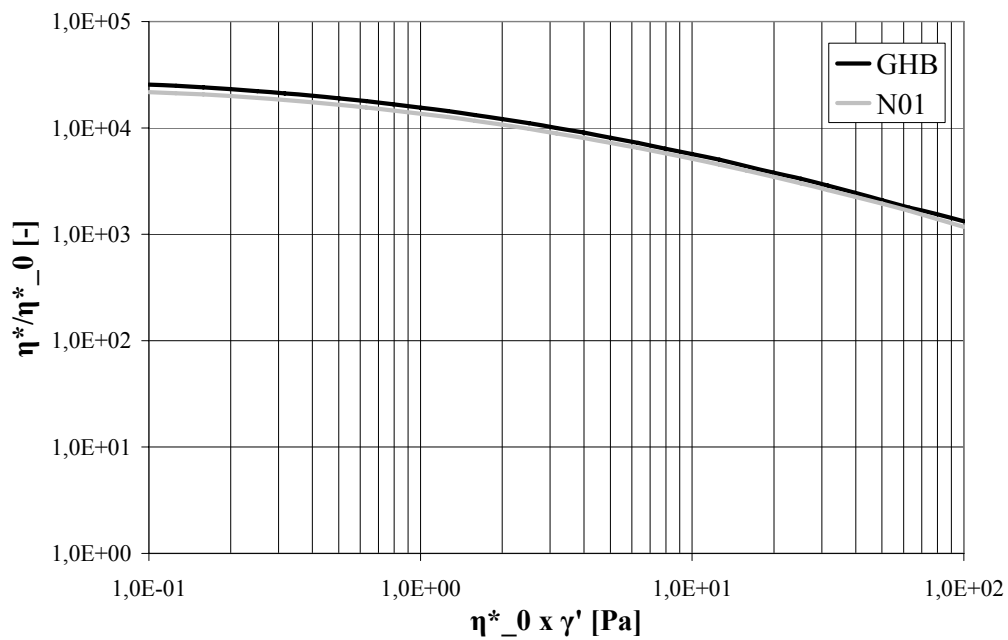


Abb. 51: Normierte Viskosität in Abhängigkeit der normierten Scherrate der Probe N01

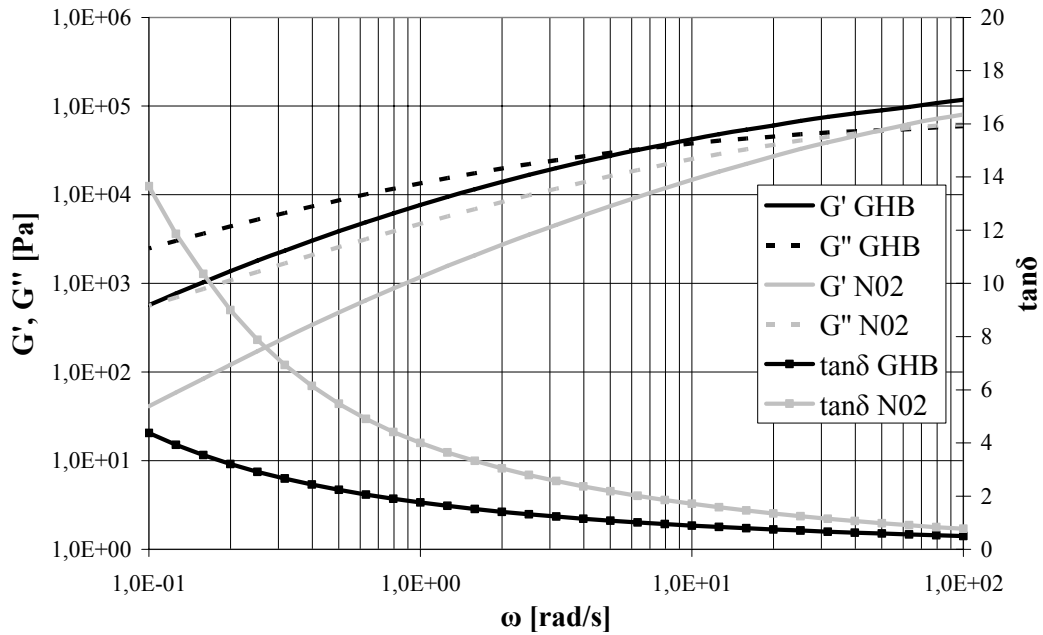


Abb. 52: Schubmodul G' , Speichermodul G'' und Verlustfaktor $\tan\delta$ der Probe N02

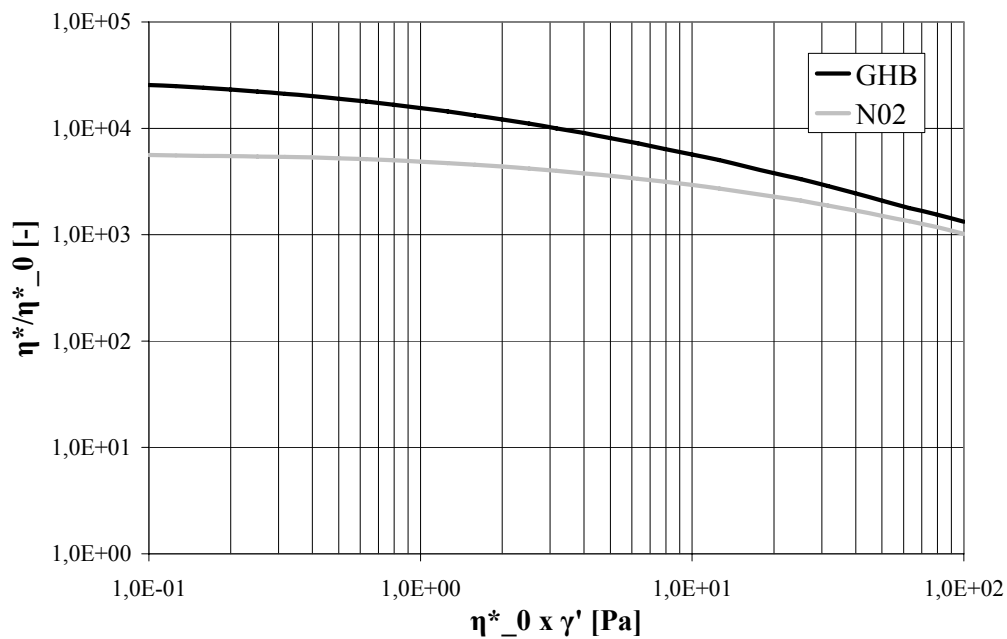


Abb. 53: Normierte Viskosität in Abhängigkeit der normierten Scherrate der Probe N02

Die Halbzeuge N01, N03-N05, N07-N09, N11, N13, N15, N17 und N18 zeigen keine detektierbare Veränderung der mittleren Molmasse und der Molmassenverteilung. Eine deutliche molekulare Veränderung wurde bei den Halbzeugen N02, N06, N10 und N14 festgestellt. Diese wurden bei der Extrusion bei einer langen Verweilzeit thermisch stark

belastet. Die Halbzeuge N12 und N16 zeigen ebenfalls eine molekulare Veränderung, welche auf die hohe thermische Belastung bei kurzer Verweilzeit zurückzuführen ist.

Die ermittelten Nullviskositäten η_0^* , COP-Verschiebungen und Viskositätsänderungen während des time-sweeps sind in Tabelle 13 und Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 13: η_0^* , COP und Viskositätsänderung für Halbzeuge aus HB205TF

	GHB	N01	N02	N03	N04	N05	N06	N07	N08	N17	N18
Nullviskosität η_0^* [Pas]	25500	21628	5623	26030	20400	24570	4430	24881	20675	22249	23461
COP [rad/s]	6,6	7,4	47,5	6,7	8,6	7,0	61,6	6,7	8,4	7,5	7,1
Viskositätsänderung (time sweep) [%]	-0,9	-0,7	28,8	-0,2	0,1	0,1	2,5	0,2	-1,0	-2,0	1,5

Halbzeuge mit einer Veränderung der Molmasse oder Molmassenverteilung sind anschließend beschrieben.

N02:

Die verringerte Nullviskosität η_0^* und die Verschiebung des COP lässt im Vergleich zum Ausgangsgranulat auf eine Reduktion der mittleren Molmasse schließen. Die deutlichere Konvergenz zum Newtonschen Fließbereich bis zu hohen Frequenzen und die Verschiebung des COP sind Anzeichen für eine Verengung der Molmassenverteilung. Die Viskosität während des time-sweep-Tests steigt stark an, was eine eindeutige Interpretation der Ergebnisse erschwert.

N06:

Die Ergebnisse für N06 zeigen eine Reduktion der mittleren Molmasse. Diese ist stärker ausgeprägt als bei N02. N06 hat eine Verengung der Molmassenverteilung.

Tabelle 14: η_0^* , COP und Viskositätsänderung für Halbzeuge aus HC205TF

	GHC	N09	N10	N11	N12	N13	N14	N15	N16
Nullviskosität η_0^* [Pas]	8355	8494	2376	8760	5425	6726	1421	8471	3920
COP [rad/s]	16,5	18,3	112,7	16,7	28,7	19,9	302,0	17,4	45,8
Viskositätsänderung (time sweep) [%]	-10,5	-8,7	62,0	-9,3	-11,7	-9,0	27,4	-12,3	-10,4

N10:

Das Halbzeug N10 hat eine sehr starke Viskositätszunahme von 62 % während des time-sweeps. Die deutliche Verschiebung des COP und die stark verringerte Nullviskosität η_0^* lassen auf eine Reduktion der mittleren Molmasse schließen. Wie bei Halbzeug N02 wird von einer Verengung der Molmassenverteilung ausgegangen.

N12:

N12 hat eine geringe Reduktion der Nullviskosität η_0^* und eine Verschiebung des COP. Dies deutet auf eine geringfügige Reduktion der mittleren Molmasse hin. Eine Änderung der Molmassenverteilung wurde nicht festgestellt.

N14:

Das Halbzeug N14 hat eine sehr starke Verringerung der mittleren Molmasse, erkennbar an der Verschiebung des COP und der reduzierten Nullviskosität η_0^* . Wie bei Halbzeug N02 wird auch hier von einer Verengung der Molmassenverteilung ausgegangen.

N16:

Wie bei den Halbzeugen N12 und N14 ist bei N16 eine deutliche Änderung der strukturellen Eigenschaften der Kunststoffschmelze zu erkennen. Die Reduktion von η_0^* und die Verschiebung des COP zeigen eine Verengung der Molmassenverteilung und eine Verringerung der mittleren Molmasse.

4.9 Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse (DMTA), rheologische Eigenschaften unterhalb der Kristallitschmelztemperatur

Die DMTA dient der Ermittlung von elastischem und viskosem Materialverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur und der Belastungsgeschwindigkeit unterhalb der Schmelztemperatur. Hierfür wird eine Probe einer oszillierenden Schwingung bei einer geringen Belastung im linear-elastischen Bereich unterworfen. Gleichzeitig wird die zeitliche Verzögerung der durch die Probe übertragenen Kraft gemessen. Es werden Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit der Frequenz und der Temperatur bestimmt. Dies ermöglicht Rückschlüsse auf das viskoelastische Materialverhalten und Übergangsbereiche.

Die DMTA wurde bereits für die Detektierung geringer Materialunterschiede in Halbzeugen herangezogen [57]. Die Temperaturabhängigkeit des Verlustfaktors $\tan \delta$ bestimmt das Verarbeitungstemperaturfenster für den Thermoformprozess. Ideal ist eine große Konstanz über einen weiten Temperaturbereich [54]. Die Bestimmung des Verarbeitungs-

Temperaturfensters mit Hilfe der DMTA zeigt eine gute Übereinstimmung mit realen Thermoformparametern [50]. Hat $\tan \delta$ eine starke Geschwindigkeitsabhängigkeit, wird der Umformvorgang leicht von Schwankungen in der Prozessführung von Verfahrenbewegungen beeinflusst [59]. Der Versuch kann unter Verwendung unterschiedlicher Probengeometrien mit unterschiedlichen Deformationsarten durchgeführt werden [19].

4.9.1 Versuchsparmeter

Die Versuche wurden auf einem Torsions-Rheometer, Typ Rheometrics RDS-2, in Anlehnung an DIN EN ISO 6721-1 [19] im Platte-Platte-Modus durchgeführt. Die Platten haben eine geriffelte Oberfläche und einen Durchmesser von 13 mm. Die Normal-Druckkraft während der Messung betrug 6 N. Die Proben wurden mit einer Torsions-Deformation von 0,4 % bei Frequenzen von 0,1 Hz, 1 Hz und 10 Hz in einem Temperaturbereich von 140-175 °C geprüft. Die Temperaturschritte für die Prüfung betragen 2 °C.

4.9.2 Ergebnisse

Abb. 54 zeigt am Beispiel des Halbzeugs N01 den Verlauf von Schubmodul G' , Verlustmodul G'' und Verlustfaktor $\tan \delta$.

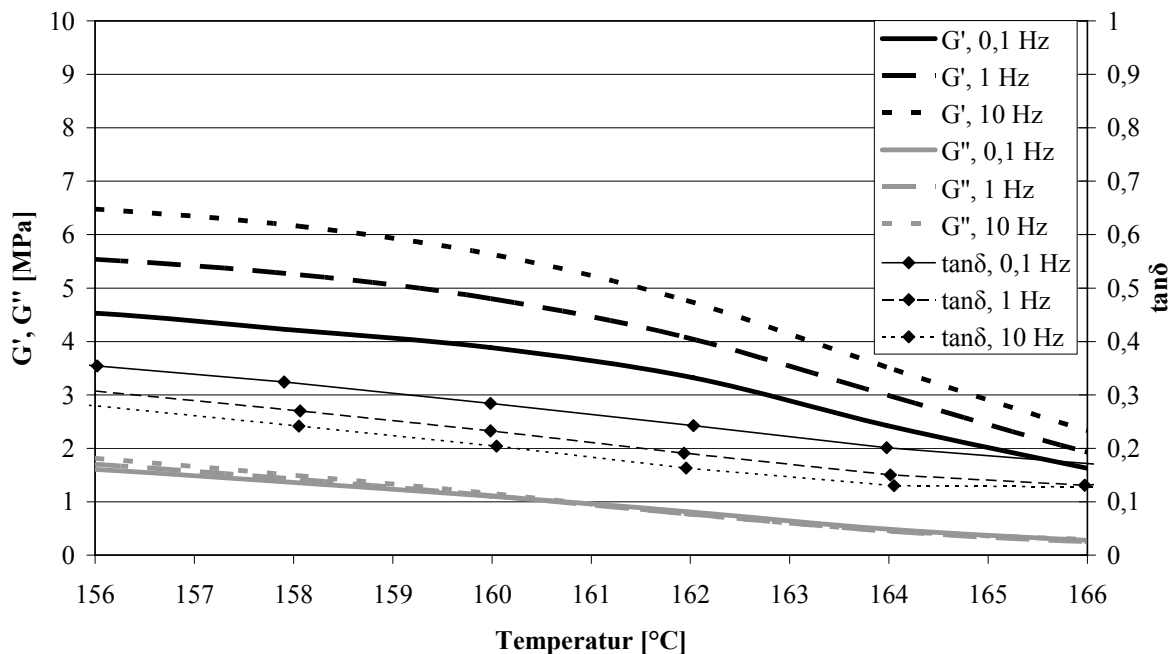


Abb. 54: DMTA Versuch Halbzeug N01

Die Temperaturabhängigkeit Schubmoduls G' ist ein Maß für die Empfindlichkeit eines Halbzeuges auf eine Veränderung in der Verarbeitungstemperatur. Je geringer die Zunahme des Schubmoduls, desto größer ist das Verarbeitungs-Temperaturfenster eines Halbzeuges. Die Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls wurde aus dem Verhältnis des Schubmoduls G' 5 K unterhalb der Kristallitschmelztemperatur T_{pm} und G' bei Kristallitschmelztemperatur T_{pm} bestimmt (Abb. 55). T_{pm} wurde für die jeweiligen Rohstoffe im DSC-Versuch bestimmt (Kapitel 4.2).

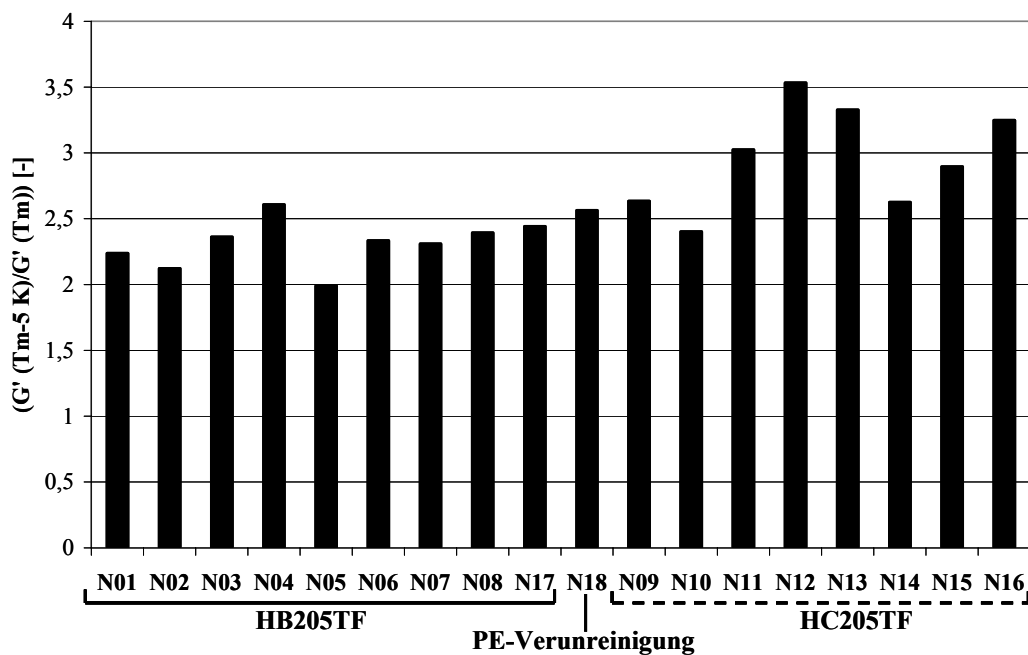
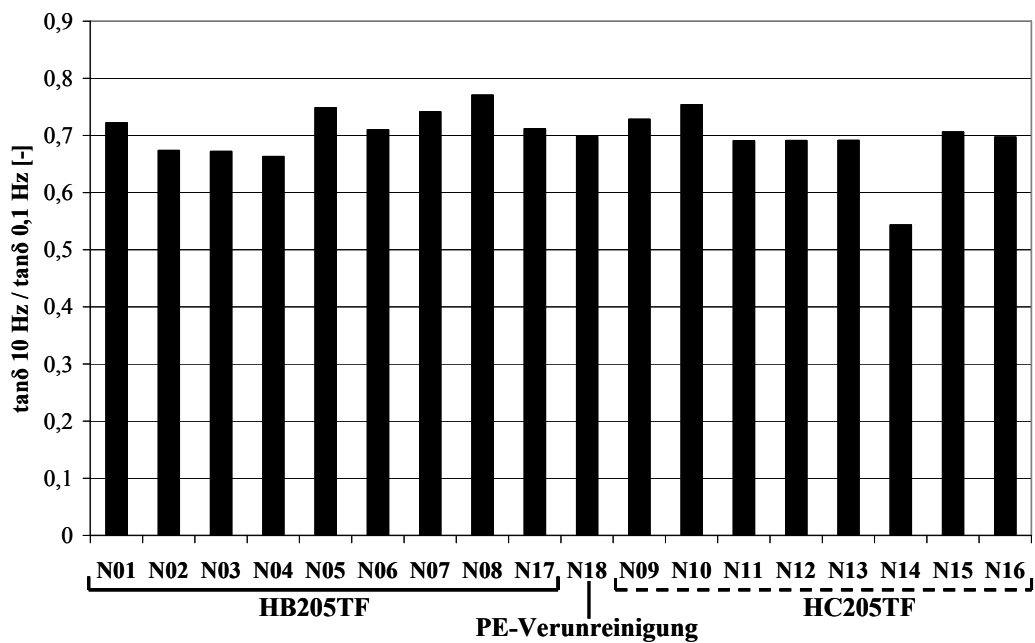


Abb. 55: Temperaturabhängigkeit G' bei 0,1 Hz

Halbzeuge aus HB205TF besitzen ein größeres Verarbeitungs-Temperaturfenster als Halbzeuge aus HC205TF

Die Bestimmung der Frequenzabhängigkeit des Schubmoduls erfolgt über den Verlustfaktor $\tan \delta$ [59]. Bei allen Halbzeugen ist der gemessene Verlustmodul G'' nahezu frequenzunabhängig. Eine Frequenzerhöhung bewirkt eine Zunahme des Schubmodules G' . Der Verlustfaktor $\tan \delta$ nimmt daher bei zunehmender Frequenz ab (Abb. 56). Das Halbzeug N14 hat hier im Gegensatz zu allen anderen Halbzeugen eine starke Frequenzabhängigkeit.

Abb. 56: Frequenzabhängigkeit von $\tan \delta$ bei 160 °C

4.10 Biaxiale Verstreckung

Das TMC (Thermoforming Material Characterisation)-Verfahren wurde von Hegemann [33] entwickelt. Der Versuch stellt das Umformen eines Halbzeuges durch einen Vorstreckstempel unter isothermen Bedingungen dar. Der Hauptunterschied zum realen Thermoformprozess ist bei diesem Prüfverfahren die Art der Halbzeugerwärmung. Im Industrieinsatz werden zumeist Strahlungs- bzw. Kontaktheizungen angewandt. Im TMC-Verfahren wird das Halbzeug durch Konvektion in einem Umluftofen erwärmt. Dies gewährleistet die notwendige sichere Temperaturführung während des Versuches. Eine Abweichung in der Aufheizzeit im Vergleich zum realen Thermoformprozess wird somit bewusst hingenommen. Der schematische Aufbau der TMC-Anlage ist in Abb. 57 dargestellt.

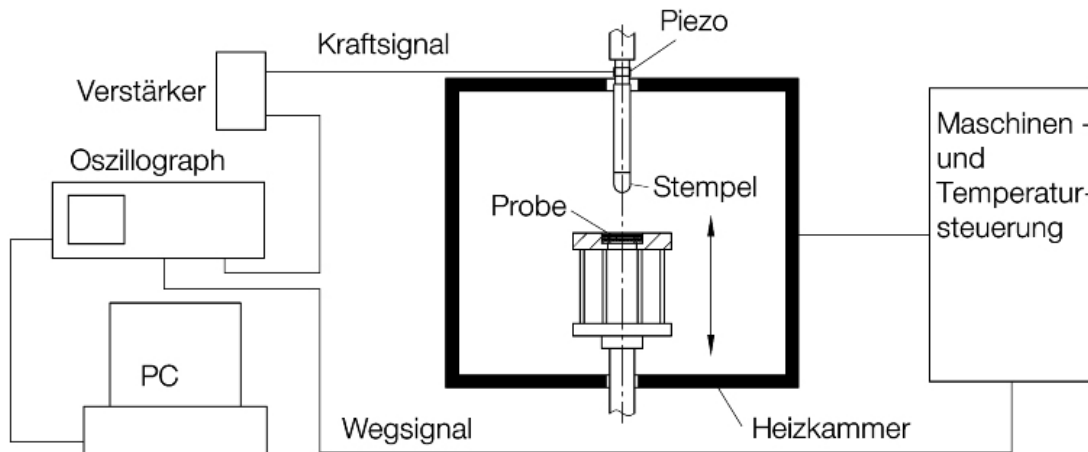


Abb. 57: Schematische Darstellung TMC-Aufbau [33]

Die Prüfapparatur ist auf einer servohydraulischen Universalprüfmaschine des Typs HUS1 der Firma MFL-Systeme aufgebaut. Die maximale Prüfgeschwindigkeit beträgt 1 m/s. Die Temperierkammer Brabender Realtest, Modell TEE 100/80-X S, wird für diese Anwendung in einem Bereich bis 200 °C betrieben. Die Temperaturgenauigkeit beträgt 2 °C über der Raumdiagonalen.

Der Vorstreckstempel aus Stahl mit einem Durchmesser von 30 mm hat eine polierte Oberfläche. Der Einspanndurchmesser des Halbzeuges beträgt 40 mm (Abb. 58).

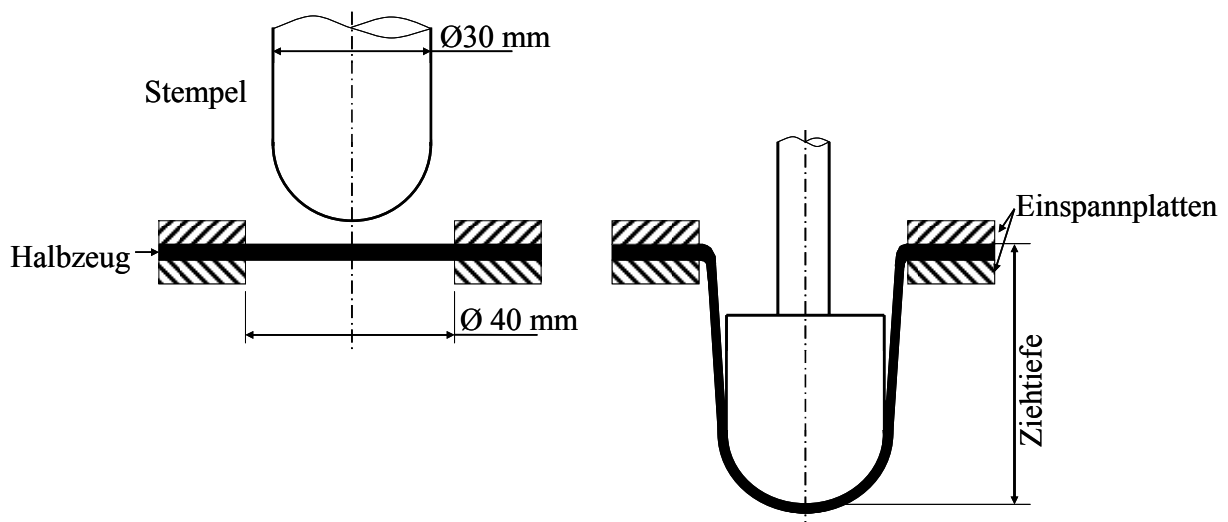


Abb. 58: Stempel- und Einspanngeometrie; Funktionsprinzip

Im Versuchsablauf wird das erwärmte Halbzeug durch den Stempel verstrekt. Hierfür wird die Einspannvorrichtung mit festgelegter Geschwindigkeit in Richtung des Vorstreckstempels bewegt. Die aus der Verstreckung des Halbzeuges resultierende Reaktionskraft wird über

einen Piezo-Kraftaufnehmer gemessen. Das Piezo-Kraftsignal wird von einem Messkraftverstärker gewandelt. Die Wegaufnahme erfolgt induktiv. Die Aufzeichnung des Weg- und Kraftsignals erfolgt über ein Speicheroszilloskop der Firma Nicolet.

Das Halbzeug wird mit einem pneumatischen Spannsystem fixiert, welches außerhalb der Prüfkammer betätigt wird (Abb. 59). Die Anpresskraft ist stufenlos regulierbar.



Abb. 59: TMC Prüfkammer

4.10.1 Versuchsparameter

Mit allen Halbzeugen wurden Versuche bei 150 °C, 155 °C und 160 °C durchgeführt. Die Prüfgeschwindigkeiten von 20 mm/s, 200 mm/s und 500 mm/s decken einen weiten Bereich der industrieeüblichen Verstreckgeschwindigkeiten beim Thermoformen ab. Je Einstellung wurden 3 Versuche zur Mittelwertbildung durchgeführt. Die Gesamtheizzeit einer Probe betrug 5 Minuten. Nach einer Heizzeit von 2,5 Minuten wurde das Halbzeug durch das pneumatische Spannsystem zwischen den Einspannplatten fixiert. Eigenspannungen im Halbzeug konnten sich abbauen, bevor die Einspannung erfolgte. Dies verhindert ein unerwünschtes Aufstellen der Folie innerhalb des Verformungsbereiches. In Vorversuchen wurde die Flächenpressung der Einspannplatten auf 0,45 N/mm² festgelegt. Die Nachführung von Material aus dem Einspannbereich bei der Verstreckung wurde so verhindert.

4.10.2 Ergebnisse

Alle Kraftwerte sind auf eine Halbzeugdicke von 1 mm normiert. Die Auswertung der Reaktionskräfte in Abhängigkeit der Temperatur und der Verstreckgeschwindigkeit erfolgte bei Ziehtiefen von 5 mm und 60 mm (Abb. 60). Die Auswertung deckt die im Thermoformprozess üblichen Verstreckgrade ab.

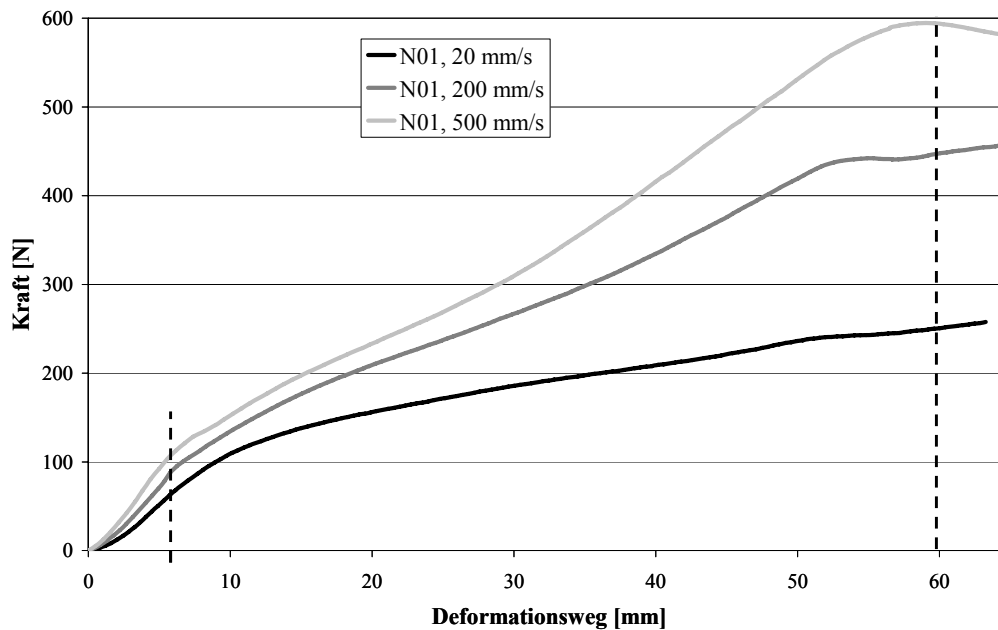


Abb. 60: Auswertung der Verstreckkräfte bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten und 5 mm bzw. 60 mm Ziehtiefe am Beispiel N01

Halbzeuge aus HC205TF zeigen gegenüber HB205TF bei gleichen Prüfbedingungen und einer Ziehtiefe von 5 mm generell eine geringere Verstreckkraft (Abb. 61).

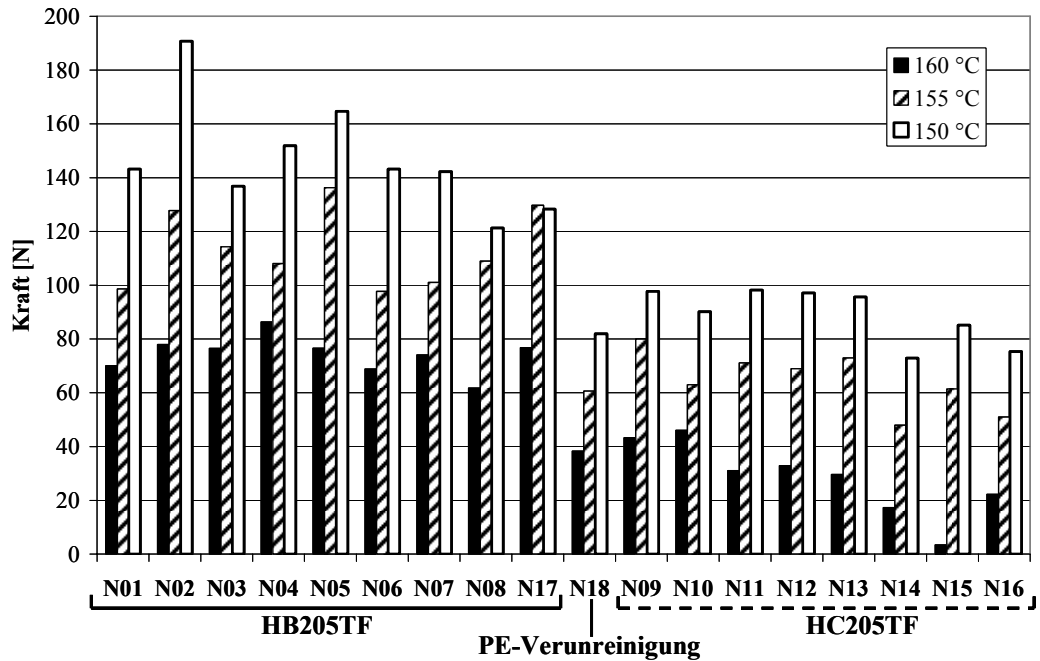


Abb. 61: Temperaturabhängigkeit der Verstreckkräfte bei 200 mm/s, 5 mm Ziehtiefe

Dies ist durch die unterschiedlichen Schmelztemperaturen der Werkstoffe zu erklären. Bei geringen Ziehtiefen kommt es noch nicht zu einer Streckverfestigung der Molekülketten. Der Einfluss von Orientierung und Moleküleigenschaften auf die Reaktionskraft ist somit gering. Das Halbzeug N15 hat die stärkste Temperaturabhängigkeit der Verstreckkraft bei 5 mm Ziehtiefe.

Bei einer Ziehtiefe von 60 mm (Abb. 62) kommt es zu einer großen Verstreckung der Molekülketten. Orientierungen und Moleküleigenschaften zeigen einen größeren Einfluss auf die gemessene Reaktionskraft. Die Halbzeuge haben unterschiedlich stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeiten der Verstreckkraft. Besonders die bei der Extrusion thermisch stark belasteten Halbzeuge N06, N10 und N14 zeigen eine geringe Reaktionskraft. Das ebenfalls thermisch stark belastete Halbzeug N02 zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit.

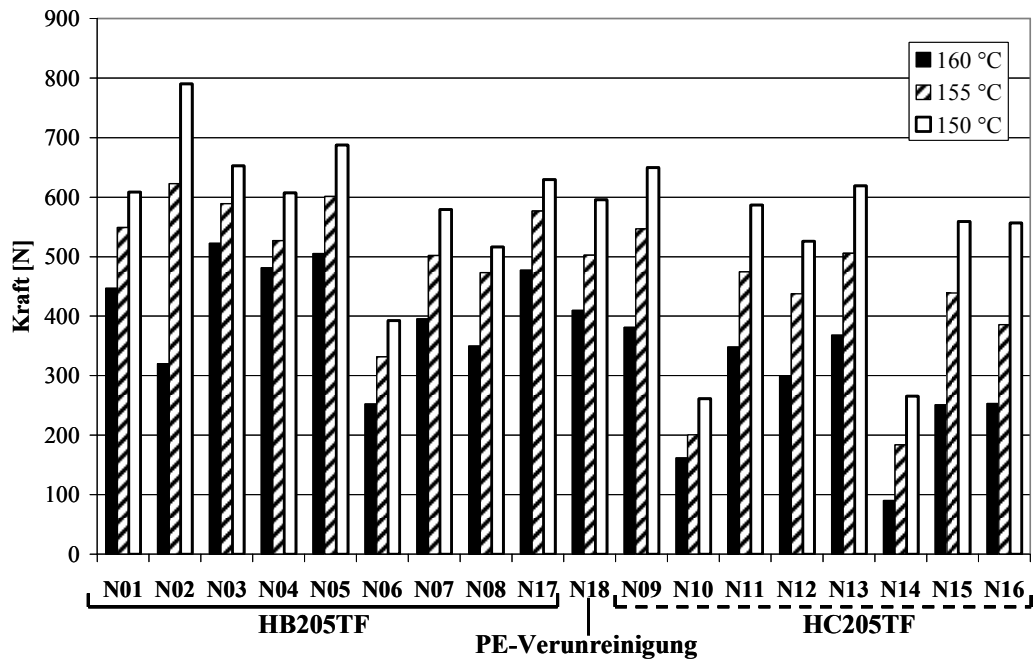


Abb. 62: Temperaturabhängigkeit der Verstreckkräfte bei 200 mm/s, 60 mm Ziehtiefe

Die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Verstreckkräfte hat aus den selben Gründen wie bei der Temperaturabhängigkeit deutliche Unterschiede bei 5 mm (Abb. 63) und 60 mm (Abb. 64) Ziehtiefe. Bei einer geringen Ziehtiefe benötigt N15 die geringste Verstreckkraft und hat eine untypische Geschwindigkeitsabhängigkeit mit einem Abfall der Reduktionskraft bei steigender Prüfgeschwindigkeit.

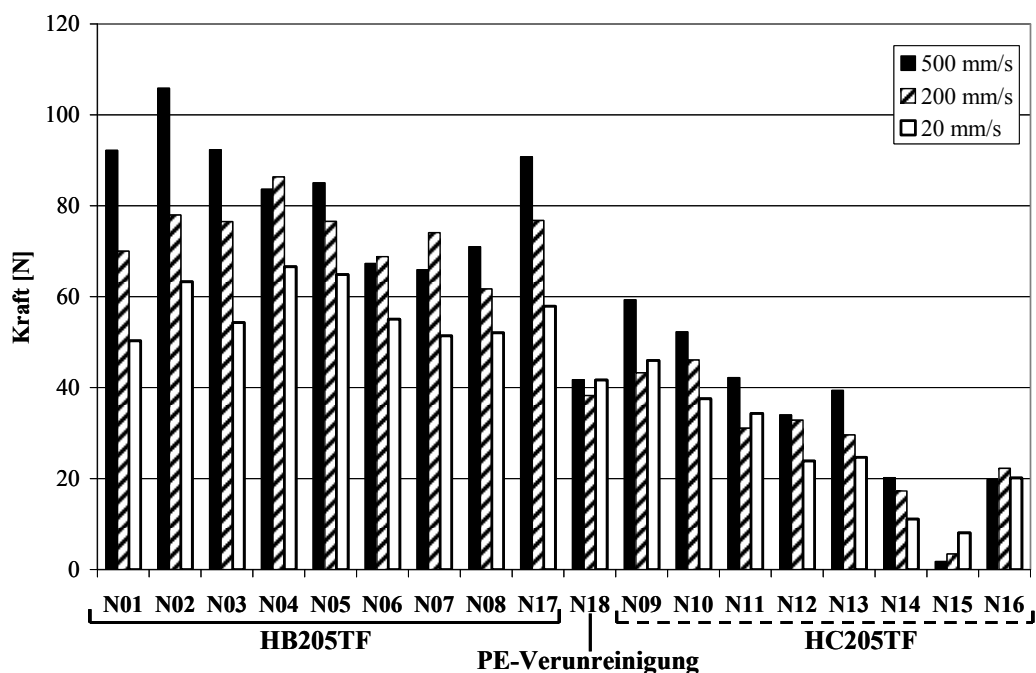


Abb. 63: Geschwindigkeitsabhängigkeit der Verstreckkräfte bei 160 °C, 5 mm Ziehtiefe

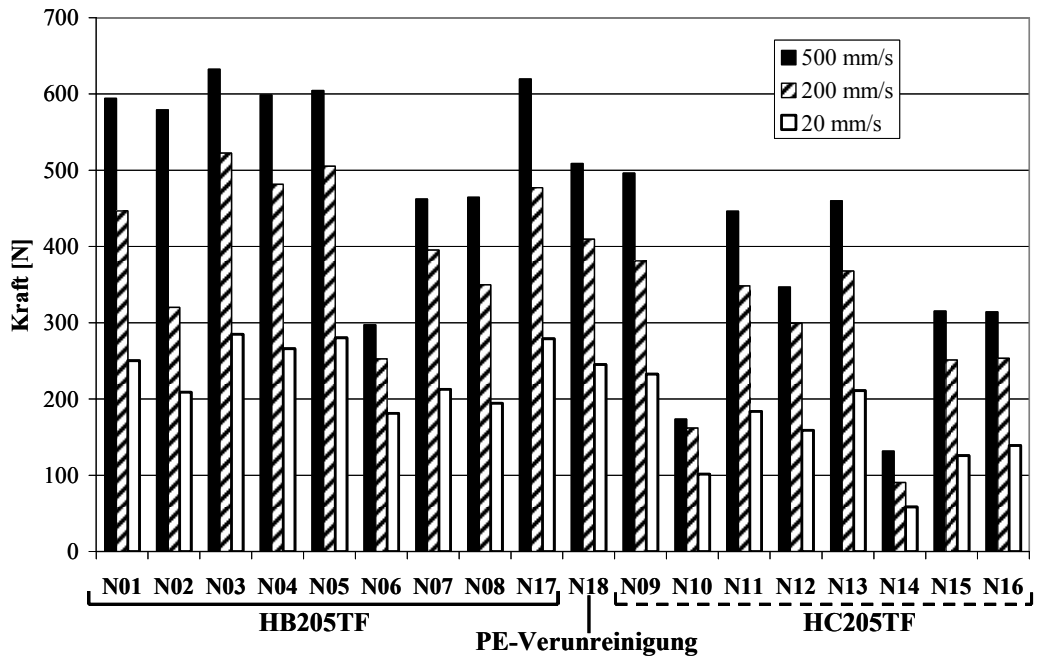


Abb. 64: Geschwindigkeitsabhängigkeit der Verstreckkräfte bei 160 °C, 60 mm Ziehtiefe

Das Auftreten einer Streckgrenze ist bei den Halbzeugen N14 und N10 bei allen Prüfbedingungen zu beobachten. Halbzeuge aus HB205TF (N01-N08, N17, N18) haben bei 150 °C und 20 mm/s eine Streckgrenze. Halbzeuge aus N02 haben zusätzlich bei 160 °C und 20 mm/s (Abb. 65) und N06 bei 150 °C und 200 mm/s eine Streckgrenze.

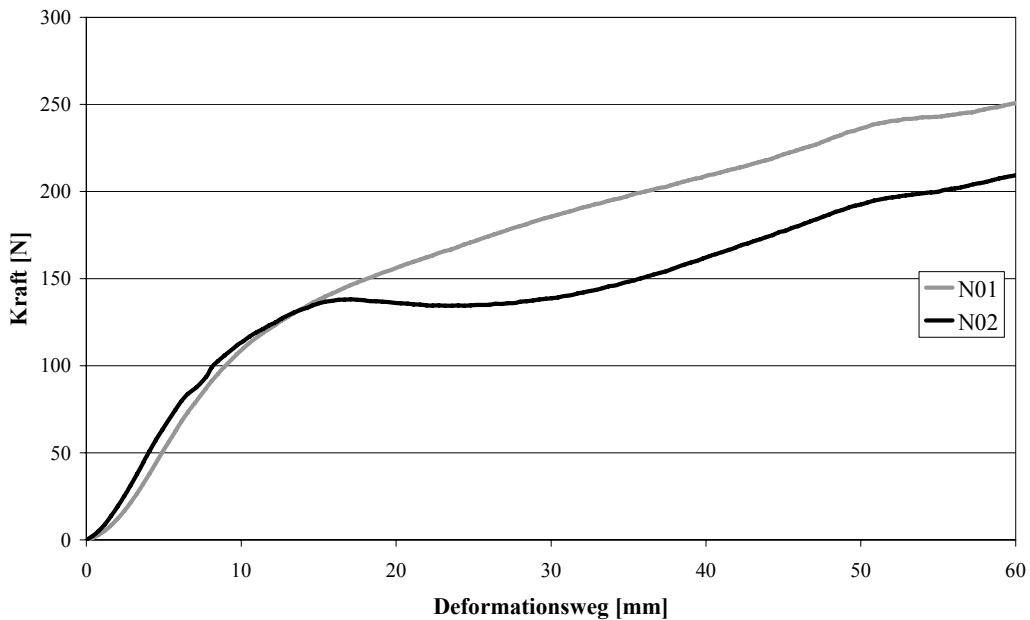


Abb. 65: Auftreten einer Streckgrenze bei einer Prüftemperatur von 160 °C und einer Verstreckgeschwindigkeit von 20 mm/s

4.11 Durchhangversuch

Der Durchhangversuch stellt das Durchhängen des Halbzeuges aufgrund der Erwärmung und der wirkenden Gewichtskraft des Halbzeuges in einer Thermoformanlage nach.

4.11.1 Versuchsparameter

Für den Versuch wurde das Halbzeug in eine Probenhalterung eingespannt (Abb. 66). Die Probenhalterung hat eine Bohrung mit 75 mm Durchmesser. Die Probe und die Halterung befanden sich beide auf Raumtemperatur, als sie in einen Umluftofen mit 190 °C gegeben wurden. Es wurde die Zeit bis zum Erreichen von 10 mm Durchhang gemessen.

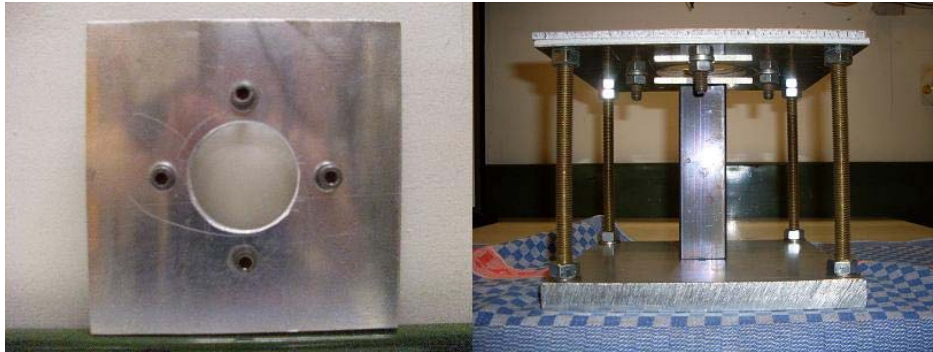


Abb. 66: Aufbau Durchhangversuch

4.11.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in Abb. 67 und Abb. 68 mit dem Bezug zu Prüfkörperdicken dargestellt. Die Prüfkörperdicke übt einen Einfluss auf das Versuchsergebnis aus. Eine Dickenzunahme führt zu einer längeren Aufheizzeit, aber auch zu einer größer wirkenden Gewichtskraft. Eine Einzelbetrachtung des Dickeneinflusses auf den Durchhang ist an den vorliegenden Halbzeugen nicht möglich.

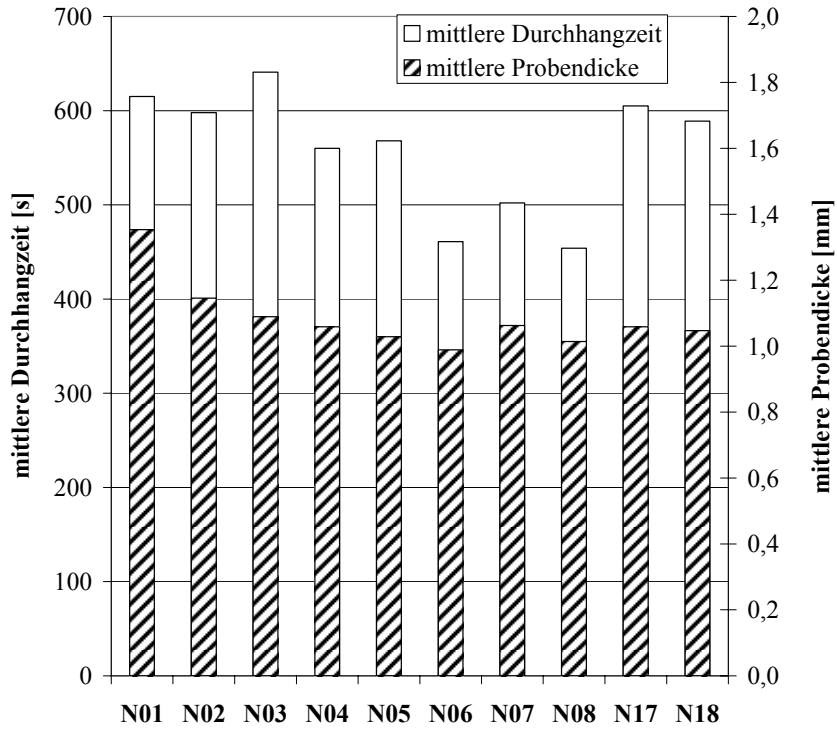


Abb. 67: Durchhangzeit der Halbzeuge N01-N08, N17 und N18

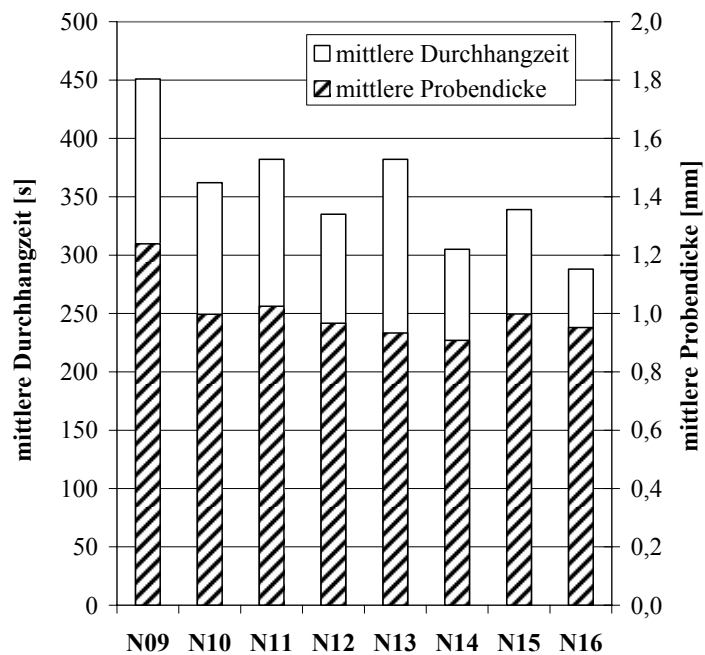


Abb. 68: Durchhangzeit der Halbzeuge N09-N16

Der verwendete Rohstoff hat den größten Einfluss auf das Versuchsergebnis. Die Schmelztemperatur beim Extrusionsprozess hat bei Halbzeugen aus demselben Rohstoff einen großen Einfluss auf die Durchhangzeit. Eine Erhöhung der Schmelztemperatur führt zu

einem schnelleren Durchhang. Eine Erhöhung der Chill-Roll-Temperatur und eine erhöhte Extrusionsgeschwindigkeit resultiert ebenfalls in einem schnelleren Durchhang.

5 Interpretation der Ergebnisse

5.1 Thermoformbarkeit

Die Bestimmung der Thermoformbarkeit erfolgte aus Ergebnissen der Thermoform- und TMC-Versuche. Die Homogenitäten der Deformation, ermittelt aus den Thermoformversuchen, und die Umformkräfte, gemessen im TMC-Versuch, wurden bei einer Umformgeschwindigkeit von 200 mm/s bestimmt. Hier sind Unterschiede im Umformergebnis der einzelnen Halbzeugchargen stärker ausgeprägt als bei anderen Umformgeschwindigkeiten. Die Abhängigkeit des Geschwindigkeitseinflusses wurde anhand der Umformergebnisse bei 20 mm/s und 200 mm/s Verstreckgeschwindigkeit bestimmt.

Der Gesamtbewertungsfaktor für die Thermoformbarkeit setzt sich aus folgenden Einzelkriterien zusammen:

- Homogenität über Ziehtiefe x bei 200 mm/s; (x_2/x_1)
- Homogenität über Ziehtiefe y bei 200 mm/s; (y_2/y_1)
- Homogenität der Deformation längs/quer bei 200 mm/s; (y_2/x_2)
- Geschwindigkeitsabhängigkeit in x -Richtung; $x_2(200 \text{ mm/s})/x_2(20 \text{ mm/s})$
- Geschwindigkeitsabhängigkeit in y -Richtung; $y_2(200 \text{ mm/s})/y_2(20 \text{ mm/s})$
- Optisches Erscheinungsbild bei 20 mm/s
- Optisches Erscheinungsbild bei 200 mm/s
- Umformkräfte 160 °C, 200 mm/s und einer Ziehtiefe von 60 mm

Die einzelnen Bewertungsfaktoren können Werte zwischen 0 und 1 erreichen. Der Wert 1 steht für optimale Umformeigenschaften.

Die benötigte Umformkraft im TMC-Versuch bei 60 mm Ziehtiefe ist das Maß für die Ausformschärfe der Kavität nach dem Vorstreckvorgang. Ein geringes Kraftniveau resultiert in einer guten Ausformschärfe. Der Bewertungsfaktor ist 0 für die höchste gemessene Reaktionskraft der Halbzeuge, 1 für die niedrigste.

Der Gesamtbewertungsfaktor für die Thermoformbarkeit wurde durch Aufsummierung der 8 Einzelkriterien bestimmt. Es ergibt sich die Thermoformbarkeit der Halbzeuge nach Abb. 69. Der Wert 8 steht für optimale Thermoformeigenschaften.

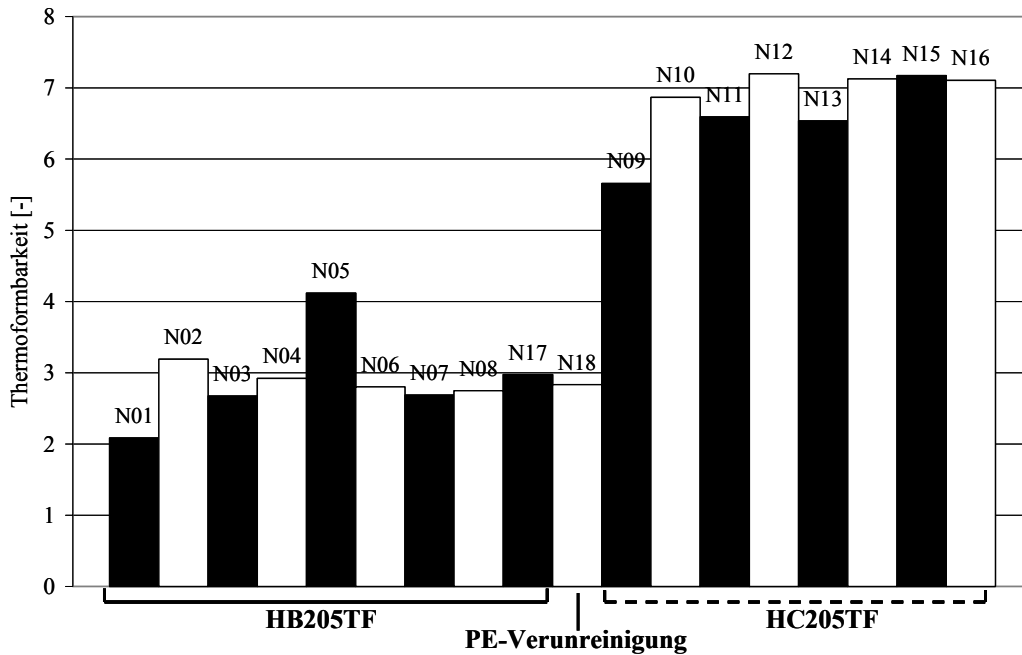


Abb. 69: Gesamtbewertung der Thermoformbarkeit

Halbzeuge aus HC205TF haben eine bessere Thermoformbarkeit als Halbzeuge aus HB205TF. Bei Halbzeugen aus HB205TF hat N01 die schlechteste und N05 die beste Thermoformbarkeit. Eine PE-Verunreinigung von HB205TF (N18) resultiert in einer geringfügig schlechteren Thermoformbarkeit. Bei HC205TF-Halbzeugen hat N09 die schlechteste Thermoformbarkeit.

5.2 Einfluss der Extrusionsbedingungen auf die Thermoformeigenschaften

5.2.1 Regressionsanalyse

Die multiple Regression mit Wechselwirkung (17) ist geeignet, den Einfluss der Extrusionsbedingungen auf die Thermoformeigenschaften abzubilden. Die multiple Regression mit Wechselwirkung bildet die Abhängigkeit der Thermoformkriterien von den Extrusionsbedingungen mit einem hohen Bestimmtheitsmaß R^2 und einer hohen Signifikanz ab. Ausnahme sind die Homogenität und Geschwindigkeitsabhängigkeit der Deformation in Extrusionsrichtung und quer dazu.

$$y = a_0 + a_1 \cdot T_{\text{ext}} + a_2 \cdot v_{\text{ext}} + a_3 \cdot T_{\text{chi}} + a_4 \cdot \text{Mat} + a_5 \cdot T_{\text{ext}} \cdot v_{\text{ext}} + a_6 \cdot T_{\text{ext}} \cdot T_{\text{chi}} + a_7 \cdot T_{\text{ext}} \cdot \text{Mat} + a_8 \cdot v_{\text{ext}} \cdot T_{\text{chi}} + a_9 \cdot v_{\text{ext}} \cdot \text{Mat} + a_{10} \cdot T_{\text{chi}} \cdot \text{Mat} \quad (17)$$

Faktoren mit Irrtumswahrscheinlichkeiten von $p < 0,05$ sind als signifikant anzusehen. Die für die multiple Regression mit Wechselwirkung ermittelten Bestimmtheitsmaße R^2 und Irrtumswahrscheinlichkeiten p sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: R^2 und p der multiplen Regression mit Wechselwirkung:
Thermoformeigenschaften/Extrusionsbedingung

Faktor	R²	p
Homogenität der Deformation längs/quer, 20 mm/s; (y ₂ /x ₂)	0,81	0,128
Homogenität der Deformation längs/quer, 200 mm/s; (y ₂ /x ₂)	0,88	0,045
Homogenität über Ziehtiefe x 200 mm/s; (x ₂ /x ₁)	0,93	0,010
Geschwindigkeitsabhängigkeit in x; x ₂ (200 mm/s)/x ₂ (20 mm/s)	0,88	0,046
Homogenität über Ziehtiefe y 200 mm/s; (y ₂ /y ₁)	0,99	0,000
Geschwindigkeitsabhängigkeit in y; y ₂ (200 mm/s)/y ₂ (20 mm/s)	0,88	0,047
Geschwindigkeitsabhängigkeit der Homogenität über Ziehtiefe x; ((x ₂ /x ₁) _{200 mm/s})/((x ₂ /x ₁) _{20 mm/s})	0,92	0,015
Geschwindigkeitsabhängigkeit der Homogenität über Ziehtiefe y; ((y ₂ /y ₁) _{200 mm/s})/((y ₂ /y ₁) _{20 mm/s})	0,95	0,004
Optisches Erscheinungsbild bei 20 mm/s	0,930	0,010
Optisches Erscheinungsbild bei 200 mm/s	0,935	0,008
Thermoformbarkeit	0,99	0,000

Die zugehörigen Regressionskoeffizienten sind im Anhang, Tabelle 22, zusammengefasst.

Im Folgenden werden nur Faktoren mit ausreichender Signifikanz weiter betrachtet.

5.2.2 Haupteinflussgrößen bei der Extrusion auf die Thermoformeigenschaften

Die Bestimmung der tatsächlichen Einflussgrößen erfolgt anhand der Effekt-Wahrscheinlichkeitsdiagramme (Anhang: Abb. 90). Tabelle 16 unterscheidet nach einflussreichen (x) und sehr einflussreichen (X) Faktoren.

Tabelle 16: Haupteinflussfaktoren bei der Extrusion auf die Thermoformeigenschaften

Faktor	T_ext	V_ext	T_chi	Mat	T_ext *	T_ext *	T_ext *	V_ext *	V_ext *	T_chi *
					V_ext	T_chi	Mat	T_chi	Mat	Mat
Homogenität der Deformation längs/quer				x					X	
Homogenität über Ziehtiefe x				X						
Geschwindigkeitsabhängigkeit in x				X						
Homogenität über Ziehtiefe y				X						
Geschwindigkeitsabhängigkeit in y				x					x	
Geschwindigkeitsabhängigkeit der Homogenität über Ziehtiefe x;				x						
Geschwindigkeitsabhängigkeit der Homogenität über Ziehtiefe y;				x						
Optisches Erscheinungsbild bei 20 mm/s		x		X						
Optisches Erscheinungsbild bei 200 mm/s				X						
Thermoformbarkeit				X						

Die Homogenitäten der Deformation in x- und y-Richtung, deren Geschwindigkeitsabhängigkeit, die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Deformation in x-Richtung sowie die Gesamtbeurteilung der Thermoformbarkeit sind hauptsächlich vom verwendeten Rohstoff abhängig. Die Homogenität der Deformation ist bei Halbzeugen aus HC205TF besser, die Geschwindigkeitsabhängigkeit niedriger als bei Halbzeugen aus HB205TF.

Das optische Erscheinungsbild bei 20 mm/s Umformgeschwindigkeit, die Geschwindigkeitsabhängigkeit der y -Deformation und die Homogenität der Deformation längs und quer zur Extrusionsrichtung sind zusätzlich zum verwendeten Rohstoff von weiteren Extrusionsparametern bzw. Wechselwirkungen beeinflusst.

Zur Darstellung des Einflusses eines Einzelfaktors bzw. der Wechselwirkung zweier Faktoren werden alle anderen Faktoren auf ihren Versuchsmittelwert gesetzt.

Homogenität der Deformation längs/quer:

Die Homogenität der Deformation längs und quer zur Extrusionsrichtung wird hauptsächlich durch die Wechselwirkung aus Extrusionsgeschwindigkeit und verwendetem Rohstoff bestimmt (Abb. 70). HC205TF deformiert homogener als HB205TF. Beide Werkstoffe zeigen bei Anstieg der Extrusionsgeschwindigkeit eine Zunahme der Homogenität. Dieser Effekt ist für HB205TF stärker ausgeprägt.

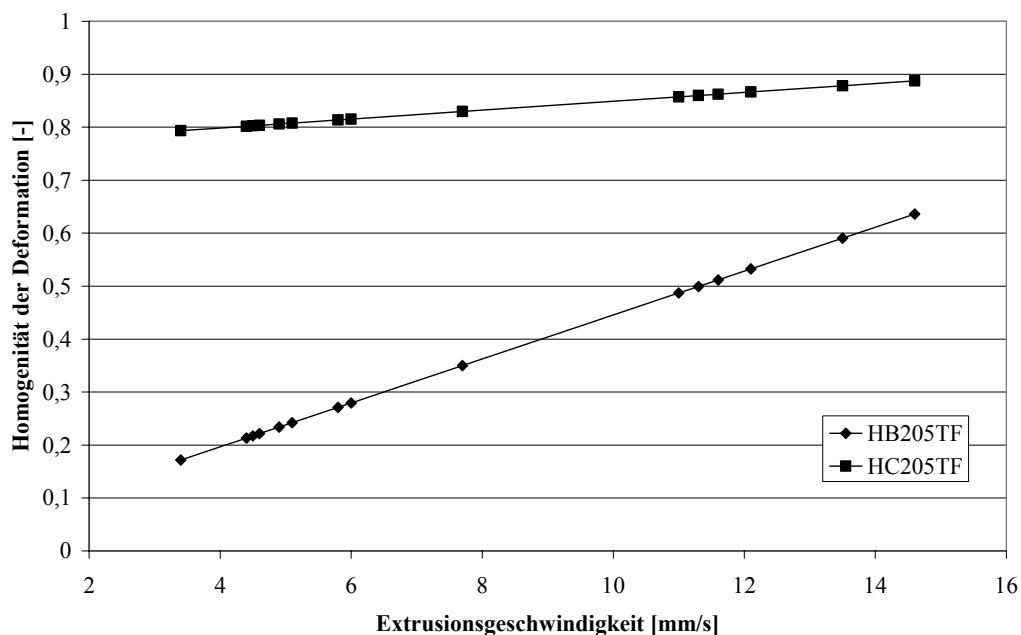


Abb. 70: Wechselwirkung von Extrusionsgeschwindigkeit und Werkstoff auf die Homogenität der Deformation längs und quer

Geschwindigkeitsabhängigkeit der Deformation in y :

Die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Deformation über die Ziehtiefe y wird durch die Wechselwirkung aus Extrusionsgeschwindigkeit und verwendetem Rohstoff bestimmt (Abb. 71). Unabhängig von der Extrusionsgeschwindigkeit wird bei HC205TF bei hohen Verstreckgeschwindigkeiten Material aus unverstreckten Zonen nachgeführt. Die

Deformation von HB205TF in y-Richtung ist bei Erhöhung der Extrusionsgeschwindigkeit zunehmend geschwindigkeitsabhängig.

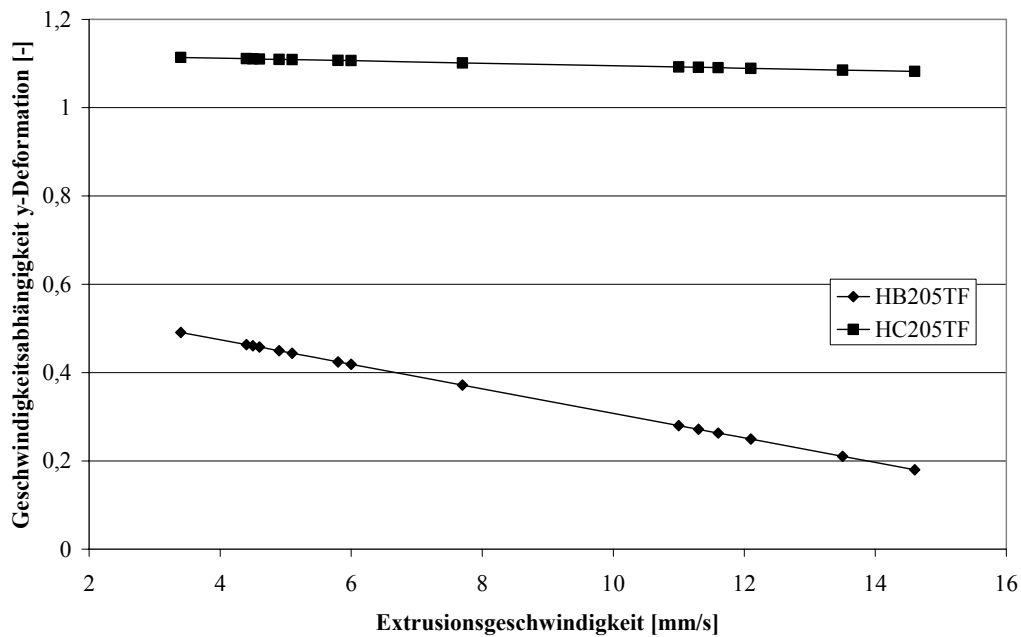


Abb. 71: Wechselwirkung von Extrusionsgeschwindigkeit und Werkstoff auf die Geschwindigkeitsabhängigkeit der y-Deformation

Optisches Erscheinungsbild bei 20 mm/s und 200 mm/s Verstreckgeschwindigkeit:

Das optische Erscheinungsbild ist vom verwendeten Rohstoff abhängig. Thermogeformte Produkte aus HC205TF haben ein besseres optisches Erscheinungsbild. Bei einer Verstreckgeschwindigkeit von 20 mm/s führt eine Erhöhung der Extrusionsgeschwindigkeit zu einem besseren optischen Erscheinungsbild (Abb. 72). Dieser Zusammenhang tritt bei 200 mm/s Verstreckgeschwindigkeit nicht auf.

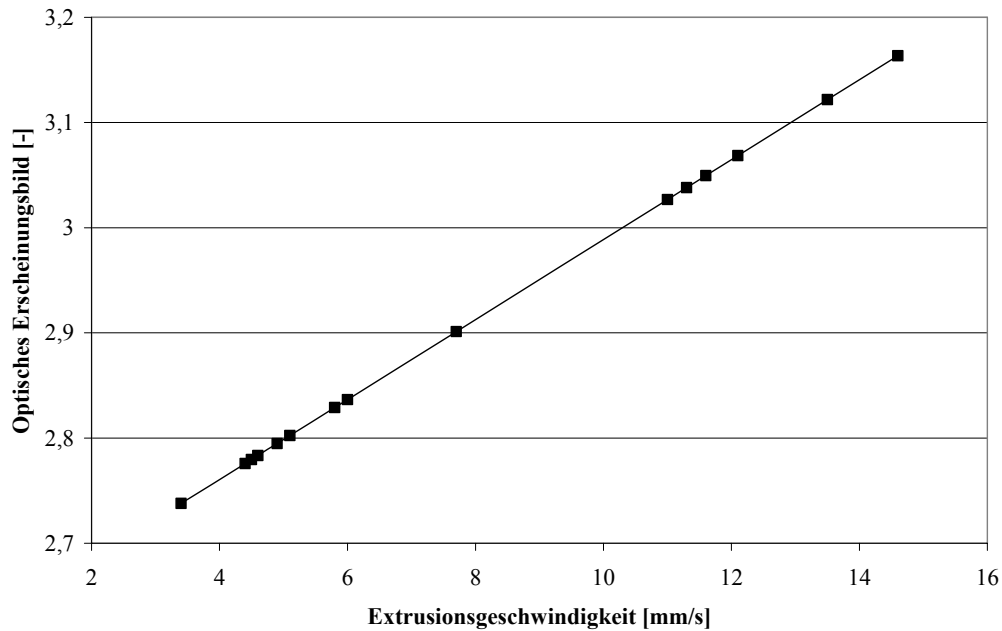


Abb. 72: Einfluss der Extrusionsgeschwindigkeit auf das optische Erscheinungsbild bei 20 mm/s Verstreckgeschwindigkeit

5.3 Einfluss der Extrusionsbedingungen auf die Halbzeugeigenschaften

5.3.1 Regressionsanalyse

Die ermittelten Regressionskoeffizienten, Bestimmtheitsmaße R^2 und Irrtumswahrscheinlichkeiten p der multiplen linearen und der multiplen Regressionsfunktionen mit Wechselwirkung sind in Tabelle 21 und Tabelle 23 im Anhang zusammengefasst. Die multiple Regressionsfunktion mit Wechselwirkung (17) ist geeignet, die Abhängigkeit der Halbzeugeigenschaften von den Extrusionsbedingungen zu beschreiben.

Die zugehörigen Bestimmtheitsmaße R^2 und Irrtumswahrscheinlichkeiten p sind in Tabelle 17 dargestellt. Der Anteil der β -Modifikation, die Schmelztemperatur T_m , die Dimensionsänderung im TMA-Versuch, die Geschwindigkeitsabhängigkeit des Verlustfaktors in der DMTA, der Schubmodul bei T_m sowie die Geschwindigkeits- und Temperaturabhängigkeit der Verstreckkraft im TMC-Versuch haben keine Signifikanz im Regressionsmodell. Diese Halbzeugeigenschaften werden im Folgenden nicht weiter betrachtet.

Tabelle 17: R² und p der multiplen Regression mit Wechselwirkung:
Halbzeugeigenschaften/Extrusionsbedingungen

Faktor	R ²	p
Anteil der β Modifikation k	0,51	0,764
Orientierungsfaktor (040)	0,93	0,013
cross-hatch	0,80	0,159
MFR	0,99	0,000
Kristallinität	0,97	0,001
Temperatur bei 5 % Kristallinität	0,98	0,000
T _m	0,69	0,371
TMA, Stufenhöhe in x-Richtung	0,84	0,084
Durchhangzeit	0,98	0,000
Nullviskosität	0,96	0,003
Verengung der Molmassenverteilung	0,90	0,028
Geschw.-abh. Verlustfaktor; (tan δ _{10 Hz})/(tan δ _{0,1 Hz})	0,76	0,222
Temperaturabhängigkeit G'; (G' _{T_m-5 K})/(G' _{T_m})/	0,89	0,034
G' bei T _m	0,89	0,031
Kraft TMC 160 °C 200 mm/s, 60 mm Ziehtiefe	0,96	0,003
Kraft TMC 160 °C 200 mm/s, 5 mm Ziehtiefe	0,97	0,001
Kraft TMC, Geschwindigkeitsabhängigkeit bei 160 °C,	0,54	0,706
Kraft TMC, Temperaturabhängigkeit bei 200 mm/s, 60 mm	0,73	0,281
Auftreten einer Streckgrenze bei 150 °C und 20 mm/s	1,00	0,000

5.3.2 Haupteinflussfaktoren auf die jeweiligen Halbzeugeigenschaften

Die Bestimmung der Einflussfaktoren erfolgte anhand der Effekt-Wahrscheinlichkeitsdiagramme (Anhang, Abb. 91) mit einer zu den Thermoformeigenschaften analogen Klassifizierung der Einflussfaktoren (Tabelle 18).

Tabelle 18: Haupteinflussfaktoren bei der Extrusion auf die Halbzeugeigenschaften

Faktor	T_ext	V_ext	T_chi	Mat	T_ext *	T_ext *	T_ext *	V_ext *	V_ext *	T_chi *
					V_ext	T_chi	Mat	T_chi	Mat	Mat
Orientierungsfaktor (040)		X						X		
MFR		X		X	X				X	
Kristallinität			X	X						
Temperatur bei 5 % Kristallinität		X	x	X				x		
Durchhangzeit	x		x	X						
Nullviskosität		X		x						
Verengung der Molmassenverteilung	x									

Temp.abhängigkeit G' ; $(G'_{T_m-5K})/(G'_{T_m})$		X		x						
G' bei T_m	x			x						
Kraft TMC 160 °C 200 mm/s, 60 mm Ziehtiefe	x			x	X					
Kraft TMC 160 °C 200 mm/s, 5 mm Ziehtiefe			x	X						
Auftreten einer Streckgrenze bei 150 °C und 20 mm/s				X						

Orientierungsfaktor (040):

Der Orientierungsfaktor der (040)-Ebene wird von der Wechselwirkung aus Extrusionsgeschwindigkeit und Chill-Roll-Temperatur bestimmt. Der Orientierungsfaktor ist bei geringen Chill-Roll-Temperaturen unbeeinflusst von der Extrusionsgeschwindigkeit. Bei hohen Chill-Roll-Temperaturen nimmt mit zunehmender Extrusionsgeschwindigkeit der Orientierungsfaktor ab (Abb. 73).

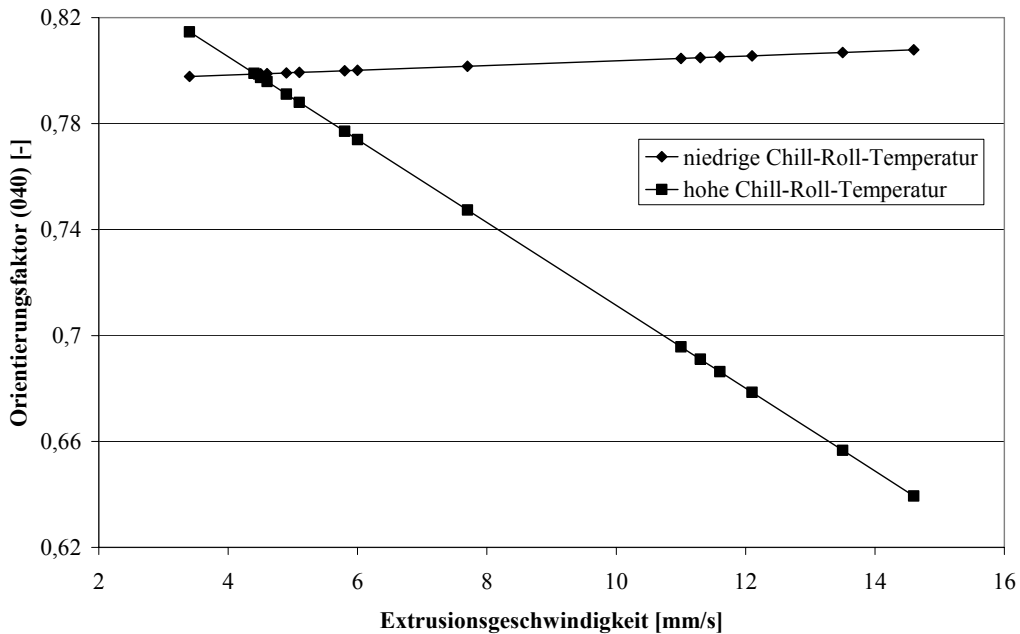


Abb. 73: Wechselwirkung von Extrusionsgeschwindigkeit und Chill-Roll-Temperatur auf den Orientierungsfaktor der (040)-Ebene

MFR:

MFR-Werte der Halbzeuge sind in der Herstellung durch die Wechselwirkung aus Extrusionsgeschwindigkeit und Extrusionstemperatur (Abb. 74) sowie durch die Wechselwirkung aus Extrusionsgeschwindigkeit und Rohstoff bestimmt. Bei hohen

Extrusionstemperaturen steigt der MFR-Wert mit abnehmender Extrusionsgeschwindigkeit. Eine geringe Extrusionstemperatur hat keinen Effekt auf den MFR-Wert.

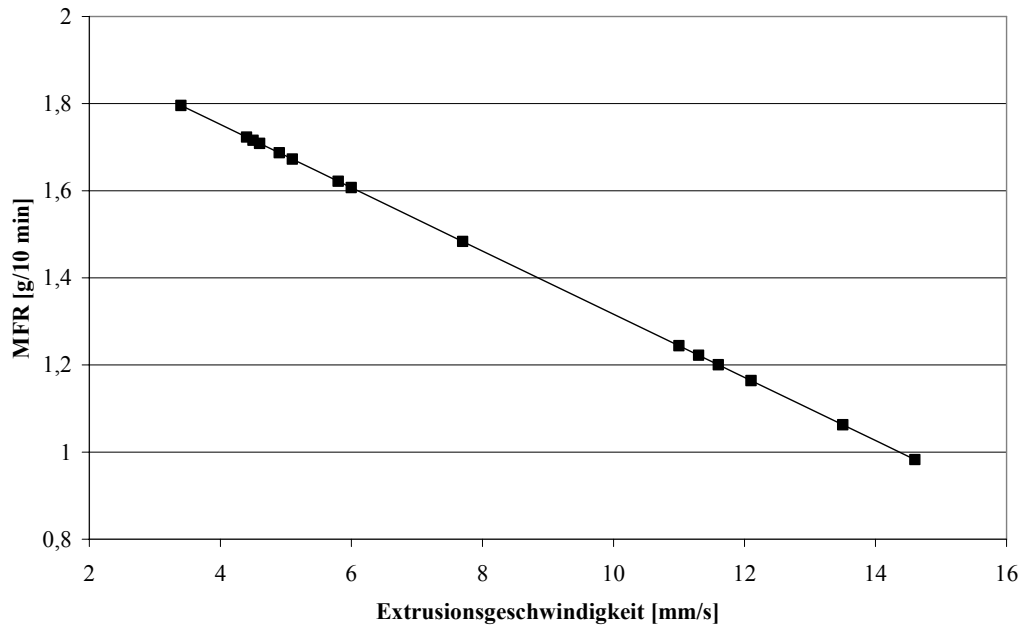


Abb. 74: Einfluss der Extrusionsgeschwindigkeit bei hoher Extrusionstemperatur auf MFR

Die Abhängigkeit des MFR-Wertes von der Extrusionsgeschwindigkeit ist für HC205TF stärker ausgeprägt als für HB205TF.

Kristallinität:

Die bei der Extrusion erzeugte Kristallinität der Halbzeuge wird im Wesentlichen von der Chill-Roll-Temperatur bestimmt (Abb. 75). Erhöht sich die Chill-Roll-Temperatur, steigt die Kristallinität an. Die Zeit zum Ausbilden kristalliner Strukturen erhöht sich. Halbzeuge aus HC205TF haben bei gleichen Herstellungsbedingungen eine höhere Kristallinität als solche aus HB205TF.

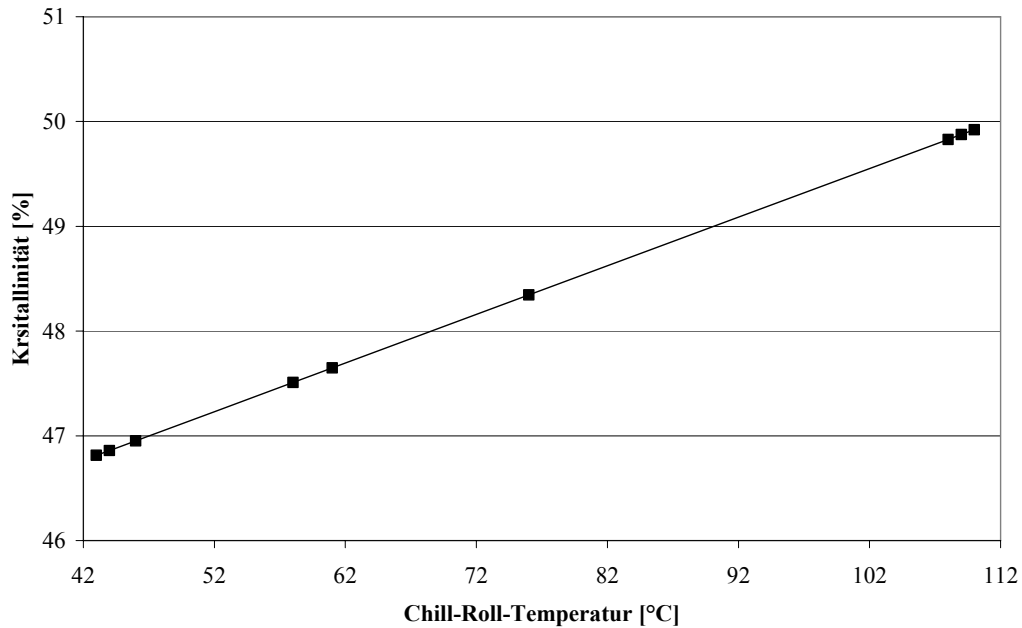


Abb. 75: Einfluss der Kühlwalzentemperatur auf die Kristallinität

Temperatur bei 5 % Kristallinität:

Die Temperatur, bei der Halbzeuge 5 % Kristallinität haben, wird in der Extrusion hauptsächlich durch den verwendeten Rohstoff, durch die Extrusionsgeschwindigkeit und in geringem Maß von der Chill-Roll-Temperatur bestimmt.

HC205TF hat durch eine geringere Schmelztemperatur T_m eine geringere Temperatur bei 5 % Kristallinität als HB205TF. Eine hohe Chill-Roll-Temperatur ergibt eine niedrigere Temperatur bei Erreichen der 5 % Kristallinität. Mit steigender Extrusionsgeschwindigkeit sinkt die Temperatur für das Erreichen der 5 % Kristallinität. Dies ist bei niedrigen Chill-Roll-Temperaturen stärker als bei hohen ausgeprägt (Abb. 76).

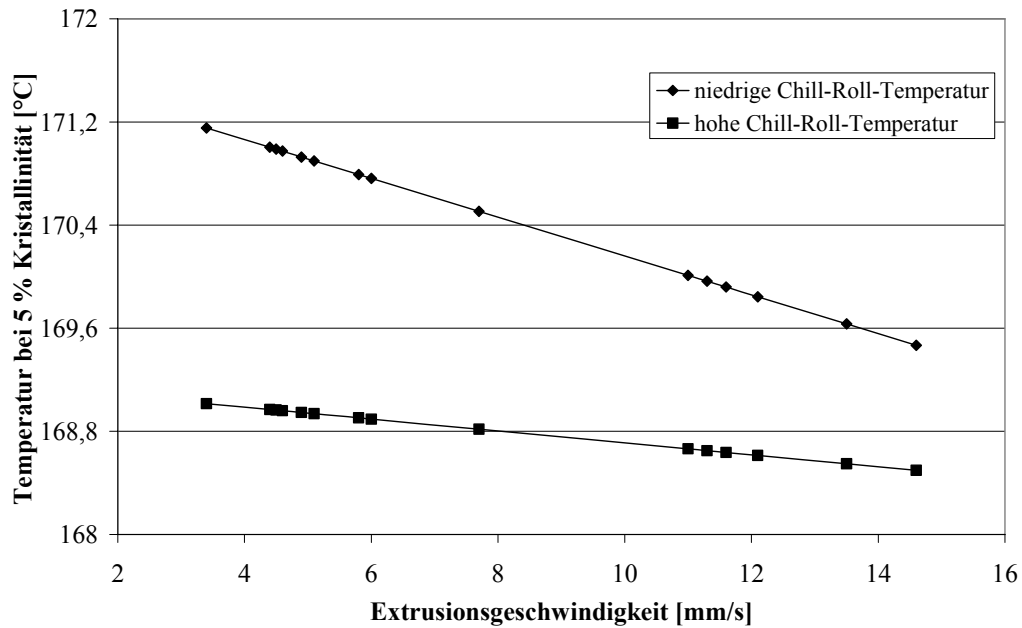


Abb. 76: Einfluss der Extrusionsgeschwindigkeit auf die Temperatur bei 5 % Kristallinität

Durchhangzeit:

Die Durchhangzeit der Halbzeuge wird hauptsächlich durch den verwendeten Rohstoff und von der Chill-Roll-Temperatur bestimmt. HB205TF benötigt mehr Zeit bis zum Erreichen des Durchhanges als HC205TF. Eine Erhöhung der Chill-Roll-Temperatur führt zu einer Abnahme der Durchhangzeit (Abb. 77).

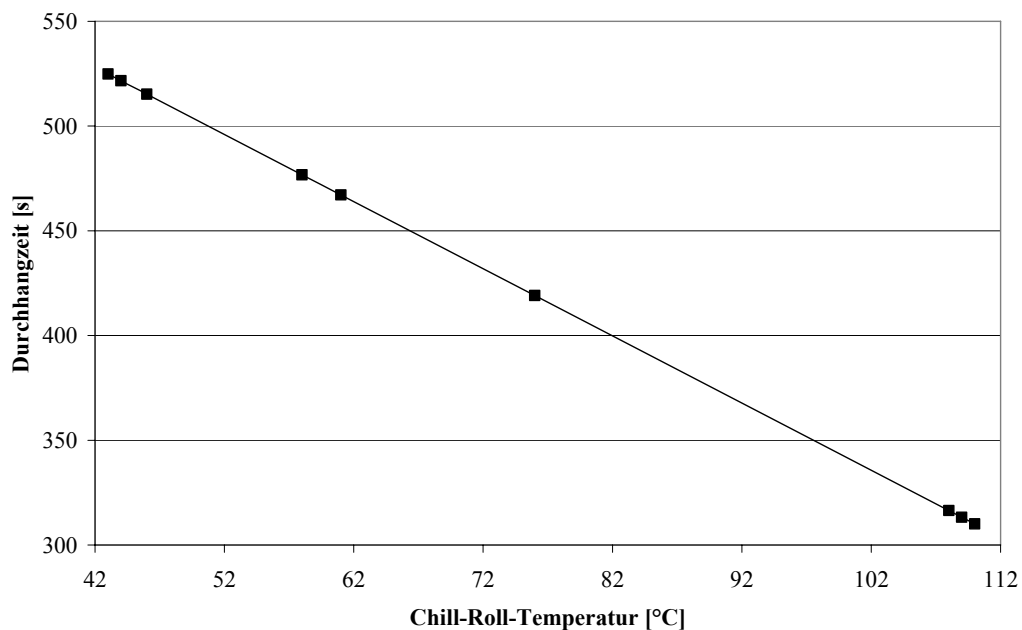


Abb. 77: Einfluss der Chill-Roll-Temperatur auf die Durchhangzeit

Nullviskosität:

Die Nullviskosität ist im Wesentlichen durch die Extrusionsgeschwindigkeit (Abb. 78) und den verwendeten Rohstoff bestimmt. Ein Anstieg der Extrusionsgeschwindigkeit führt zu einem Anstieg der Nullviskosität. Eine Verringerung der mittleren Molmasse setzt eine thermisch hohe Belastung der Schmelze voraus. Nullviskositäten sind bei HB205TF-Halbzeugen generell höher.

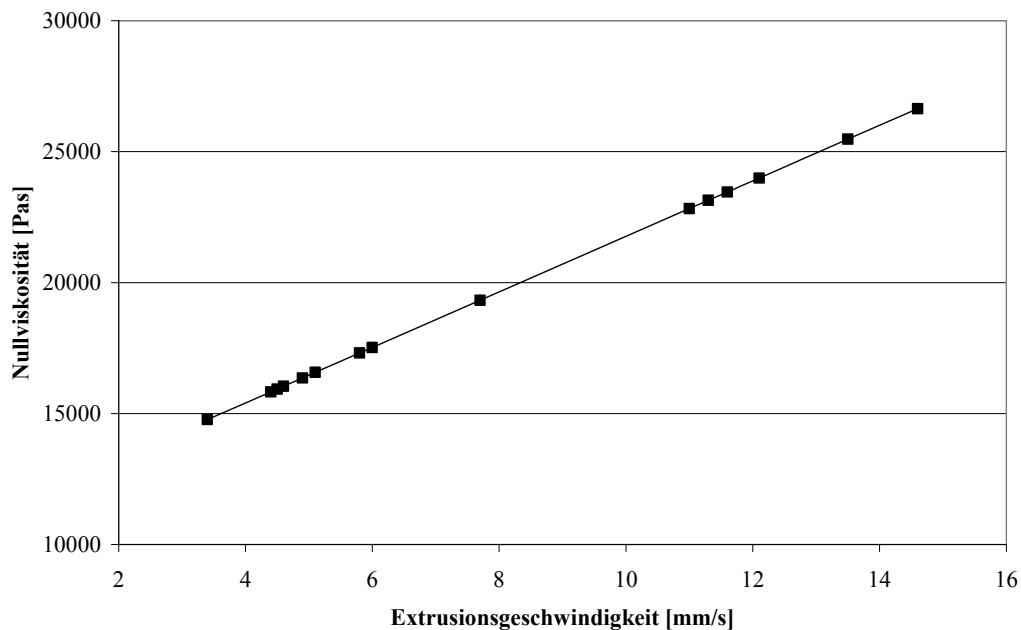


Abb. 78: Einfluss der Extrusionsgeschwindigkeit auf die Nullviskosität

Verengung der Molmassenverteilung:

Das Regressionsmodell ist für die Verengung der Molmassenverteilung nicht aussagekräftig, da das Auftreten einer Verengung keinen stufenlosen Bewertungsfaktor darstellt. Es lässt sich erkennen, dass eine Verengung der Molmassenverteilung bei hohen Extrusionstemperaturen und zugleich niedrigen Extrusionsgeschwindigkeiten auftritt.

Temperaturabhängigkeit G':

Die Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls ist durch die Extrusionsgeschwindigkeit (Abb. 79) und den verwendeten Rohstoff bestimmt. HC205TF hat eine höhere Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls als HB205TF. Die Temperaturabhängigkeit von G' steigt mit zunehmender Extrusionsgeschwindigkeit.

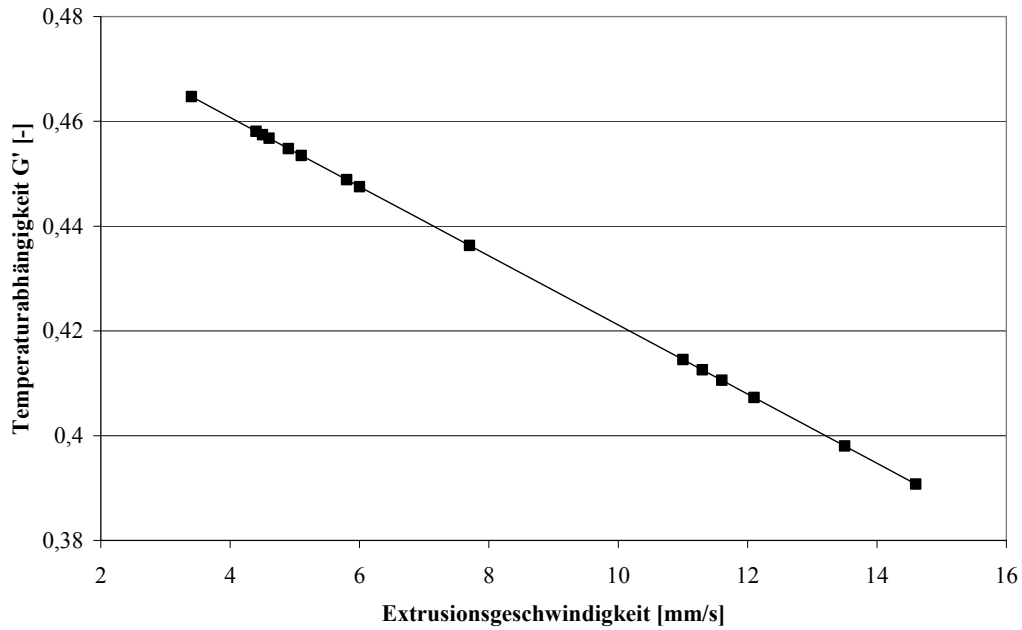


Abb. 79: Einfluss der Extrusionsgeschwindigkeit auf die Temperaturabhängigkeit von G'

G' bei der Kristallitschmelztemperatur T_m :

Der Schubmodul G' bei der Kristallitschmelztemperatur T_m ist vom verwendeten Rohstoff und der Schmelztemperatur bestimmt. Eine Erhöhung der Schmelztemperatur führt zu einer Abnahme von G' (Abb. 80).

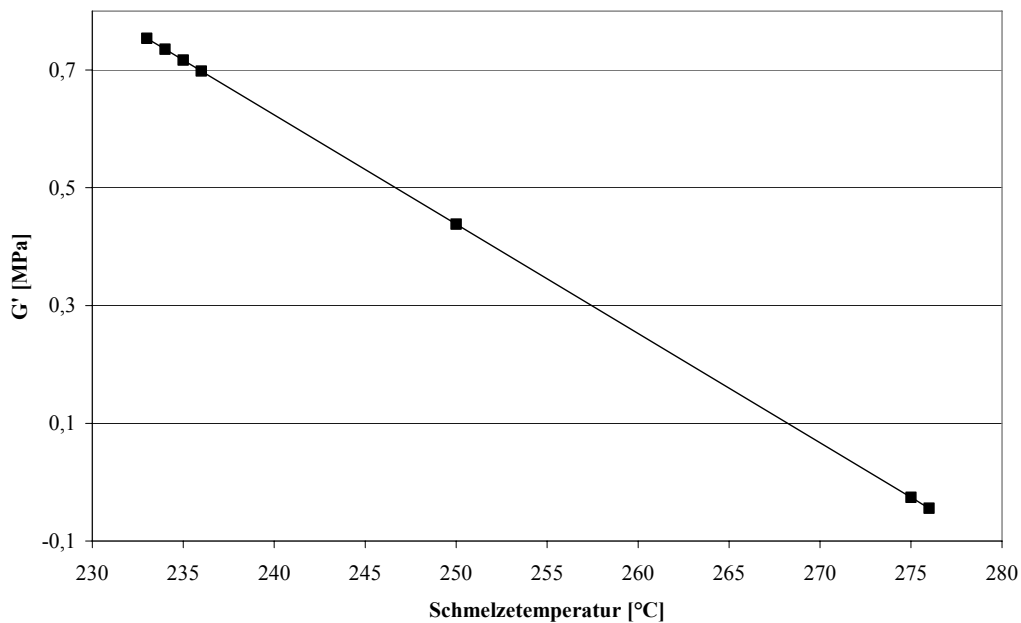


Abb. 80: Einfluss der Schmelztemperatur auf G' bei T_m

Verstreckkraft im TMC-Versuch bei 160 °C, 200 mm/s und 60 mm Ziehtiefe:

Die Verstreckkraft im TMC-Versuch bei 160 °C, 60 mm Ziehtiefe und einer Verstreckgeschwindigkeit von 200 mm/s ist abhängig vom verwendeten Rohstoff und der Wechselwirkung aus Extrusionstemperatur und Extrusionsgeschwindigkeit (Abb. 81). Reaktionskräfte für Halbzeuge aus HC205TF liegen unter denen von HB205TF. Bei hoher Extrusionstemperatur steigt bei zunehmender Extrusionsgeschwindigkeit die Reaktionskraft. Bei niedriger Extrusionstemperatur sinkt die Reaktionskraft bei zunehmender Extrusionsgeschwindigkeit.

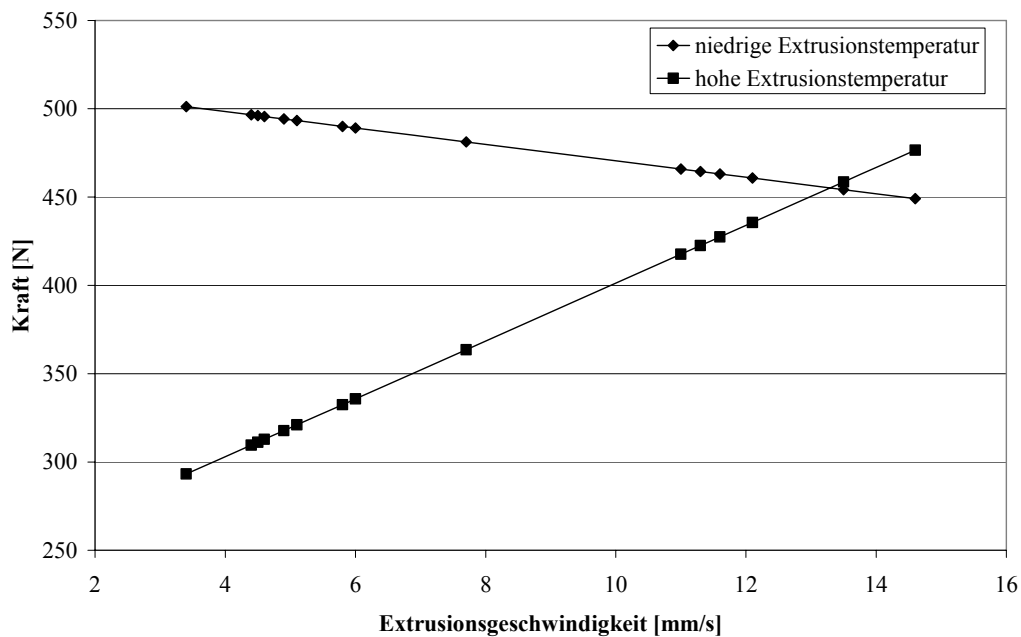


Abb. 81: Wechselwirkung von Extrusionstemperatur und Extrusionsgeschwindigkeit auf die Reaktionskraft im TMC-Versuch bei 60 mm Ziehtiefe

Verstreckkraft im TMC-Versuch bei 160 °C, 200 mm/s und 5 mm Ziehtiefe:

Die Verstreckkraft bei einer Ziehtiefe von 5 mm ist vom Rohstoff und der Chill-Roll-Temperatur abhängig. Reaktionskräfte sind bei HC205TF geringer als bei HB205TF. Eine Erhöhung der Chill-Roll-Temperatur führt zu einer Abnahme der Reaktionskraft (Abb. 82).

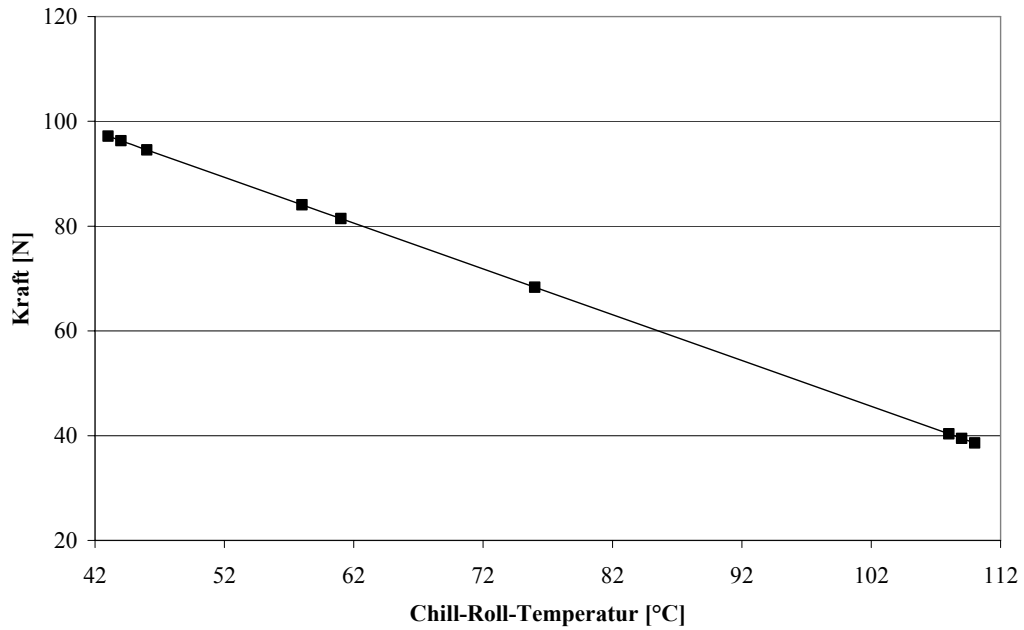


Abb. 82: Einfluss der Chill-Roll-Temperatur auf die Reaktionskraft im TMC-Versuch bei 5 mm Ziehtiefe

Auftreten einer Streckgrenze:

Das Auftreten einer Streckgrenze bei 150 °C und 20 mm/s Verstreckgeschwindigkeit ist durch den verwendeten Rohstoff bestimmt. Die Extrusionsparameter haben keinen erkennbaren Einfluss.

5.4 Abhängigkeit der Thermoformeigenschaften von den Halbzeugeigenschaften

Die Abhängigkeit der Thermoformeigenschaften von den Halbzeugeigenschaften wurde über eine Haupteffektdarstellung ermittelt. Die Mittelwerte der Thermoformeigenschaften wurden in Abhängigkeit zu der jeweiligen Halbzeugeigenschaft dargestellt. Eine Regressionsanalyse zur Beschreibung der Thermoformeigenschaften in Abhängigkeit der Halbzeugeigenschaften war nicht möglich. Die Eingangsgrößen der Regressionsanalyse beschreiben einen nur unzureichenden Modellraum. Das Regressionsmodell hat dadurch unzureichende Bestimmtheitsmaße und Eintrittswahrscheinlichkeiten.

Aus der Haupteffektdarstellung (Anhang: Abb. 92-Abb. 102) ergeben sich generell bessere Thermoformeigenschaften für reaktornukleierte Halbzeuge (HC205TF) gegenüber nicht nukleierten Halbzeugen (HB205TF).

Gute Thermoformeigenschaften ergeben sich bei gleichzeitiger Betrachtung von HB205TF und HC205TF in der Haupteffektdarstellung, wenn:

- MFR hoch bzw. Nullviskosität niedrig ist,
- Temperatur bei 5 % Kristallinität niedrig ist,
- Kristallitschmelztemperatur niedrig ist,
- Reaktionskraft TMC niedrig ist.
- Keine Streckgrenze im TMC-Versuch vorhanden,
- Temperaturabhängigkeit der Verstreckkraft hoch,
- Die Kristallinität bei Raumtemperatur hoch ist.
- Die Durchhangzeit niedrig,
- Geringer β -Anteil vorhanden ist,

Diese Effekte sind nicht generell ursächlich für die Thermoformeignung. Sie treten als Folge der zwei unterschiedlichen verwendeten Rohstoffe auf. Die genannten Halbzeugeigenschaften stehen in direktem Zusammenhang zu den verwendeten Rohstoffen.

Über die Haupteffektdarstellung hinaus hat sich für die hier untersuchten Rohstoffe eine über die Dicke homogene, feinsphärolithische Struktur als besonders thermoformgeeignet herausgestellt. Der Einfluss der Halbzeugeigenschaften auf die Thermoformeigenschaften ist in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19: Einfluss der Halbzeugeigenschaften auf die Thermoformigenschaften

Thermoformigenschaften verbessern sich, wenn Halbzeugeigenschaften zu höheren ↑ oder niedrigeren ↓ Werten tendieren. Großer Einfluss ↑↓ Geringer Einfluss ↑↓	Homogenität längs/quer Deformation 20 mm/s	Homogenität längs/quer Deformation 200 mm/s	Homogenität über Ziehtiefe x 200 mm/s	Geschwindigkeitsabhängigkeit x	Homogenität über Ziehtiefe y 200 mm/s	Geschwindigkeitsabhängigkeit y	Geschwindigkeitsabhängigkeit der Homogenität über Ziehtiefe x	Geschwindigkeitsabhängigkeit der Homogenität über Ziehtiefe y	optisches Erscheinungsbild 20 mm/s	optisches Erscheinungsbild 200 mm/s	Thermoformbarkeit
	k (Anteil der β Mod.)			↓	↓						
Orientierungsfaktor (040)			↑	↑		↑					
cross											
MFR	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Kristallinität				↑	↑	↑	↑	↑			↑
Temperatur bei 5 % Kristallinität	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Kristallitschmelztemperatur T_m	↓	↓	↓		↓			↓	↓	↓	↓
TMA, Stufenhöhe in x- Richtung		↓								↓	
Durchhangzeit	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Nullviskosität		↓	↓	↓				↓			↓
Verengung der Molmassenverteilung			↑	↑	↑	↑	↑	↑		↑	↑
$\tan\delta$ 10 Hz / $\tan\delta$ 0,1 Hz											
Temp.abhängigkeit G' ; $(G'_{T_m-5\text{ K}}) / (G'_{T_m})$	↓	↓		↓					↓		↓
G' bei T_m		↓									↓
Verformungskraft 160 °C 200 mm/s, 60 mm Ziehtiefe		↓	↓		↓					↓	
Verformungskraft 160 °C 200 mm/s, 5 mm Ziehtiefe	↓	↓	↓	↓	↓				↓	↓	↓
Geschwindigkeitsabhängigkeit der Verstreckkräfte bei 160 °C,											
Temperaturabhängigkeit der Verstreckkräfte bei 200 mm/s,			↑	↑	↑				↑	↑	↑
Streckgrenze bei 150 °C und 20 mm/s	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓

5.5 Gegenseitige Beeinflussung von Halbzeugeigenschaften

Querbeziehungen zwischen den Halbzeugeigenschaften wurden über die Haupteffektdarstellung ermittelt (Anhang: Abb. 103-Abb. 112). HB205TF- und HC205TF-Halbzeuge wurden gleichzeitig betrachtet.

Kristallinität:

Eine hohe Kristallinität tritt tendenziell bei Halbzeugen mit geringen Zeiten bis zum Erreichen des Durchhangs und mit einem hohen MFR-Wert auf. Bei hoher Kristallinität der Halbzeuge sinkt die Temperatur zum Erreichen der 5-% Kristallinität.

MFR:

Ein hoher MFR-Wert ist bei Halbzeugen mit einer geringen Temperatur bei Erreichen der 5 % Kristallinität, einer geringen Kristallitschmelztemperatur T_m und einer geringen Zeit bis zum Erreichen des Durchhangs zu beobachten. Der MFR-Wert ist niedrig bei Halbzeugen mit einer hohen Nullviskosität, unveränderter Molmassenverteilung oder hoher Reaktionskraft im TMC-Versuch bei 60 mm Ziehtiefe.

Temperatur bei 5 % Kristallinität:

Die Temperatur bei 5 % Kristallinität ist niedrig bei Halbzeugen mit einem hohen MFR-Wert bzw. niedriger Nullviskosität, geringer Kristallitschmelztemperatur T_m und kurzer Zeit bis zum Erreichen des Durchhangs. Bei Halbzeugen mit hohen Temperaturen bei 5 % Kristallinität steigt die Reaktionskraft im TMC-Versuch bei 5 mm Ziehtiefe.

Kristallitschmelztemperatur T_m :

Eine niedrige Kristallitschmelztemperatur T_m tritt bei Halbzeugen mit einer geringen Orientierung im TMA-Versuch, einer kurzen Zeit bis zum Erreichen des Durchhangs, einer geringen Nullviskosität und einer niedrigen Reaktionskraft im TMC-Versuch bei 60 mm Ziehtiefe auf.

Nullviskosität:

Die Nullviskosität steht in einem direkten Zusammenhang zum MFR-Wert. Halbzeuge mit einer geringen Nullviskosität haben eine geringe TMC-Reaktionskraft bei 60 mm Ziehtiefe und eine hohe Temperaturabhängigkeit der Reaktionskraft.

Verengung der Molmassenverteilung:

Eine Verengung der Molmassenverteilung liegt bei Halbzeugen mit einer niedrigen Nullviskosität vor.

G' bei T_m :

Ein hoher Schubmodul bei T_m tritt bei Halbzeugen mit einem geringen MFR-Wert und einer langen Zeit bis zum Erreichen des Durchhangs auf.

Reaktionskraft TMC-Versuch bei 60 mm Ziehtiefe:

Eine geringe Reaktionskraft im TMC-Versuch bei 60 mm Ziehtiefe haben Halbzeuge mit hohem MFR-Wert bzw. geringer Nullviskosität und einer Verengung der Molmassenverteilung. Halbzeuge mit einer kurzen Zeit bis zum Erreichen des Durchhangs haben ebenfalls eine geringe Reaktionskraft.

Reaktionskraft TMC-Versuch bei 5 mm Ziehtiefe:

Halbzeuge mit einem hohen MFR-Wert, einer kurzen Zeit bis zum Erreichen des Durchhangs und einer geringen Temperatur bei 5 % Kristallinität haben eine geringe Reaktionskraft im TMC-Versuch bei 5 mm Ziehtiefe.

Auftreten einer Streckgrenze bei 150 °C und 20 mm/s:

Eine Streckgrenze im TMC-Versuch tritt bei Halbzeugen mit geringem MFR-Wert, hoher Temperatur bei 5% Kristallinität und einer hohen Zeit bis zum Erreichen des Durchhangs auf.

5.6 Einfluss einer PE-Verunreinigung

Eine polymere Verunreinigung mit PE, wie sie bei Halbzeug N18 vorliegt, kann mit der DSC- und der FTIR-Methode detektiert werden. Eine Zugabe von 5-Masse % PE zum PP-Ausgangsgranulat HB205TF ergibt keinen signifikanten Unterschied in den Umformeigenschaften und dem Durchhangverhalten gegenüber dem Halbzeug N17. N18-Halbzeuge haben bei der Verstreckung im TMC-Versuch eine geringere Reaktionskraft. Dies erhöht die Ausformschärfe des Thermoformwerkzeuges. Die PE-Verunreinigung führt zu einem erhöhten Anteil an β -Modifikation in der Folie N18. Dieser hat keinen Einfluss auf das Umformergebnis.

PE-Verunreinigungen von PP kleiner als 5-Masse % sind als unkritisch für die Thermoformeigenschaften anzusehen.

5.7 Thermoformbarkeit

Anhand der durchgeführten Untersuchungen an Halbzeugen aus Polypropylen wurden folgende Halbzeugeigenschaften als einflussreich auf die Thermoformeignung identifiziert.

- Rheologische Eigenschaften: Mittlere Molmasse, Molmassenverteilung, Kriecheigenschaften.
- Biaxiale Deformationseigenschaften: Verstreckkraft, Streckgrenze, Temperaturabhängigkeit der Verstreckkraft.
- Morphologische Eigenschaften: Kristallinität, sphärolithische Struktur, kristalline Orientierung, Orientierung/Schrumpfeigenschaften.
- Kristallitschmelztemperatur, Temperatur bei 5 % Kristallinität.

Ein Vergleich der Literatur (Kapitel 2.2) mit den durchgeführten Untersuchungen ergibt eine Übereinstimmung mit den Erkenntnissen zu biaxialen Deformationseigenschaften und dem Auftreten einer Streckgrenze. Ein Halbzeug deformiert homogener ohne das Auftreten einer Streckgrenze. Halbzeuge mit hohen Reaktionskräften deformieren durch die Streckverfestigung inhomogener.

Die mittlere Molmasse und die Molmassenverteilung beeinflussen das Durchhangverhalten und die Deformationseigenschaften eines Halbzeuges.

Eine geringe Kristallinität bei Umformtemperatur bewirkt eine homogene Deformation. Eine hohe kristalline Orientierung hat einen positiven Effekt auf die Deformationseigenschaften. Eine kleinsphärolithische Struktur, wie sie bei Halbzeugen aus reaktornukleiertem HC205TF zu beobachten ist, führt zu einer homogenen Deformation.

Eine große Dimensionsänderung des Halbzeuges im TMA-Versuch wirkt sich negativ auf die Thermoformeigenschaften aus. Dies ist auf ein inhomogenes Aufheizen des Halbzeuges aufgrund von Wellenbildung zurückzuführen.

5.8 Beurteilung der Aussagekraft der Prüfverfahren zur Thermoformbarkeit

Im Folgenden ist die Eignung der angewandten Messverfahren zur Bestimmung der thermoformrelevanten Eigenschaften zusammengefasst.

Biaxiale Verstreckung (TMC):

Das TMC-Verfahren ist geeignet, die Thermoformbarkeit von PP-Halbzeugen zu beurteilen. Bereiche guter Thermoformergebnisse (Bewertung > 7) und Bereiche schlechter Thermoformergebnisse (Bewertung < 7) wurden anhand der gemessenen Kraft-Weg-Kurven festgelegt. Prüfbedingungen von 160 °C und 200 mm/s Verstreckgeschwindigkeit sind zur Beurteilung der Gesamtthermoformbarkeit der hier untersuchten Halbzeuge besonders geeignet (Abb. 83).

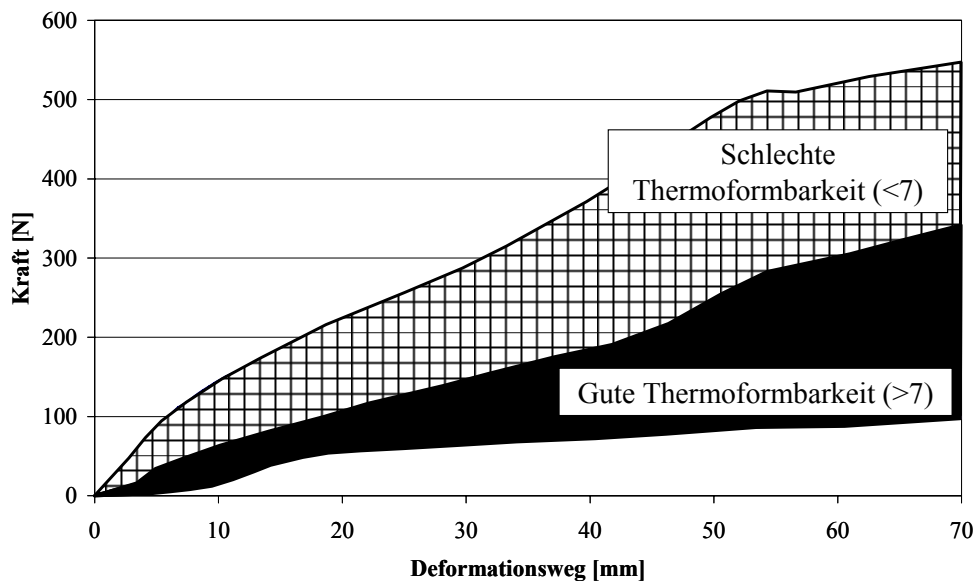


Abb. 83: Beurteilung der Thermoformbarkeit, bestimmt im TMC-Versuch bei 160 °C und 200 mm/s Verstreckgeschwindigkeit

Ein flacher Kurvenverlauf im TMC-Versuch mit einer geringen Streckverfestigung ergibt eine hohe Thermoformeignung des Halbzeuges.

Das TMC-Verfahren eignet sich ebenfalls, einen Abbau in der mittleren Molmasse aufgrund thermischer Schädigung der Halbzeuge zu bestimmen (Abb. 84). Für den Nachweis der thermischen Schädigung eignet sich der TMC-Versuch bei Prüfbedingungen von 150 °C und 20 mm/s Verstreckgeschwindigkeit.

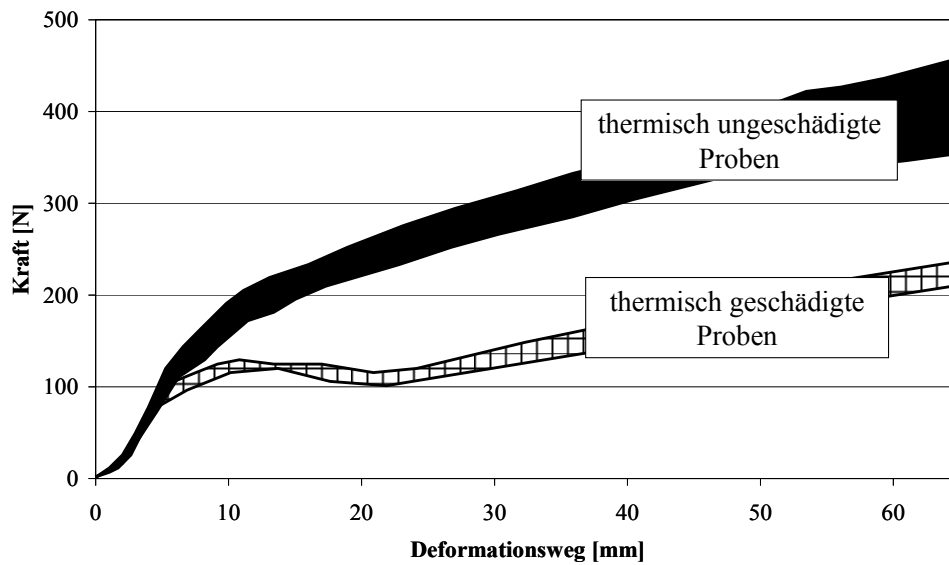


Abb. 84: Thermisch geschädigte Halbzeuge im TMC-Versuch bei 150 °C und 20 mm/s für HC205TF-Halbzeuge

Anhand der gemessenen Kraft-Weg-Kurven kann eine Aussage zum Durchhangverhalten der Halbzeuge erfolgen. Je geringer die Reaktionskraft im TMC-Versuch, desto geringer ist der Widerstand gegen den Durchhang.

Eine PE-Verunreinigung des Rohstoffes HB205TF ist im TMC-Versuch bei geringen Verstrecktiefen durch einen niedrigen Modul bei allen Prüfbedingungen detektierbar. Dies ist beispielhaft bei 160 °C und 200 mm/s Verstreckgeschwindigkeit gezeigt (Abb. 85).

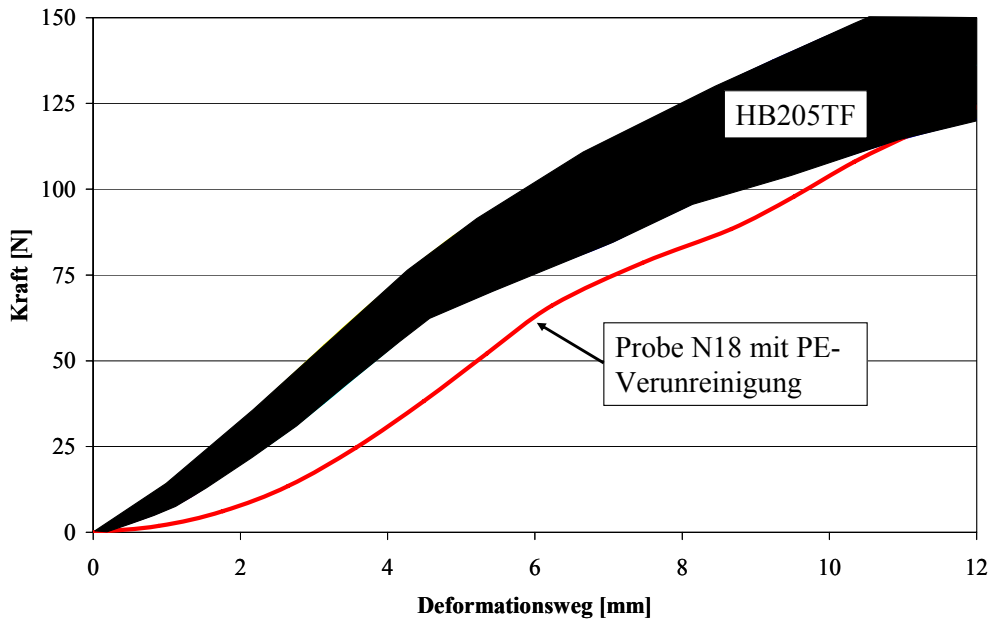


Abb. 85: Halbzeug mit PE-Verunreinigung bei 160 °C und 200 mm/s Verstreckgeschwindigkeit

Rückschlüsse auf den verwendeten Rohstoff und die Wechselwirkung aus Extrusionstemperatur und -geschwindigkeit bei der Herstellung sind möglich (siehe Kapitel 5.3.2.). Das TMC-Verfahren ist geeignet, Veränderungen in der Qualität des Halbzeuges zu detektieren. Das Messverfahren hat eine hohe Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse. Das Verfahren ist gut geeignet für eine halbzeugabhängige Thermoform-Prozessoptimierung. Anhand des temperatur-, geschwindigkeitsabhängigen Verhaltens der Verstreckkraft kann ein optimales Verarbeitungsfenster für Halbzeuge bestimmt werden.

DSC:

Mit Hilfe der DSC-Methode lassen sich Veränderungen im verwendeten Rohstoff sowie der Verarbeitungsgeschichte von Halbzeugen bestimmen.

Der Kristallitschmelzumsatz gibt Tendenzen zum Durchgangverhalten und zur Reaktionskraft bei geringen Deformationen. Der Kristallitschmelzumsatz in Abhängigkeit der Temperatur gibt einen Anhaltspunkt für die Optimierung des Aufheizprozesses von Halbzeugen.

Die Messgenauigkeit bezüglich der Kristallinität liegt bei ca. 3 %-Kristallinität. Das Verfahren ist nur für Halbzeuge mit deutlich unterschiedlichen Herstellhistorien geeignet. PE-Verunreinigungen und β -Modifikationen sind mit dem Verfahren erkennbar.

TMA:

Das Dimensionsänderungsverhalten gibt Aufschluss über die während der Extrusion in ein Halbzeug eingebrachten Orientierungen. Ein Rückschluss auf die Verarbeitungsgeschichte bzw. zu den resultierenden Thermoformeigenschaften oder anderen Halbzeugeigenschaften ist nicht möglich.

Lichtmikroskop:

Die kristalline Überstruktur eines Halbzeuges ist mit dem Lichtmikroskop zu erkennen. Diese gibt Auskunft über das zu erwartende Aufheiz- und Deformationsverhalten eines Halbzeuges. Rückschlüsse auf den verwendeten Rohstoff und die Verarbeitungsgeschichte sind möglich. Mit Hilfe des Lichtmikroskops können β -Modifikationen detektiert werden. Das Verfahren ist nicht geeignet, PE-Verunreinigungen nachzuweisen.

WAXD:

Mit WAXD können kristalline Strukturen von Halbzeugen bestimmt werden. Das Auftreten von β -Modifikationen lässt einen Rückschluss auf den verwendeten Rohstoff und die Kristallisationsbedingungen zu. Die kristalline Orientierung lässt begrenzt Rückschlüsse auf das Deformationsverhalten des Halbzeuges zu. Das Verfahren gibt keine Auskunft über andere Halbzeugeigenschaften.

DMTA:

Der Schubmodul lässt Rückschlüsse auf den MFR-Wert, die Durchhangzeit, die Nullviskosität und die TMC-Reaktionskraft bei großer Verstreckung und die Thermoformeignung zu.

Rückschlüsse auf die Verarbeitungsgeschichte des Materials sind möglich. Die Schmelzetemperatur und Geschwindigkeit bei der Extrusion beeinflussen die Messergebnisse. Aussagen zum Deformationsverhalten des Halbzeuges sind nur begrenzt möglich. Das Verfahren ist ausschließlich zur Detektierung von Rohstoffveränderungen und starker Schmelzeschädigung geeignet.

Auf Grund der großen Reproduzierbarkeit der Messergebnisse kann das Verfahren für die Optimierung des Thermoformprozesses zur Bestimmung des optimalen Verarbeitungsfensters herangezogen werden.

Scherrheologie:

Scherrheologische Messungen an Halbzeugen geben Auskunft über die Rohstoffeigenschaften und deren Veränderungen durch die Verarbeitung. Eine Schädigung der Schmelze kann anhand der Nullviskositäten und Molmassenverteilung nachgewiesen werden. Eine direkte

Aussage über die Thermoformeignung kann anhand der scherrheologischen Messungen nicht erfolgen.

MFR:

Das Verfahren ist geeignet, Rohstoffveränderungen und starke Schädigungen der Schmelze zu detektieren. Die Messergebnisse ermöglichen Rückschlüsse zu verwendetem Rohstoff, der Extrusionstemperatur und der Extrusionsgeschwindigkeit während der Halbzeugherstellung. Eine direkte Aussage über die Thermoformeignung kann anhand der MFR-Messungen nicht erfolgen.

Durchhang:

Das Durchhangverhalten ist ein entscheidender Faktor für die Verarbeitbarkeit eines Halbzeuges im Thermoformverfahren. Das Verfahren eignet sich, Rohstoffveränderungen und starke Schädigungen der Schmelze zu detektieren. Das Durchhangverhalten lässt keine Rückschlüsse auf die Umformeigenschaften zu. Das Verfahren hat eine schlechte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Schwankungen im Extrusionsprozess von polymeren Halbzeugen führen beim Thermoformen zu Problemen in der Teilequalität. Bislang begegnet man solchen Qualitätsschwankungen durch eine trial and error Anpassung des Thermoformprozesses. Dies führt neben Produktionsausfällen zu einer nicht zufriedenstellenden Produktqualität. Die Entwicklung neuer Thermoformprodukte und das Erschließen neuer Anwendungen für den Thermoformprozess sind durch die Unwissenheit über die Thermoformeigenschaften von Halbzeugen stark erschwert. Abhilfe soll hier eine Methode zur Qualitätskontrolle hinsichtlich der Thermoformbarkeit von polymeren Halbzeugen schaffen. Diese Methode muss geeignet sein, Schwankungen in der Halbzeugqualität zuverlässig zu detektieren und eine Aussage über den Effekt der Qualitätsänderung zu liefern.

In dieser Arbeit wurden Halbzeuge aus zwei verschiedenen Polypropylenen unter Verwendung einer statistischen Versuchsplanung im Extrusionsverfahren hergestellt. Nicht nukleiertes und reaktornukleiertes Polypropylen der Firma Borealis wurden verwendet. Im Herstellprozess wurden Prozessparameter, welche einen Einfluss auf die Halbzeugeigenschaften haben, systematisch variiert. Hierzu zählen der Extruderdurchsatz, die Extrusionstemperatur und die Chill-Roll-Temperatur.

Zur Beurteilung der Thermoformeigenschaften wurden die hergestellten Halbzeuge auf einer instrumentierten Thermoformanlage unter Variation der Prozessparameter verarbeitet. Die hergestellten Produkte wurden nach ihrem Deformationsverhalten und ihrem optischen Erscheinungsbild beurteilt.

Mit denselben Halbzeugen wurden Experimente zur Bestimmung von Halbzeugeigenschaften durchgeführt. Hierzu zählt die Charakterisierung der rheologischen und morphologischen Eigenschaften.

Eine Regressionsanalyse zeigt den Zusammenhang zwischen den Herstellungsbedingungen der Halbzeuge und den Thermoformeigenschaften. Hauptursächlich für die Thermoformeignung ist der verwendete Rohstoff für die Extrusion. Die Deformationseigenschaften der Halbzeuge zeigen vereinzelt Abhängigkeiten von der Extrusionsgeschwindigkeit. Der Effekt ist für die verwendeten Polypropylen-Typen unterschiedlich stark ausgeprägt.

Eine weitere Regressionsanalyse zeigt den Zusammenhang zwischen den Herstellungsbedingungen und den Halbzeugeigenschaften. Die Halbzeugeigenschaften sind sehr stark vom verwendeten Rohstoff und der Extrusionsgeschwindigkeit festgelegt. Kristalline Strukturen werden von einer Wechselwirkung aus Extrusionsgeschwindigkeit und Chill-Roll-Temperatur bestimmt. Die mittlere Molmasse und die bei der biaxialen Verstreckung resultierende Reaktionskraft der Halbzeuge werden durch die Wechselwirkungen aus Extrusionstemperatur und Extrusionsgeschwindigkeit beeinflusst.

Eine Haupteffektdarstellung zeigt die Zusammenhänge zwischen den Halbzeugeigenschaften und den resultierenden Thermoformeigenschaften. Unmittelbar vom Rohstoff beeinflusste Halbzeugeigenschaften haben den größten Effekt auf die Thermoformeigenschaften. Halbzeuge aus reaktornukleiertem PP besitzen generell eine bessere Thermoformeignung als Halbzeuge aus nicht nukleiertem PP. In den durchgeführten Versuchen zeigen Halbzeuge mit einem hohen MFR-Wert bzw. einer niedrigen Nullviskosität, einem hohen Kristallitschmelzumsatz bei niedrigen Thermoform-Prozesstemperaturen, einer hohen Kristallinität bei Raumtemperatur und einem biaxialen Deformationsverhalten ohne Streckgrenze bei niedriger Reaktionskraft eine gute Thermoformeignung.

Als geeignete Testmethode zur Bestimmung der Thermoformbarkeit von Halbzeugen wurde das TMC-Verfahren identifiziert. Der TMC-Versuch bestimmt die zeit- und temperaturabhängige Reaktionskraft der Halbzeuge bei unterschiedlichen Verstreckgraden. Dies ermöglicht es, den Versuch für die Vielfalt der verschiedenen Thermoformprodukte anzuwenden. Bei Versuchsbedingungen von 160 °C und 200 mm/s Verstreckgeschwindigkeit ist eine Kategorisierung der Thermoformeignung der Halbzeuge möglich. Eine thermische Schädigung des Materials kann bei 150 °C und 20 mm/s detektiert werden. Auswirkungen auf den Thermoformprozess sind prognostizierbar. Anhaltspunkte zu Ursachen in der Halbzeugherstellung können gegeben werden.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen demonstrieren die Eignung des TMC-Prüfverfahrens für die Qualitätskontrolle von PP-Halbzeugen. Die Eignung des TMC-Verfahrens für die Qualitätskontrolle von Halbzeugen, die auf anderen polymeren Werkstoffen basieren, ist in der Zukunft durch weitere Untersuchungen zu zeigen.

Literatur

- [1] Adam, M.: Statistische Versuchsplanung und Auswertung (DoE Design of Experiments), Manuskript zur Vorlesung, Fachhochschule Düsseldorf, (2004).
- [2] Albert, K. A., et al.: Acrylic modified polypropylene for thin-gauge thermoforming: Improved processing properties and economics; *Journal of Plastic Film and Sheeting* 9, (1993), S. 293-305.
- [3] Bond, E. B., Spruiell, J. E., Lin, J. S.: A WAXD/SAXS/DSC study on the melting behavior of Ziegler-Natta and metallocene catalyzed isotactic polypropylene; *Journal of polymer science* 37, (1999), S. 3050-3064.
- [4] Brinken, F.: Untersuchung zum Wärmeübertrag beim Thermoformen von Thermoplasten; Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen, RWTH Aachen, (1979).
- [5] Capt, L., et al.: Simultaneous biaxial deformation behavior of isotactic polypropylene films; *Polymer Engineering and Science* 43, (2003), S. 1428-1441.
- [6] Charrier, J.-M., et al.: Thermoformability of thermoplastic sheets: Towards a standard method of assessment; *Journal of Plastic Film and Sheeting* 3, (1987), S. 75-95.
- [7] Choi, C.-H., White, J. L.: Correlation and modeling of the occurrence of different crystalline forms of isotactic polypropylene as a function of cooling rate and uniaxial stress in thin and thick parts; *Polymer Engineering and Science* 40, (2000), S. 645-655.
- [8] Clark, E. S.: Unit cell information on some important polymers; in: Mark, J. E. (Hrsg.), *Physical properties of polymers handbook*, American Institute of Physics, (1996).
- [9] Cormont, J. J. M.: Differences between amorphous and crystalline plastics with respect to thermoforming; *Advances in polymer technology* 5, (1985), S. 209 - 218.
- [10] Cruz, C. A.: The sag process in modified polypropylene; *Journal of Plastic Film and Sheeting* 11, (1995), S. 190-203.
- [11] Dänzer, H.: Vortrag Thermoformen: http://www.horst-daenzer.de/Vortrag_Thermoformen.pdf.
- [12] Dharia, A.: Applications of thermoformability analyzer; *Annual Technical Conference Proceedings (ANTEC)*, (2006), S. 2605-2609.
- [13] Dharia, A.: Novel method for rapid determination of thermoformability; *Annual Technical Conference Proceedings (ANTEC)*, (2005), S. 1214-1219.
- [14] DIN 53019-1: Viskosimetrie - Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern, Teil 1: Grundlagen der Messgeometrie, (2008).
- [15] DIN 53370: Prüfung von Kunststoff-Folien, Bestimmung der Dicke durch mechanische Abtastung, (2006).
- [16] DIN 53377: Prüfung von Kunststoff-Folien, Bestimmung der Maßänderung, (2007).
- [17] DIN EN ISO 291: Kunststoffe-Normalklimate für Konditionierung und Prüfung, (2008).
- [18] DIN EN ISO 1133: Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten, (2005).
- [19] DIN EN ISO 6721-1: Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften, (2003).
- [20] DIN EN ISO 11357-1: Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC), (1997).
- [21] DIN EN ISO 11501: Folien und Bahnen-Bestimmung der Maßänderung bei Erwärmung, (2004).
- [22] Drickman, M. R., McHugh, K. E.: Balancing extrusion and thermoforming capability for polypropylene; *Journal of Plastic Film and Sheeting* 9, (1993), S. 22-34.

- [23] Duarte, F. M., Nobrega, J. M., Viana, J. C.: Controlled temperature jaws to improve material characterisation by uniaxial hot tensile test *Polymer Testing* 25, (2006), S. 772-781.
- [24] Ehrenstein, G. W., G.Riedel, Trawiel, P.: *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, Karl Hanser Verlag München Wien, (1998).
- [25] Elsner, P., Eyerer, P., Hirth, T.: *Domininghaus-Kunststoffe*, 7. Auflage, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, (2008).
- [26] Eyerer, P.: *Kunststoffkunde*, Manuskript zur gleichnamigen Vorlesung, 13. Auflage, Universität Stuttgart, (2006).
- [27] Gauvin, R.: Investigating the thermoformability of UHMW-Polyethylene; *Journal of Plastic Film and Sheeting* 3, (1987), S. 312-324.
- [28] Gimenez, E., et al.: Uniaxial tensile behaviour and thermoforming characteristics of high barrier EVOH-based blends of interest in food packaging; *Polymer Engineering and Science* 44, (2004), S. 598-608.
- [29] Göschel, U., et al.: Crystallization in isotactic polypropylene melts during contraction flow: time-resolved synchrotron WAXD studies; *Polymer* 41, (2000), S. 1541-1550.
- [30] Hammersley, A.: FIT2D V12.012 Reference Manual V6.0.
- [31] Harron, G. W., Harkin-Jones, E. M. A., Martin, P. J.: Influence of extrusion parameters on polypropylene sheet for use in thermoforming; *Annual Technical conference proceedings (Antec)*, (1999), S. 860-864.
- [32] Hauer, A.: Persönliche Mitteilung am 02.02.2009, Borealis Polyolefine GmbH.
- [33] Hegemann, B.: *Deformationsverhalten von Kunststoffen beim Thermoformen, experimentelle und virtuelle Bestimmung*; Dissertation, IKP, Universität Stuttgart, (2004).
- [34] Herbert, H.: *Morphologie und Deformationsmechanismen bei der biaxialen Heißver Streckung von technischen Folien aus isotaktischem Polypropylen*; Dissertation, Humbolt-Universität Berlin, (1997).
- [35] Howery, M. F.: Material selection for thermoforming applications; *Annual Technical Conference Proceedings (ANTEC)*, (1997).
- [36] Huy, T. A., et al.: Molecular deformation mechanisms of isotactic polypropylene in α - and β -crystal forms by FTIR spectroscopy; *Journal of polymer science: Part B: Polymer Physics* 42, (2004), S. 4478-4488.
- [37] Hylton, D.: Laboratory techniques for predicting material thermoformability: A review *Annual Technical Conference Proceedings (ANTEC)*, (1991), S. 580-583.
- [38] ISO 11357-2: *Plastics-Differential scanning calorimetry (DSC)*, (1999).
- [39] ISO 11359-1/2: *Plastics - Thermomechanical analysis (TMA)*, (1999).
- [40] Jacob, H.: Persönliche Mitteilung am 11.02.2008, Manfred Jacob Kunststofftechnik GmbH.
- [41] Jacoby, P., et al.: Studies on the β -crystalline form of isotactic polypropylene; *Journal of polymer science: Part B: Polymer Physics* 24, (1986), S. 461-491.
- [42] Jansen, C.: Persönliche Mitteilung am 30.05.2007, Nelipak b.v.
- [43] Kauffmann, A.: *Rechnergestützte Prozessoptimierung für Formteile aus autoklavgeschäumten Polypropylen-Partikelschaumstoffen*; Dissertation, IKP, Universität Stuttgart, (2006).
- [44] Kleppmann, W.: *Taschenbuch Versuchsplanung - Produkte und Prozesse optimieren*, 5., überarbeitete Auflage, Carl Hanser Verlag München Wien, (2008).
- [45] Kumar, K. S., et al.: Studies on thermoforming of Polypropylene Sheets; *Polymer Processing Society 24th annual meeting (PPS 24)*, Salerno (Italien), (2008).
- [46] Lau, H. C., Bhattacharya, S. N., Field, G. J.: Influence of rheological properties on the sagging of polypropylene and ABS sheet for thermoforming applications; *Polymer Engineering and Science* 40, (2000), S. 1564-1570.

- [47] Liebing, D.: Einfluss der Verarbeitungsparameter beim Thermoformen auf Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften von Polyethylenterephthalat; Dissertation, IKT, Universität Stuttgart, (2008).
- [48] Lutz, C.: Veränderung der "cross-hatched"-Lamellenstruktur von isotaktischem Polypropylen bei uniaxialer Deformation; Dissertation, IKP, Universität Stuttgart, (1991).
- [49] Lutz, W.: Einfluss von Morphologie und struktureller Anisotropie auf die thermo-mechanischen Eigenschaften spritzgegossener PP- und PA6-Werkstoffe; Dissertation, IKP, Universität Stuttgart, (2006).
- [50] Macauley, N., Harkin-Jones, E., Murphy, W. R.: Extrusion and thermoforming of polypropylene - The effect of process and material variables on processability; Annual Technical Conference Proceedings (ANTEC), (1996).
- [51] Macauley, N. J., Harkin-Jones, E. M. A., Murphy, W. R.: The influence of extrusion parameters on the mechanical properties of polypropylene sheet; Polymer Engineering and Science 28, (1998), S. 662-672.
- [52] Macauley, N. J., Harkin-Jones, E. M. A., Murphy, W. R.: The influence of nucleating agents on the extrusion and thermoforming of polypropylene; Polymer Engineering and Science 38, (1998), S. 516-523.
- [53] Macauley, N. J., Harkin-Jones, E. M. A., Murphy, W. R.: The influence of reganulated material on the mechanical properties and thermoformability of extruded polypropylene sheet; Journal of Plastic Film and Sheeting 13, (1997), S. 126-141.
- [54] Macauley, N. J., Harkin-Jones, E. M. A., Murphy, W. R.: Method of assessing thermoformability of extruded polypropylene sheet; Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications 26, (1997), S. 165-171.
- [55] Mariacher, A.: Persönliche Mitteilung 06.06.2008, Borealis Polyolefine GmbH.
- [56] Martin, P. J., et al.: Biaxial characterisation of materials for thermoforming and blow moulding; Plastics, Rubber and Composites 34, (2005), S. 276-282.
- [57] McConville, E., Martin, P. J.: Effect of extrusion and thermoforming parameters on the properties of polypropylene; Polymer Processing Society 24th annual meeting (PPS 24), Salerno (Italien), (2008).
- [58] Mohammadian-Gezaz, S., et al.: Investigation on the thermoformability of polyolefin blends with hot tensile and rheological tests; Polymer Testing, (2006), S. 504-511.
- [59] Morye, S. S.: A comparison of the thermoformability of a PPE/PP blend with thermoformable ABS. Part I: Small deformation methods; Polymer Engineering and Science 45, (2005), S. 1369-1376.
- [60] Morye, S. S.: Comparison of the thermoformability of a PPE/PP Blend with thermoformable ABS. Part II: Large Deformation methods; Polymer Engineering and Science 45, (2005), S. 1377-1384.
- [61] Münstedt, H., Kurzbeck, S., Stange, J.: Importance of elongational properties of polymer melts for film blowing and thermoforming; Polymer Engineering and Science 46, (2006), S. 1190-1195.
- [62] N.N.: ATS RheoSystems, Polypropylene Rheology: <http://www.atrheosystems.com/ats%20notes/polypropylene%20rheology-qc.pdf>;
- [63] N.N.: Benutzerdokumentation zu Minitab® 15.1.30.0.
- [64] N.N.: The compelling facts about plastics 2007; an analysis of plastics production, demand and recovery in Europe, Plastics Europe, (2008).
- [65] N.N.: Datenblatt HB205TF der Firma Borealis, Ed.5, (Stand 14.11.2007).
- [66] N.N.: Datenblatt HC205TF der Firma Borealis, Ed.9, (Stand 21.11.2007).
- [67] N.N.: Datenblatt Lupolen 1800 S der Firma Basell, (Stand 10.02.2008).
- [68] N.N.: Produktion, Verarbeitung und Verwertung von Kunststoffen in Deutschland 2007, Consultic Marketing & Industrieberatung GmbH, (2008).

-
- [69] N.N.: Thermoformbarkeit als Messgröße, Abschlußbericht des AiF Vorhabens 13091, Fraunhofer AVV Dresden, (2004).
- [70] N.N.: User guide and tutorial to MODDE, Umetrics, Version 8, (2006).
- [71] Parisi, M. J., Ryan, M. E., Charrier, J.-M.: Experimental study on the dynamics of thermoforming of polystyrene; *Polymer Engineering and Science* 34, (1994), S. 102-108.
- [72] Percora, L., Bardetti, A., Laroche, D.: Thermoformability of ABS grades; *Annual Technical Conference Proceedings (ANTEC)*, (2003), S. 755-759.
- [73] Rettenberg, S.: Uni- und biaxiales Verstrecken von isotaktischem Polypropylen im teilaufgeschmolzenen Zustand; Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, (2002).
- [74] Schmidt, L. R., Carley, J. F.: Biaxial stretching of heat-softened plastic sheets: Experiments and results; *Polymer Engineering and Science* 15, (1975), S. 51-62.
- [75] Schwarzmann, P.: Thermoformen mit Universalmaschinen, Adolf Illig Maschinenbau GmbH & Co., (2000).
- [76] Shanguan, Y., et al.: Formation of β -iPP in isotactic polypropylene/ethylene-propylene rubber blends: Effects of preparation method, composition, and thermal condition; *Journal of polymer science: Part B: Polymer Physics* 45, (2007), S. 1704-1712.
- [77] Shavit-Hadar, L., et al.: The effect of moderate pressure on the crystalline structure of oriented polypropylene tapes using in situ X-ray diffraction; *Polymers for Advanced Technologies* 18, (2007), S. 766-770.
- [78] Steward, E. L., Bradley, M.: The influence of extrusion parameters on the degradation of polypropylene; *Journal of Plastic Film and Sheeting* 7, (1991), S. 355-374.
- [79] Turner, A., Aizlewood, J. M., Beckett, D. R.: Crystalline forms of isotactic polypropylene; *Die Makromolekulare Chemie* 75, (1964), S. 134-158.
- [80] Vries, A. J. D., Bonnebat, C.: Uni- and Biaxial stretching of chlorinated PVC sheets. A fundamental study of thermoformability; *Polymer Engineering and Science* 16, (1976), S. 93-100.
- [81] Wagner, M. H.: Einfluß von Temperatur, Druck, Molmasse, Molmassenverteilung und Verzweigungsgrad auf das Fließverhalten von Polymerschmelzen; Vortrag 4.2 der Vortragsreihe Rheologie in der Kunststofftechnik, TA Esslingen, (1999).
- [82] Ward, I. M.: Structure and properties of oriented polymers, Chapman & Hall, (1997).
- [83] Weinand, D.: Modellbildung zum Aufheizen und Verstrecken beim Thermoformen; Dissertation, IKV, RWTH Aachen, (1987).
- [84] Winkel, E.: Einfluss der Verarbeitung auf Struktur und Eigenschaften von extrudiertem Polypropylen; Dissertation, IKV, RWTH Aachen, (1982).
- [85] Womer, T. W.: Optimizing sheet extrusion conditions to minimize internal stresses in thermoformed sheet; *Journal of Plastic Film and Sheeting* 8, (1992), S. 26-36.

Lebenslauf

Name Fabian Johannes Beilharz

Geburtsdatum: 27.10.1978

Geburtsort: Stuttgart

Schulbildung

09/1985-07/1989 Grundschule Stuttgart Vaihingen

08/1989-06/1998 Fanny-Leicht-Gymnasium, Stuttgart

Zivildienst

09/1998-09/1999 Arbeiter-Samariter-Bund, Stuttgart

Studium

10/1999-10/2005 Studium des Maschinenwesens, Universität Stuttgart,
Abschluss Diplomingenieur

Praktische Tätigkeiten

11/2004-03/2005 Industriepraktikum bei der Firma DuPont , Genf

seit 01/2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kunststoffprüfung
und Kunststoffkunde (seit 10/2006: Institut für
Kunststofftechnik) der Universität Stuttgart.

7 Anhang

7.1 Schmelzerheologie

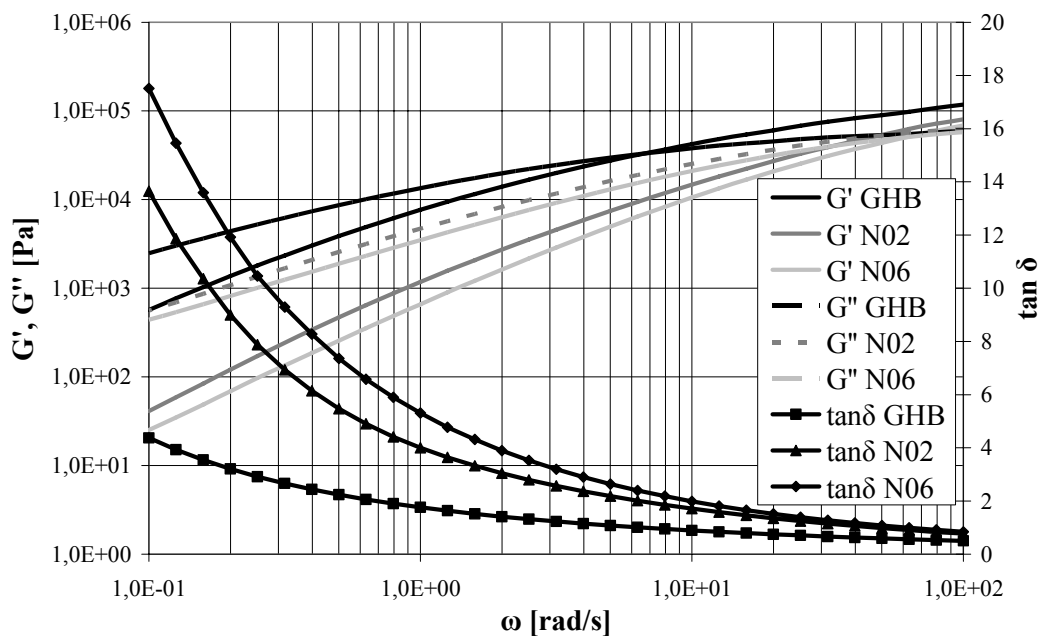


Abb. 86: Schubmodul G' , Speichermodul G'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ der Proben N02 und N06

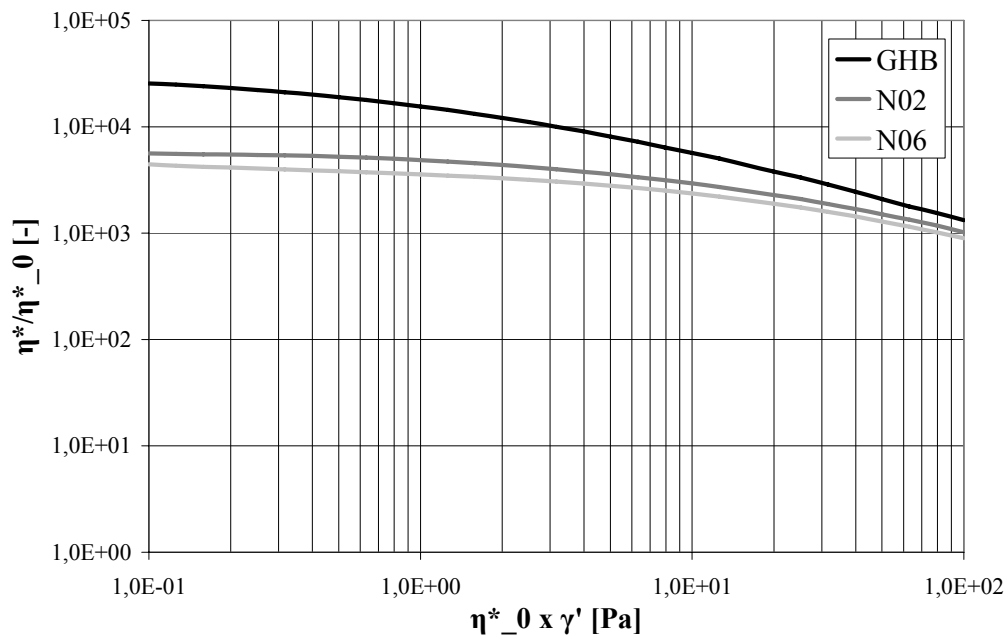


Abb. 87: Normierte Viskosität in Abhängigkeit der normierten Scherrate für Probe N02 und N06

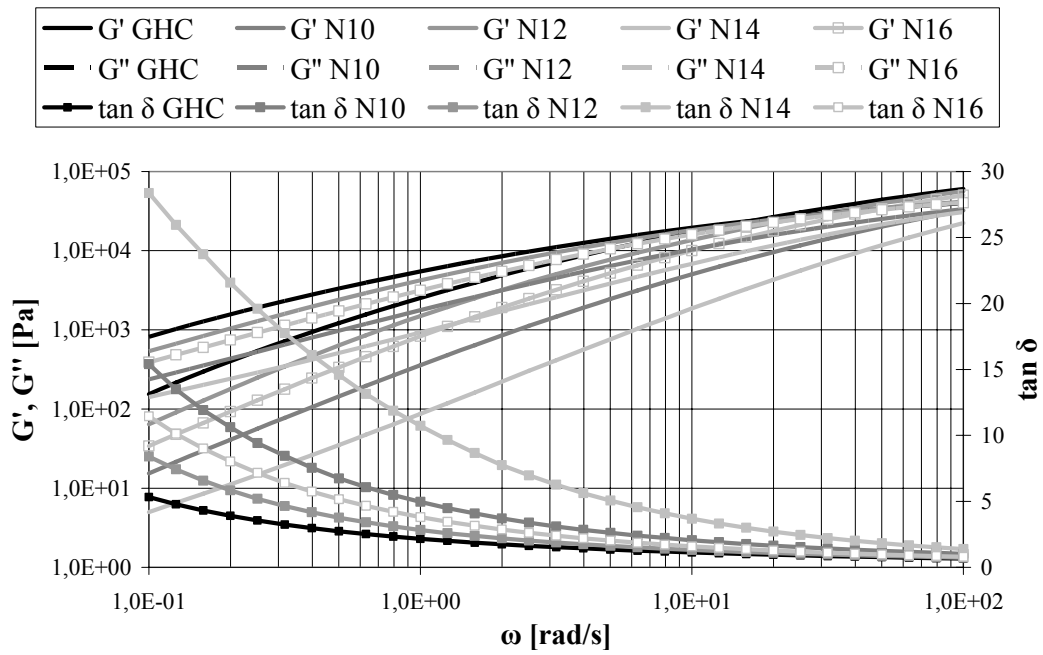


Abb. 88: Schubmodul G' , Speichermodul G'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ der Proben N10, N12, N14 und N16

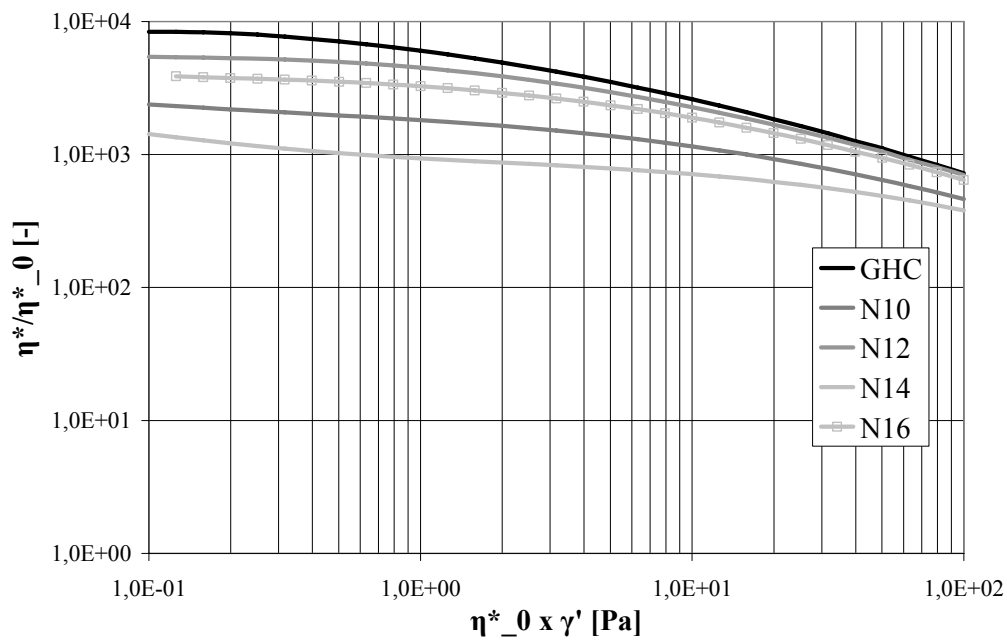


Abb. 89: Normierte Viskosität in Abhängigkeit der normierten Scherrate für Probe N10, N12, N14 und N16

7.2 Koeffizientenmatrix der Regressionfunktionen

Tabelle 20: Koeffizientenmatrix der multiplen linearen Regression:
Thermoformeigenschaften/Extrusionsbedingung

Faktor	a_0	a_1 (T_{ext})	a_2 (V_{ext})	a_3 (T_{chi})	a_4 (Mat)	R^2
Homogenität der Def. längs/quer, 20 mm/s; (y_2/x_2)	0,686212	-0,002282	0,027181	-0,000610	0,305389	0,67
Homogenität der Def. längs/quer, 200 mm/s; (y_2/x_2)	-0,743241	0,001299	0,021733	0,001645	0,470753	0,80
Homogenität über Ziehtiefe x 200 mm/s; (x_2/x_1)	-0,046698	0,000814	-0,001084	-0,001335	0,405942	0,76
Geschwindigkeitsabhängigkeit in x; $x_2(200 \text{ mm/s})/x_2(20 \text{ mm/s})$	0,038728	-0,000340	-0,012297	0,000004	0,688880	0,77
Homogenität über Ziehtiefe y 200 mm/s; (y_2/y_1)	-0,586087	-0,000078	0,007136	0,000312	0,637027	0,96
Geschwindigkeitsabhängigkeit in y; $y_2(200 \text{ mm/s})/y_2(20 \text{ mm/s})$	-0,093620	-0,001601	-0,017155	0,002788	0,778396	0,73
Geschwindigkeitsabhängigkeit der Homogenität über Ziehtiefe x; $((x_2/x_1)_{200 \text{ mm/s}}/(x_2/x_1)_{20 \text{ mm/s}})$	0,405904	-0,002193	-0,009362	0,000951	0,631164	0,64
Geschwindigkeitsabhängigkeit der Homogenität über Ziehtiefe y; $((y_2/y_1)_{200 \text{ mm/s}}/(y_2/y_1)_{20 \text{ mm/s}})$	-0,581919	-0,000227	-0,007087	0,002342	0,749304	0,88
Thermoformbarkeit	-3,244680	0,006848	0,016908	0,006199	3,803290	0,95

Tabelle 21: Koeffizientenmatrix der multiplen linearen Regression:
Halbzeugeigenschaften/Extrusionsbedingung

Faktor	Einheit	a_0	a_1 (T_{ext})	a_2 (V_{ext})	a_3 (T_{chi})	a_4 (Mat)	R^2
k (Anteil der B Mod.)	[-]	0,088100	-0,000151	-0,000027	0,000072	-0,027275	0,38
Orientierungsfaktor (040)	[-]	1,158	-0,001402	-0,008191	-0,000817	0,091680	0,77
cross-hatch	[-]	2,889	-0,008361	-0,027930	-0,003685	0,160838	0,36
MFR	[g/10 min]	-9,068	0,027960	-0,091282	0,001084	3,872	0,92
Kristallinität	[%]	42,731	-0,007828	0,008099	0,050499	1,850	0,95
Temperatur bei 5% Kristallinität	[° C]	180,47	-0,0169	-0,0755	-0,0256	-4,006	0,97
T_m	[° C]	177,065	-0,029066	-0,081106	0,006323	-3,609	0,59
TMA, Stufenhöhe in x- Richtung	[%]	162,035	-0,451830	-1,834	-0,198051	-0,784637	0,66
Durchhangzeit	[s]	1275,900	-1,564	-3,516080	-1,430	-184,290	0,97
Nullviskosität	[Pas]	83185,900	-213,630	658,799	-9,468	-14302,5	0,84
Verengung der Molmassenverteilung	[-]	-4,769	0,019136	-0,027955	0,000172	0,324781	0,72
Geschw.-abh. Verlustmodul; $(\tan\delta_{10 \text{ Hz}})/(\tan\delta_{0,1 \text{ Hz}})$ [-]	[-]	0,888581	-0,000682	0,001150	0,000184	-0,026916	0,14
Temperaturabhängigkeit G' ; $(G'_{T_m-5 \text{ K}})/(G'_{T_m})$	[-]	0,585968	-0,000095	-0,006341	0,000039	-0,080214	0,74
G' bei T_m [Pa]	[Pa]	3741360,0	-7366,330	-13007,500	769,248	-301859,0	0,84
Kraft TMC 160 °C 200mm/s, 60mm Ziehtiefe	[N]	1433,500	-3,257	5,931	-1,101	-149,821	0,77
Kraft TMC 160 °C 200mm/s, 5mm Ziehtiefe	[N]	131,863	0,032699	-0,674173	-0,219712	-43,590	0,91
Kraft TMC, Geschwindigkeitsabhängigkeit bei 160 °C, 60 mm Ziehtiefe; $(F_{500 \text{ mm/s}})/(F_{20 \text{ mm/s}})$	[-]	2,808	-0,002046	0,019385	-0,001548	-0,064882	0,12
Kraft TMC, Temperaturabhängigkeit bei 200 mm/s, 60 mm Ziehtiefe; $(F_{150^\circ \text{C}})/(F_{160^\circ \text{C}})$	[-]	-1,196	0,008529	-0,021864	0,003289	0,466531	0,45
Auftreten einer Streckgrenze bei 150 °C und 20mm/s	[-]	2,0	0,0	0,0	0,0	-1,0	1,00

Tabelle 22: Koeffizientenmatrix der multiplen Regression mit Wechselwirkung: Thermoformigenschaften/Extrusionsbedingung

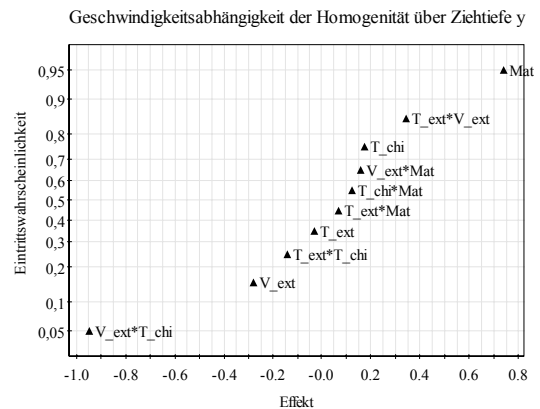
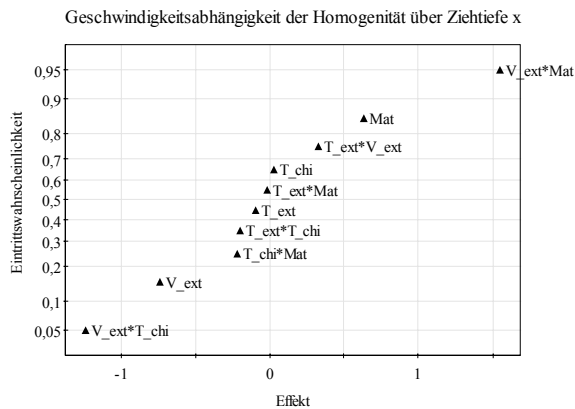
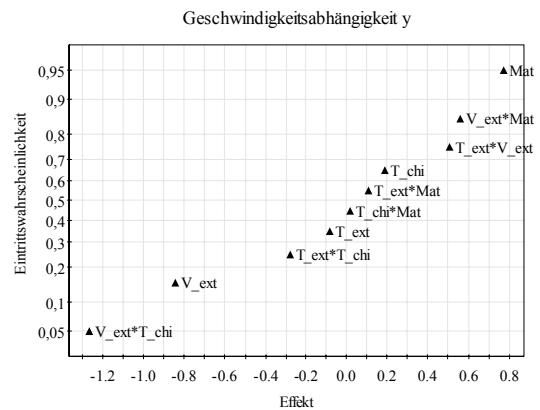
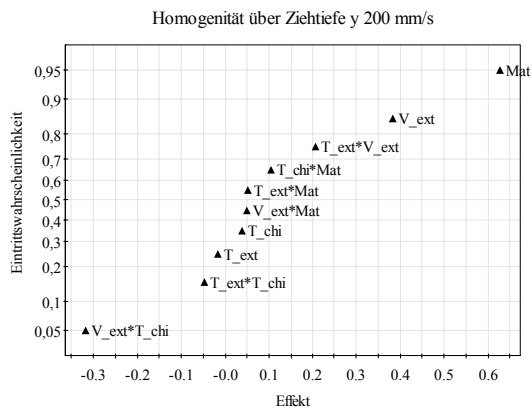
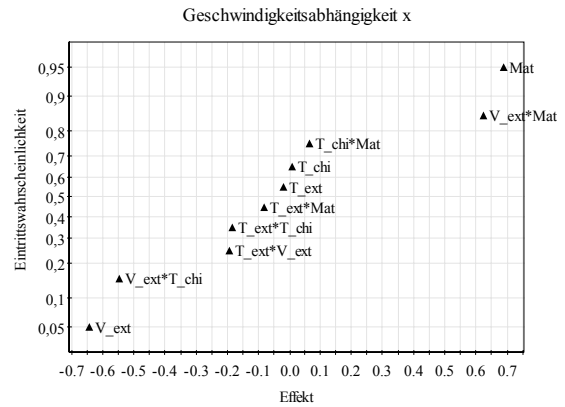
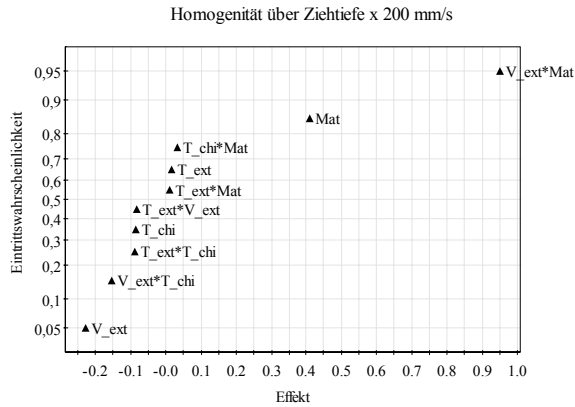
Faktor		a ₀	a ₁ (T_ext)	a ₂ (V_ext)	a ₃ (T_chi)	a ₄ (Mat)	a ₅ (T_ext*V_ext)	a ₆ (T_ext*T_chi)	a ₇ (T_ext*Mat)	a ₈ (V_ext*T_chi)	a ₉ (V_ext*Mat)	a ₁₀ (T_chi*Mat)	R ²	p
Homogenität der Def. längs/quer, 20 mm/s; (y2/x2)		0,73624	-0,00633	0,00865	0,00482	-0,28759	0,00036	-0,00001	0,00355	-0,00033	-0,03305	0,00166	0,876	0,045
	P	0,000	0,634	0,085	0,348	0,002	0,563	0,899	0,478	0,459	0,219	0,643		
Homogenität der Def. längs/quer, 200 mm/s; (y2/x2)		-0,84107	0,00623	-0,03271	0,01651	-0,18702	-0,00010	-0,00007	0,00061	-0,00010	0,04218	0,00094	0,930	0,010
	P	0,000	0,722	0,481	0,224	0,000	0,759	0,157	0,823	0,688	0,019	0,634		
Homogenität über Ziehtiefe x 200 mm/s; (x2/x1)		-4,94447	0,02054	0,03517	0,03852	1,51133	-0,00025	-0,00015	-0,00477	-0,00035	0,02770	0,00188	0,875	0,046
	P	0,000	0,841	0,377	0,954	0,001	0,746	0,181	0,442	0,527	0,387	0,669		
Geschwindigkeitsabhängigkeit in x; x2(200 mm/s)/x2(20 mm/s)		0,64004	-0,00403	-0,04547	0,00764	-0,37944	0,00026	-0,00004	0,00293	-0,00020	0,00219	0,00299	0,989	0,000
	P	0,000	0,520	0,069	0,329	0,000	0,209	0,185	0,097	0,182	0,784	0,033		
Homogenität über Ziehtiefe y 200 mm/s; (y2/y1)		-0,96703	0,00126	-0,15545	0,06730	-1,08427	0,00065	-0,00023	0,00624	-0,00080	0,02496	0,00061	0,874	0,047
	P	0,000	0,522	0,345	0,308	0,002	0,492	0,106	0,411	0,250	0,516	0,909		
Geschwindigkeitsabhängigkeit in y; y2(200 mm/s)/y2(20 mm/s)		-2,66943	0,00857	-0,16068	0,05895	0,84011	0,00042	-0,00017	-0,00113	-0,00078	0,06867	-0,00638	0,919	0,015
	P	0,000	0,281	0,237	0,823	0,001	0,514	0,090	0,823	0,118	0,032	0,118		
Geschwindigkeitsabhängigkeit der Homogenität über Ziehtiefe x; ((x2/x1) 200 mm/s)/((x2/x1) 20 mm/s)		-0,28181	-0,00112	-0,08013	0,03239	-0,62331	0,00044	-0,00012	0,00401	-0,00060	0,00705	0,00349	0,951	0,004
	P	0,000	0,692	0,556	0,110	0,000	0,397	0,126	0,339	0,131	0,733	0,258		
Geschwindigkeitsabhängigkeit der Homogenität über Ziehtiefe y; ((y2/y1) 200 mm/s)/((y2/y1) 20 mm/s)		-6,26428	0,02253	0,10339	0,11319	-0,81642	-0,00039	-0,00042	0,01316	-0,00118	0,07198	0,00790	0,984	0,000
	P	0,000	0,420	0,598	0,123	0,000	0,785	0,065	0,275	0,273	0,247	0,358		
Optisches Erscheinungsbild 20 mm/s		5,75106	-0,018342	-0,379503	-0,0022123	1,89549	0,00170634	3,20E-05	-0,00471811	-0,00094165	0,0572835	0,00459673	0,930	0,010
	P	0,000	0,077	0,017	0,138	0,000	0,121	0,813	0,556	0,213	0,190	0,434		
Optisches Erscheinungsbild 200 mm/s		5,00365	-0,020558	0,00978097	-0,0206701	-1,4104	2,08E-05	3,66E-05	0,00980939	6,04E-05	0,0336739	0,013633	0,935	0,008
	P	0,000	0,709	0,139	0,144	0,000	0,992	0,896	0,556	0,967	0,691	0,277		
Thermoformbarkeit		0,73624	-0,00633	0,00865	0,00482	-0,28759	0,00036	-0,00001	0,00355	-0,00033	-0,03305	0,00166	0,876	0,045
	P	0,000	0,634	0,085	0,348	0,002	0,563	0,899	0,478	0,459	0,219	0,643		

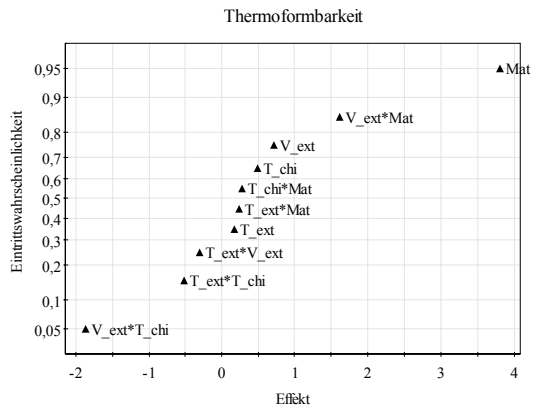
Tabelle 23: Koeffizientenmatrix der multiplen Regression mit Wechselwirkung: Halbzeugeigenschaften/Extrusionsbedingung

Faktor		a ₀	a ₁ (T_ext)	a ₂ (V_ext)	a ₃ (T_chi)	a ₄ (Mat)	a ₅ (T_ext*V_ext)	a ₆ (T_ext*T_chi)	a ₇ (T_ext*Mat)	a ₈ (V_ext*T_chi)	a ₉ (V_ext*Mat)	a ₁₀ (T_chi*Mat)	R ²	p
k (Anteil der β Mod.) [-]		0,25247	-0,00096	0,01093	-0,00121	-0,10266	-0,00003	0,00001	0,00033	-0,00005	0,00021	-0,00012	0,505	0,764
Orientierungsfaktor (040) [-]		1,38118	-0,00270	0,01279	0,00144	-0,21748	-0,00001	0,00000	0,00107	-0,00024	0,00105	0,00033	0,923	0,013
	P	0,000	0,011	0,010	0,026	0,001	0,899	0,846	0,248	0,019	0,815	0,602		
cross-hatch [-]		16,51410	-0,05676	-0,45727	-0,06012	-4,24595	0,00133	0,00019	0,01401	0,00021	0,04945	0,00487	0,794	0,159
MFR [g/10 min]		-3,93000	0,00210	1,17294	-0,00561	-5,49018	-0,00408	0,00000	0,04070	0,00004	-0,14640	0,00362	0,988	0,000
	P	0,000	0,001	0,021	0,825	0,000	0,015	0,987	0,006	0,964	0,026	0,626		
Kristallinität [%]		36,97600	0,00652	0,15597	0,12997	2,21777	-0,00013	-0,00025	0,00400	-0,00021	-0,05980	-0,01066	0,970	0,001
	P	0,000	0,246	0,648	0,000	0,000	0,941	0,331	0,782	0,869	0,429	0,326		
Temperatur bei 5 % Kristallinität		179,68	-0,012	-0,22	-0,007	-3,94	0,000002	-0,000087	0,0016	0,0015	0,0096	-0,0066	0,978	0,000
	P	0,000	0,061	0,065	0,002	0,000	0,999	0,741	0,914	0,303	0,904	0,564		
T_m [° C]		207,35	-0,13271	-2,46043	-0,12214	-5,86583	0,00738	0,00039	0,00513	0,00381	0,12663	-0,00175	0,692	0,371
TMA, Stufenhöhe in x-Richtung [%]		527,00	-1,96025	-12,88450	-1,32548	-105,25	0,04816	0,00499	0,45484	-0,00271	-0,59602	-0,08501	0,842	0,084
Durchhangzeit [s]		1319,02	-1,65421	-8,96310	-0,12176	-270,50	0,03592	-0,00639	0,21706	-0,04063	-0,59119	0,46012	0,977	0,000
	P	0,000	0,006	0,087	0,002	0,000	0,713	0,634	0,781	0,564	0,882	0,427		
Nullviskosität [Pas]		175204,00	-628,72	-3943,83	161,60	-47816,80	23,28	-0,50	165,12	-1,42	-768,22	-24,34	0,954	0,003
	P	0,000	0,001	0,012	0,646	0,000	0,061	0,731	0,088	0,851	0,114	0,693		
Verengung der Molmassenverteilung [-]		-2,30154	0,01212	0,25845	-0,00091	-3,42798	-0,00146	0,00001	0,01294	-0,00005	0,05526	-0,00048	0,897	0,028
	P	0,002	0,001	0,083	0,911	0,056	0,126	0,937	0,096	0,932	0,151	0,922		
Geschw.-abh. Verlustmodul; (tanδ_10 Hz)/(tanδ_0,1 Hz) [-]		0,65855	-0,00013	-0,06375	0,00542	0,29151	0,00017	-0,00001	-0,00059	0,00021	0,00243	-0,00234	0,760	0,222
Temperaturabhängigkeit G'; (G'_T_m-5 K)/(G'_T_m)		0,52167	0,00004	0,03301	0,00103	-0,29796	-0,00019	0,00000	0,00115	0,00010	-0,00005	-0,00090	0,889	0,034
	P	0,000	0,822	0,025	0,968	0,003	0,127	0,871	0,226	0,219	0,991	0,194		
G' bei T_m [Pa]		4484050,0	-8948,02	1981,11	-2968,82	-898638,00	-262,92	14,85	1719,36	122,51	26398,30	-764,16	0,892	0,031
	P	0,000	0,004	0,115	0,554	0,005	0,562	0,809	0,635	0,703	0,184	0,769		
Kraft TMC 160 °C 200mm/s, 60 mm Ziehtiefe		1935,250	-5,67683	-130,57100	4,80841	82,0680	0,60083	-0,01777	-0,97730	-0,20204	-0,12544	0,21421	0,955	0,003
	P	0,000	0,001	0,070	0,021	0,000	0,004	0,368	0,397	0,079	0,982	0,791		
Kraft TMC 160 °C 200mm/s, 5 mm Ziehtiefe		79,0277	0,00428	-2,80414	1,47363	-47,50580	0,02106	-0,00440	0,15064	-0,01981	-1,16319	-0,29521	0,971	0,001
	P	0,000	0,555	0,170	0,007	0,000	0,393	0,210	0,443	0,272	0,262	0,068		

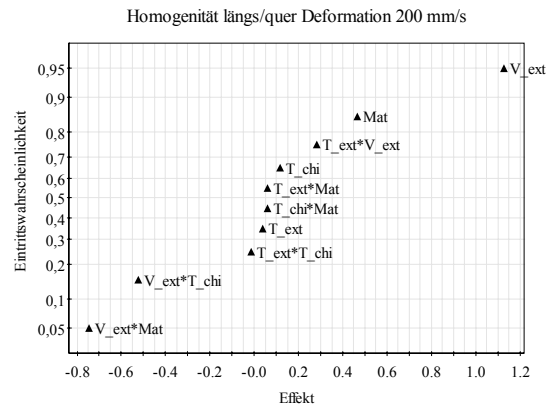
Kraft TMC, Geschwindigkeitsabhängigkeit bei 160 °C, 60 mm Ziehtiefe [-] (F_500mm/s)/ (F_20mm/s)														
	1,53438	0,00936	-0,13741	-0,00081	0,49184	0,00027	-0,00007	-0,00564	0,00065	0,02509	0,00830	0,538	0,706	
Kraft TMC, Temperaturabhängigkeit bei 200 mm/s, 60 mm Ziehtiefe [-] (F_150°C)/(F_160°C)														
	-3,04531	0,02386	0,32411	-0,01718	-0,67579	-0,00177	0,00000	-0,00001	0,00069	0,03160	0,01083	0,732	0,281	
Auftreten einer Streckgrenze bei 150 °C und 20mm/s [-]														
	1,96519	-0,00005	0,01152	0,00194	-1,18263	-0,00009	0,00000	0,00091	-0,00002	0,00730	-0,00130	0,997	0,000	
P	0,000	0,442	0,342	0,765	0,000	0,540	0,998	0,463	0,877	0,266	0,175			

7.3 Effekt-Eintrittswahrscheinlichkeitsdiagramme

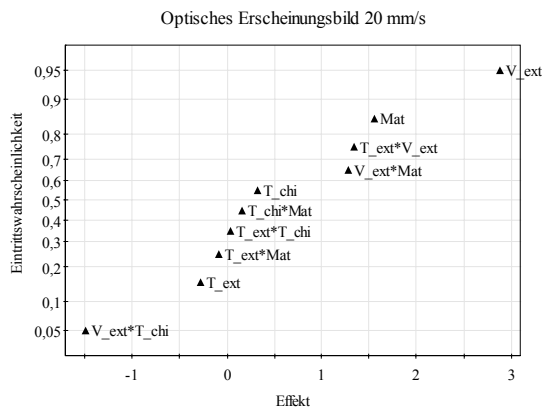




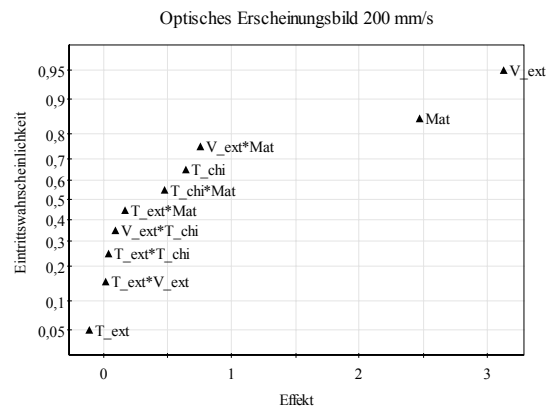
MODDE 8 - 09.06.2009 15:49:29



MODDE 8 - 09.06.2009 15:52:52

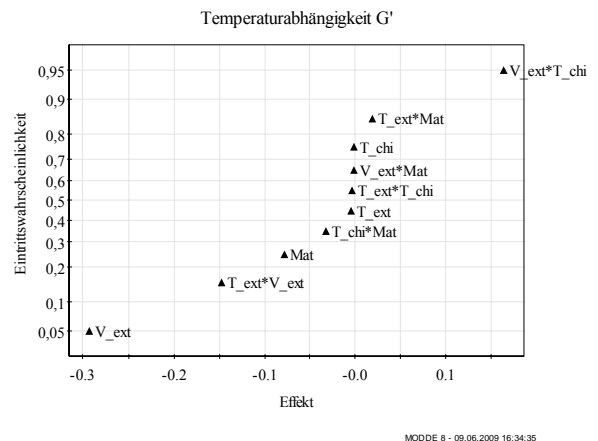
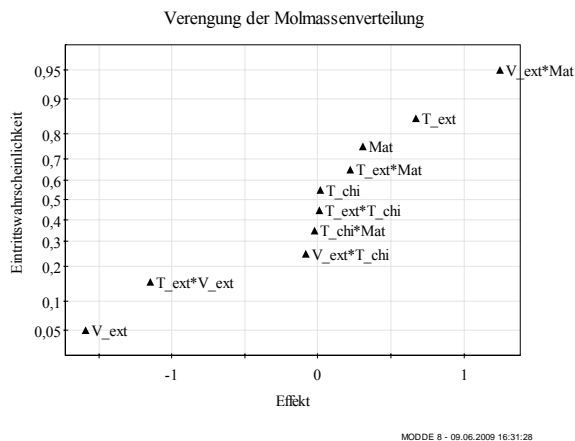
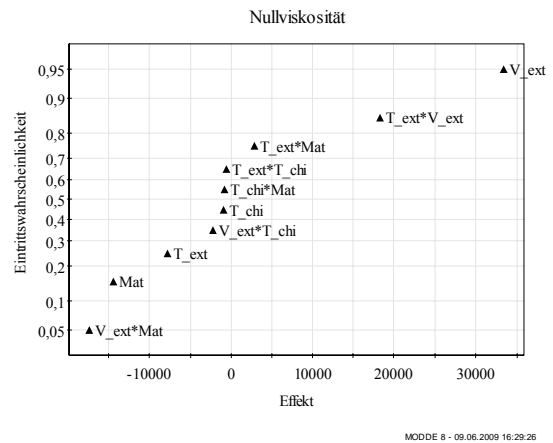
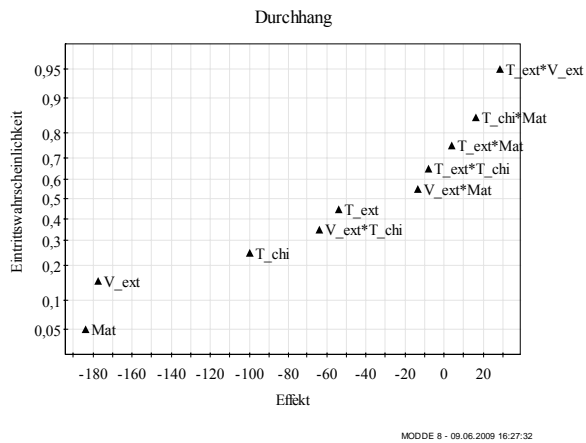
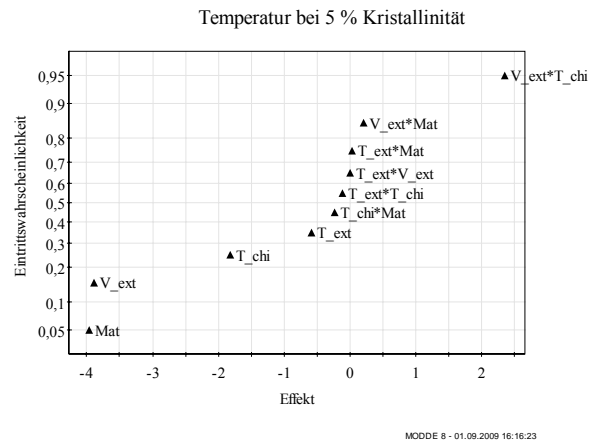
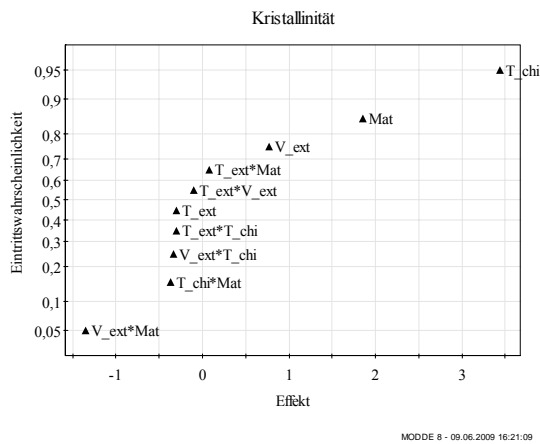
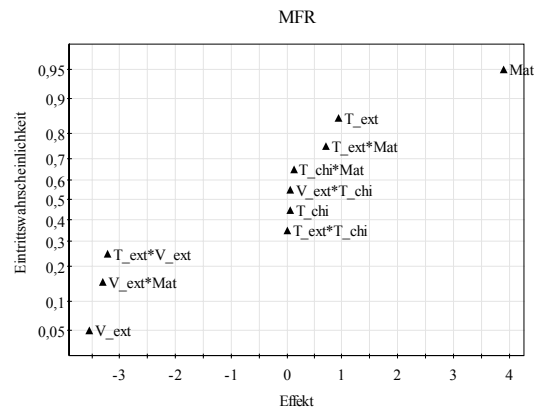
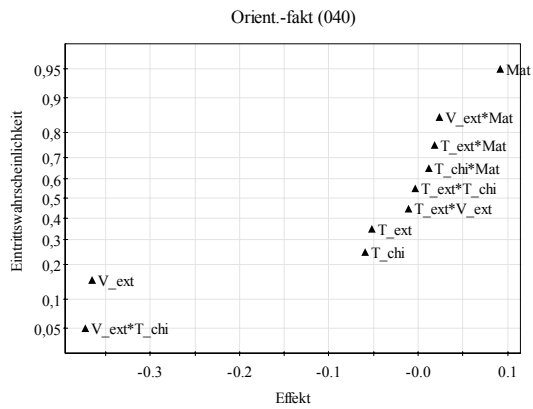


MODDE 8 - 16.06.2009 14:08:27



MODDE 8 - 16.06.2009 14:16:18

Abb. 90: Effekt-Wahrscheinlichkeitsdiagramme für Extrusionsbedingungen-
Thermoformbarkeit



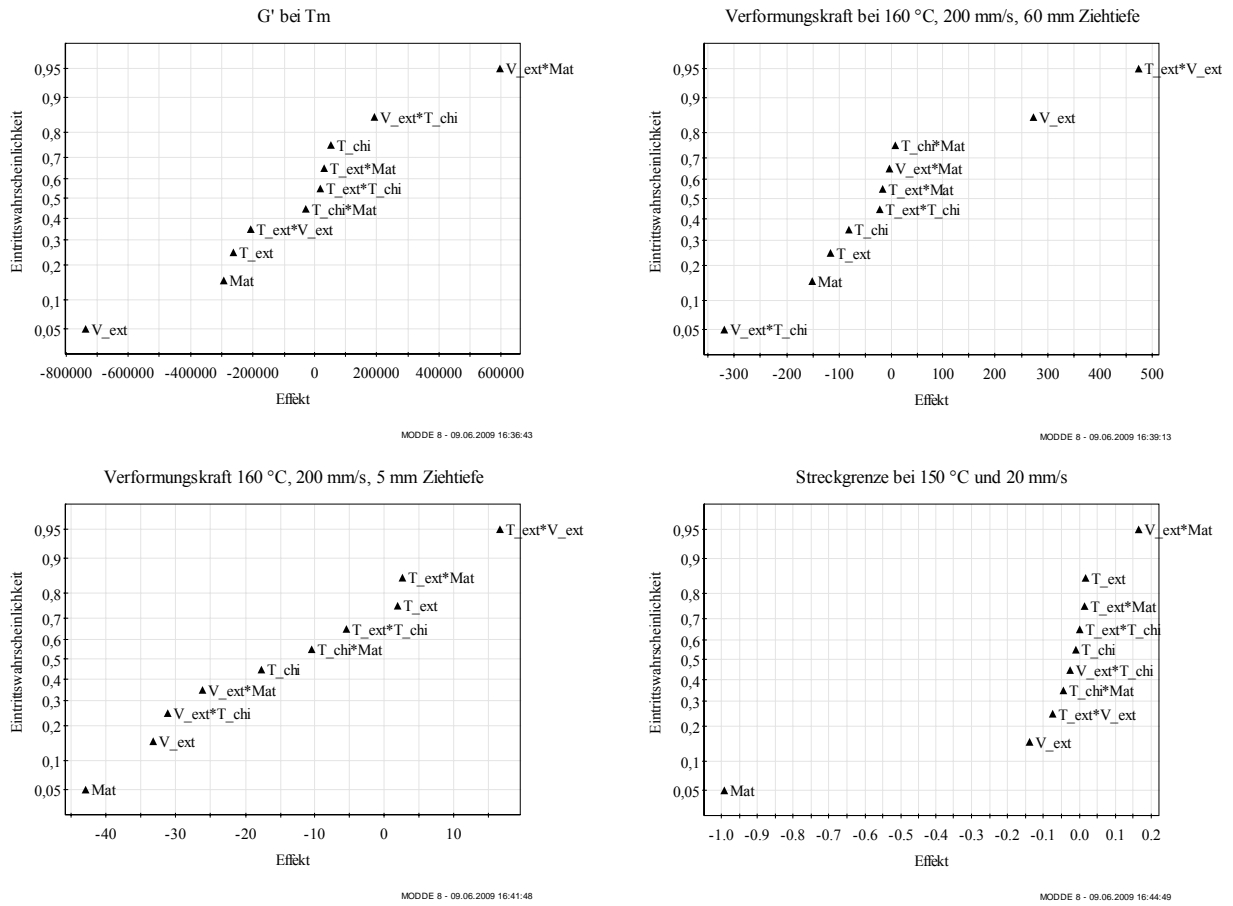


Abb. 91: Effekt-Wahrscheinlichkeitsdiagramme für Extrusionsbedingungen-Halbzeugeigenschaften

7.4 Haupteffektdiagramme Thermoformkriterien

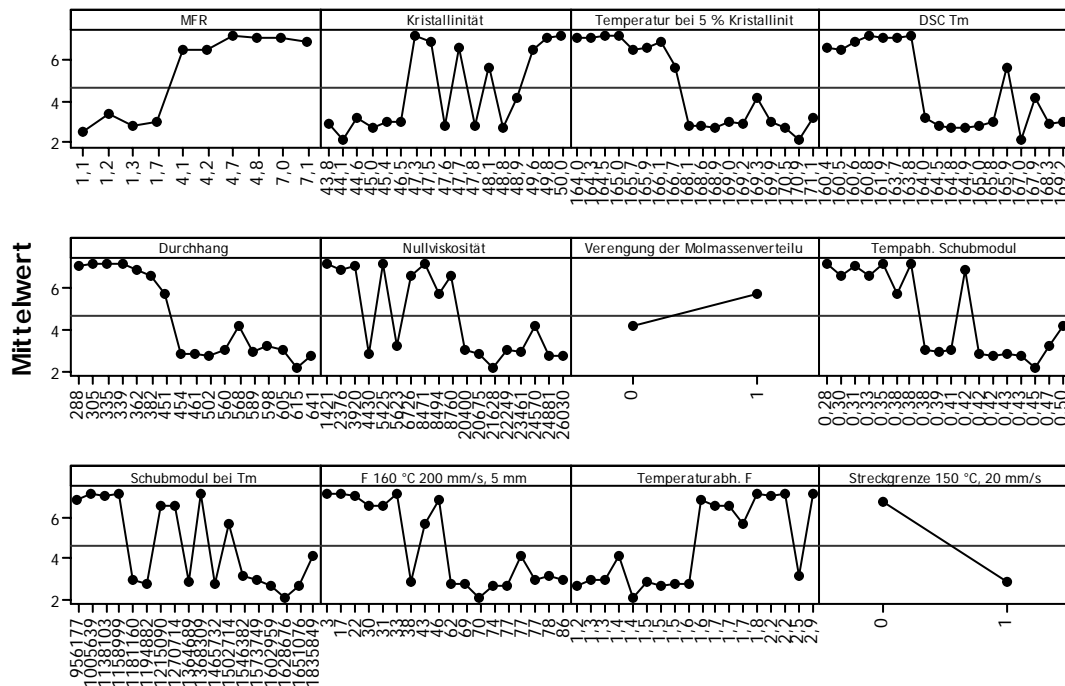


Abb. 92: Haupteffektdiagramm Thermoformbarkeit

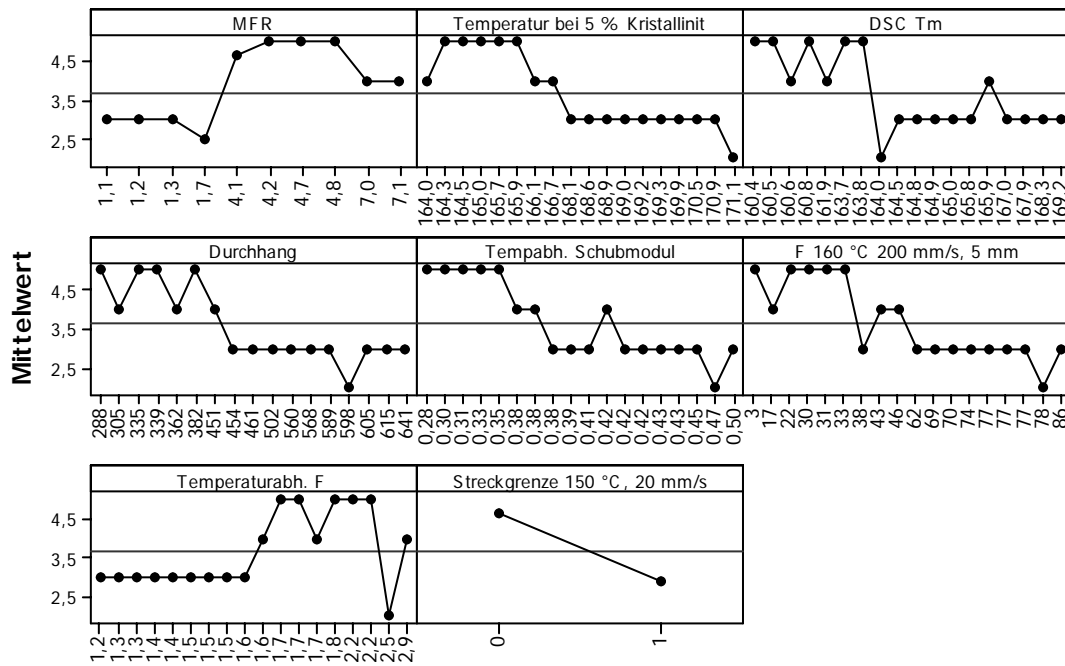


Abb. 93: Haupteffektdiagramm optisches Erscheinungsbild bei 20 mm/s

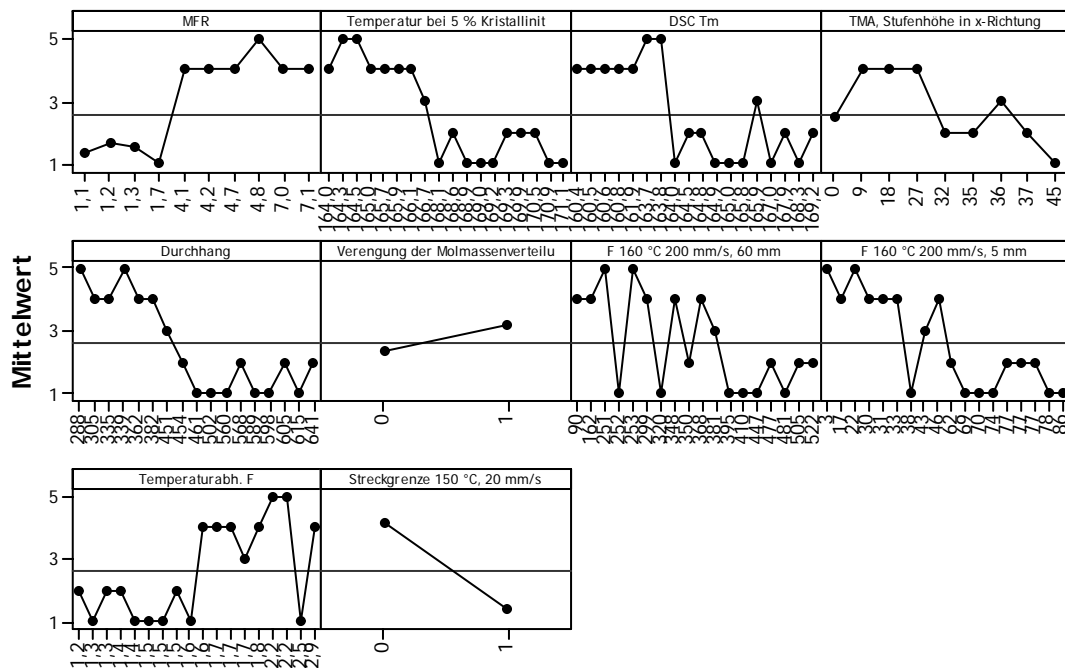


Abb. 94: Haupteffektdiagramm optisches Erscheinungsbild bei 200 mm/s

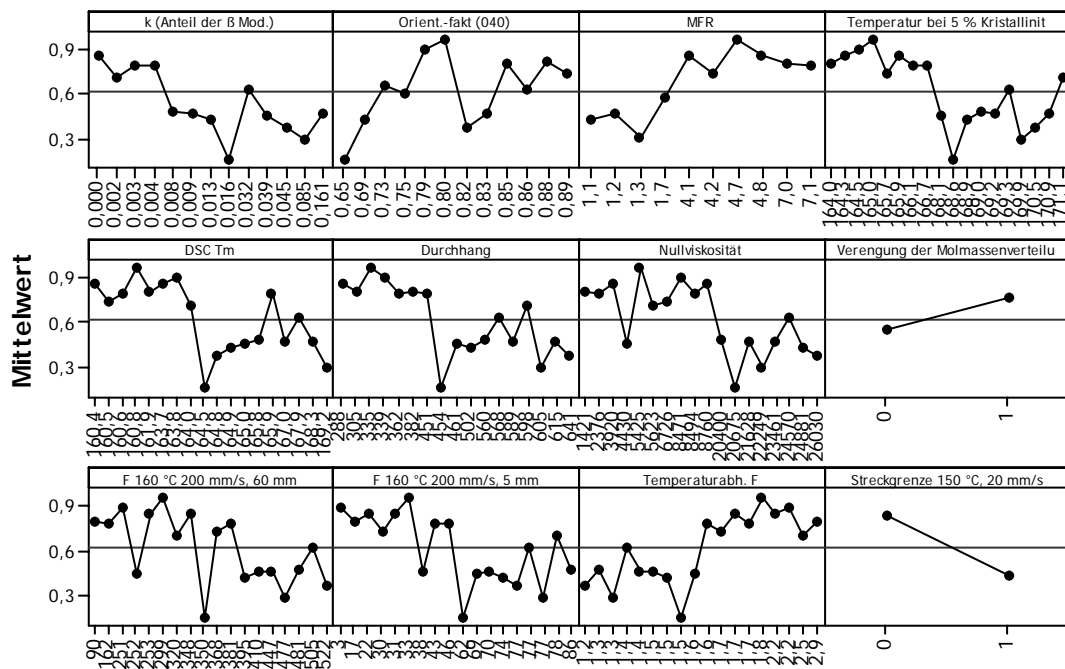


Abb. 95: Haupteffektdiagramm Homogenität über Ziehtiefe x bei 200 mm/s

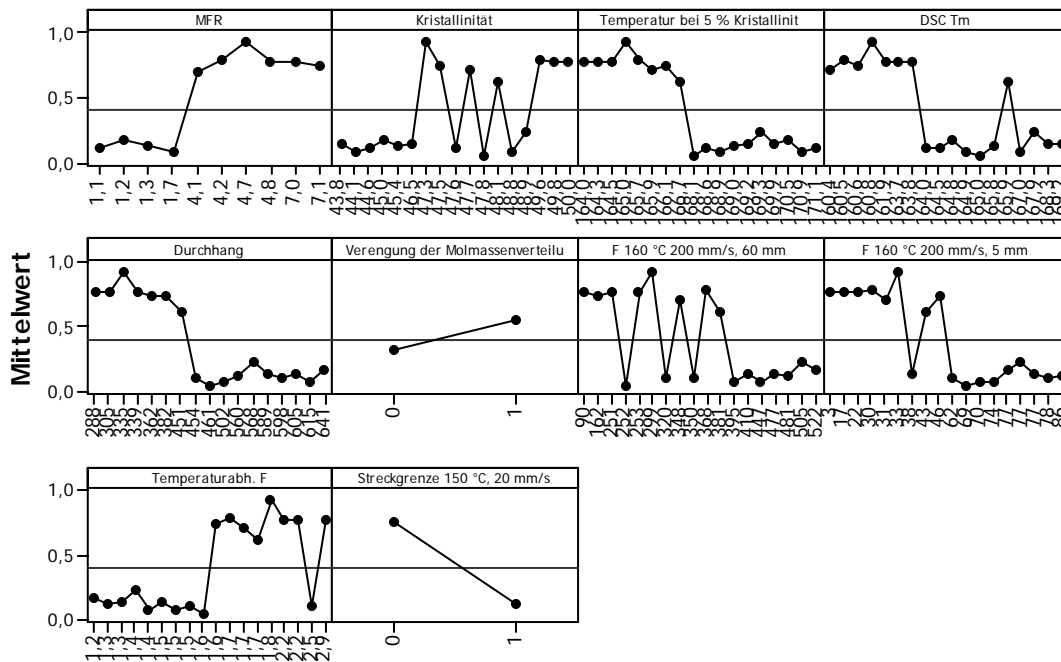


Abb. 96: Haupteffektdiagramm Homogenität über Ziehtiefe y bei 200 mm/s

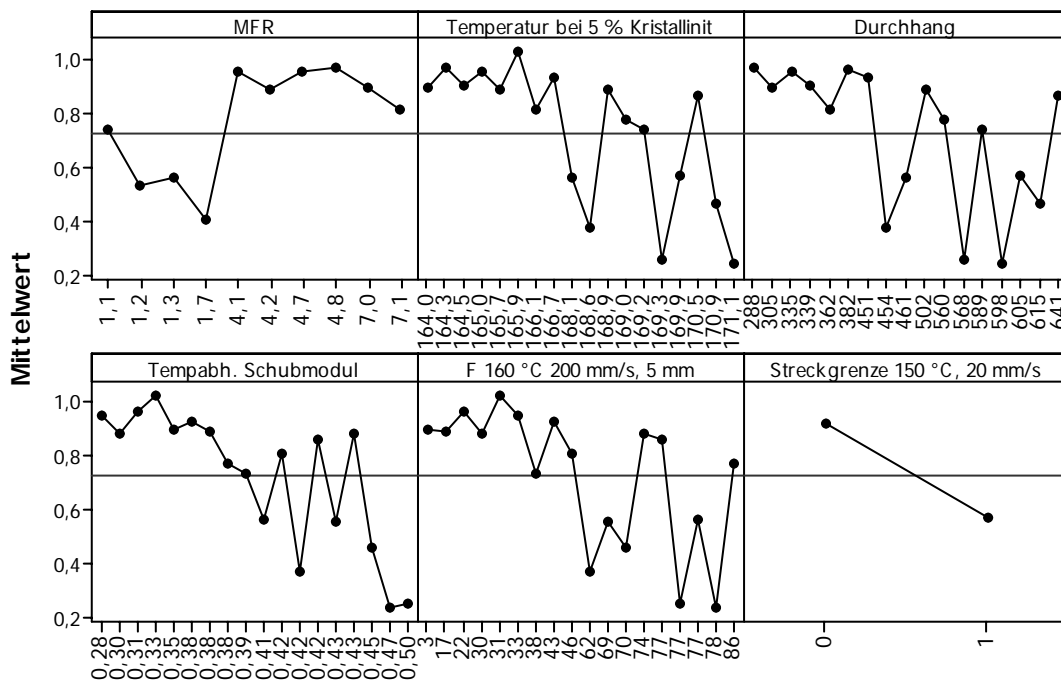


Abb. 97: Haupteffektdiagramm Homogenität längs/quer bei 20 mm/s

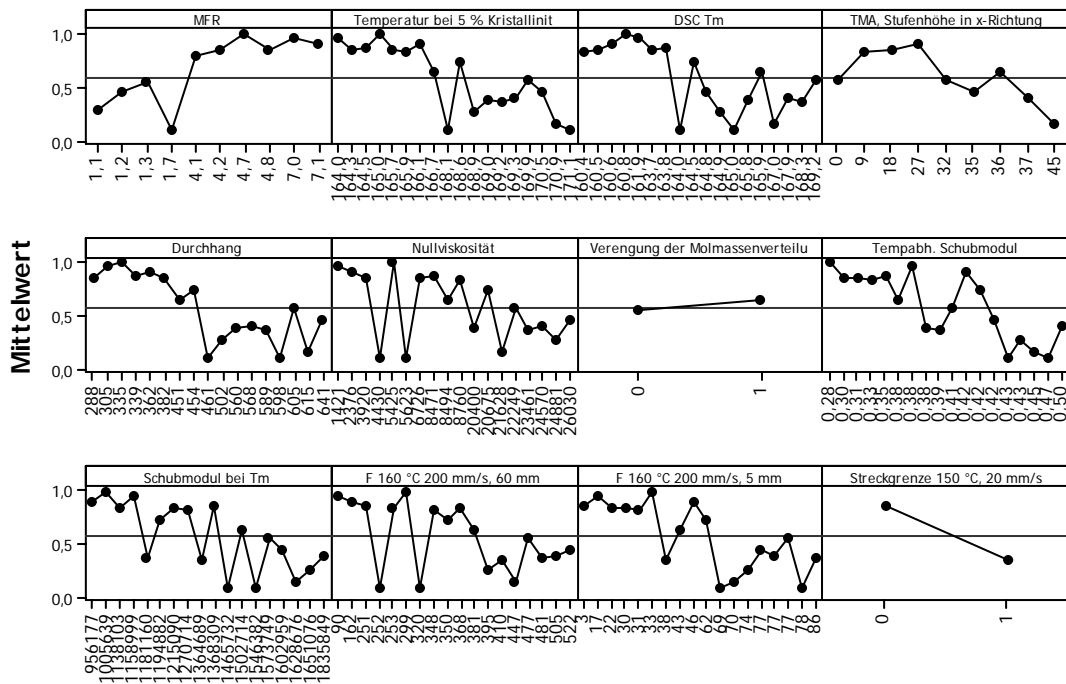


Abb. 98: Haupteffektdiagramm Homogenität längs/quer bei 200 mm/s

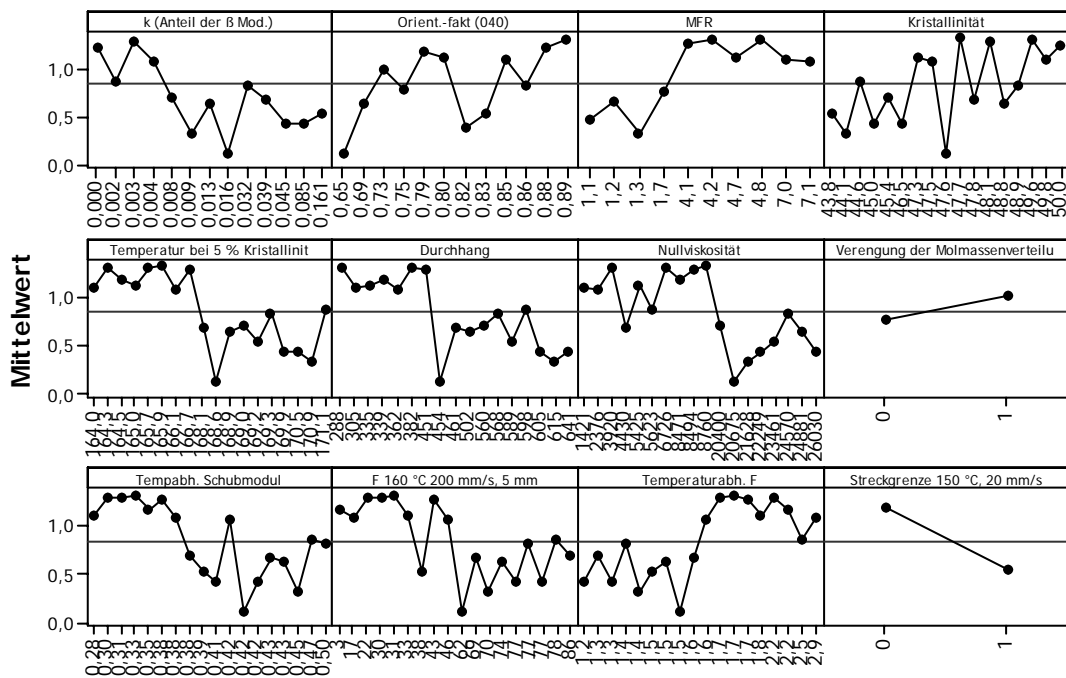


Abb. 99: Haupteffektdiagramm Geschwindigkeitsabhängigkeit x2

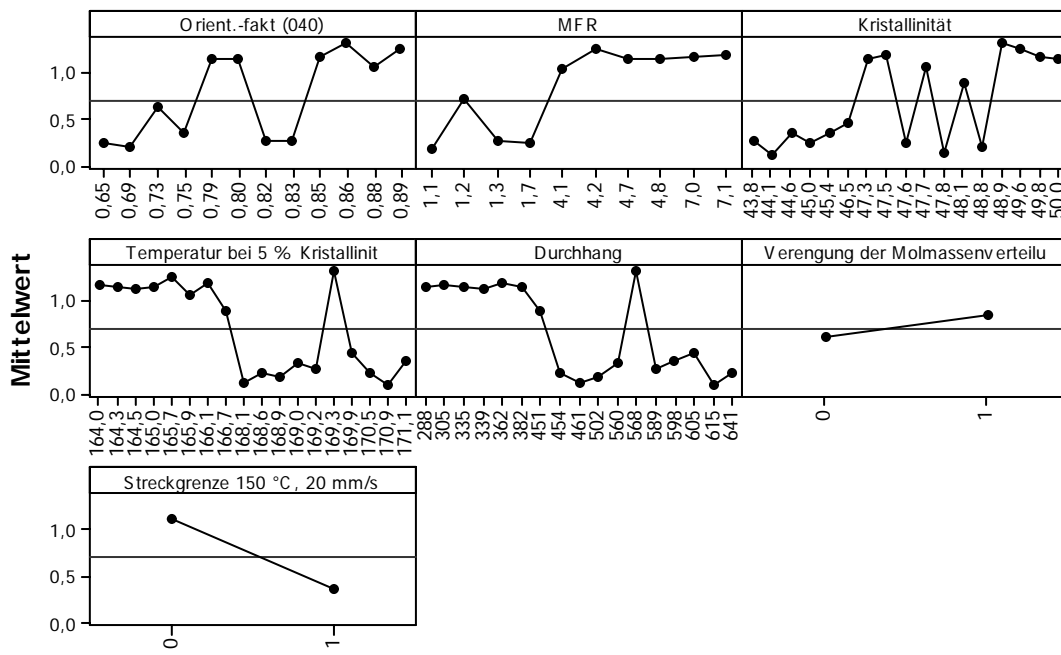


Abb. 100: Haupteffektdiagramm Geschwindigkeitsabhängigkeit y2

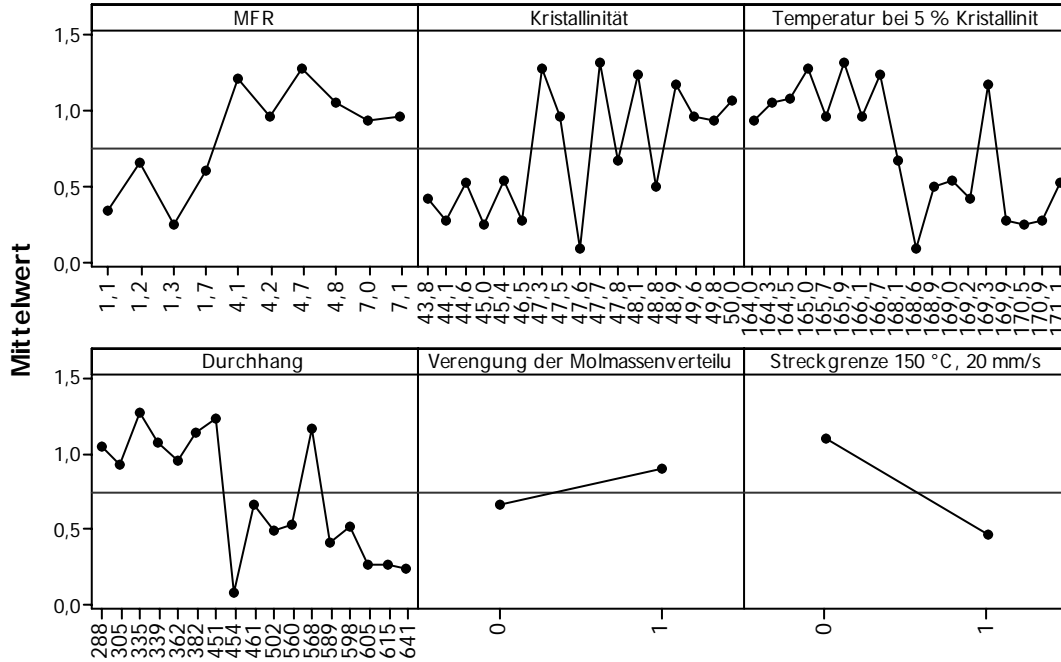


Abb. 101: Haupteffektdiagramm Geschwindigkeitsabhängigkeit Homogenität x

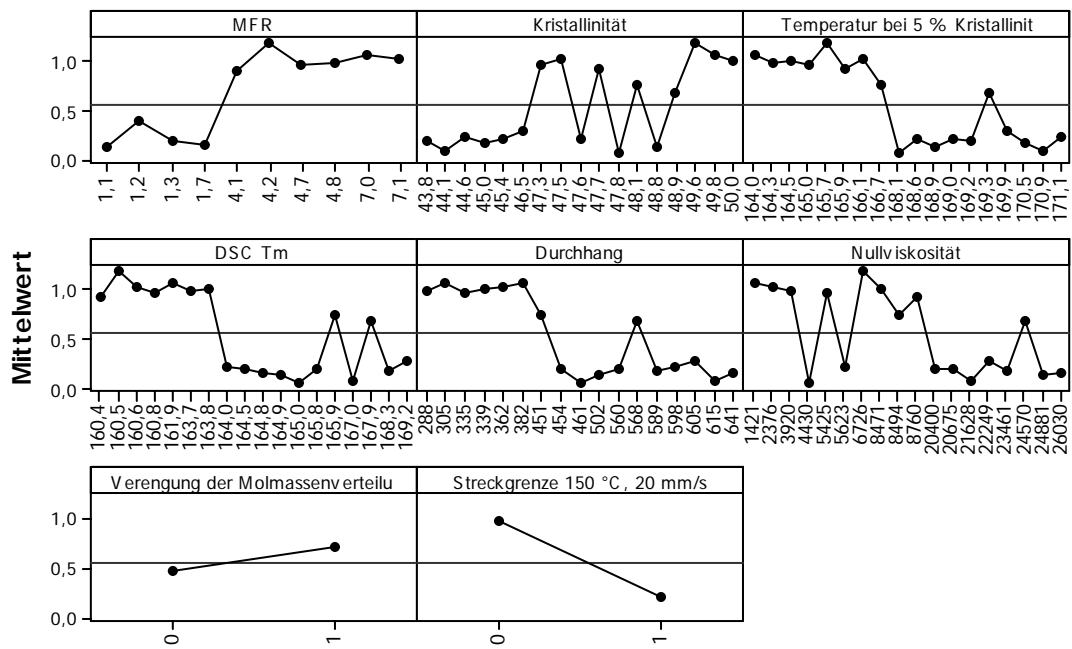


Abb. 102: Haupteffektdiagramm Geschwindigkeitsabhängigkeit Homogenität y

7.5 Haupteffektdiagramme Querbeziehungen der Thermoformeigenschaften

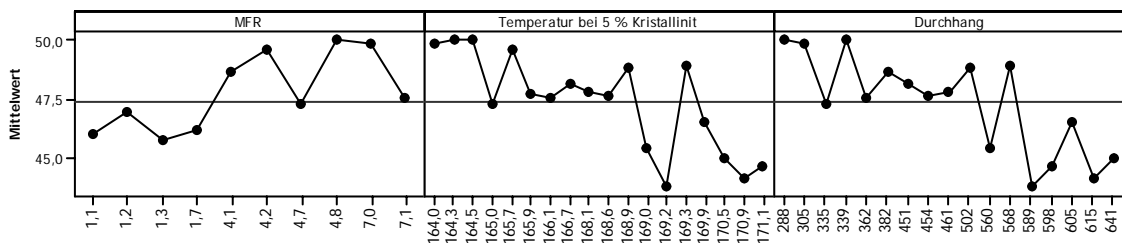


Abb. 103: Haupteffektdiagramm Kristallinität

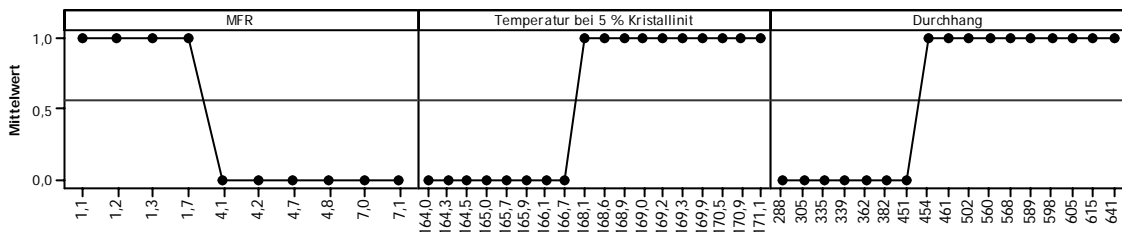


Abb. 104: Haupteffektdiagramm Streckgrenze bei 150 °C, 20 mm/s

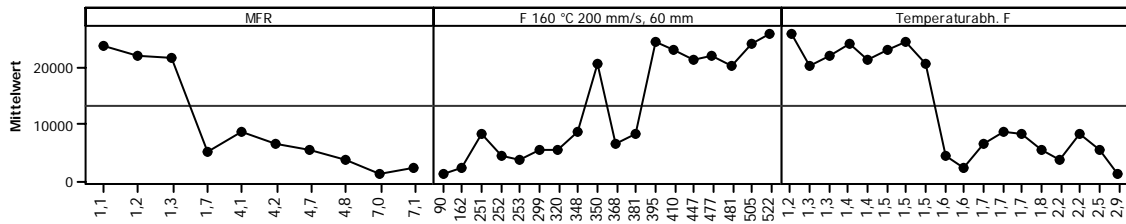


Abb. 105: Haupteffektdiagramm Nullviskosität

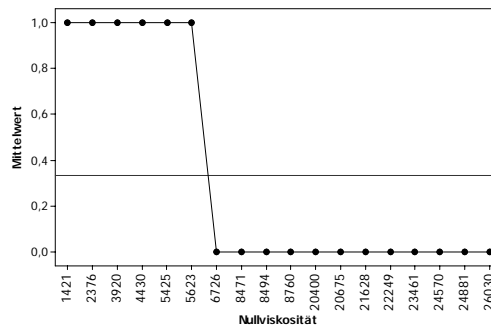


Abb. 106: Haupteffektdiagramm Verengung Molmassenverteilung

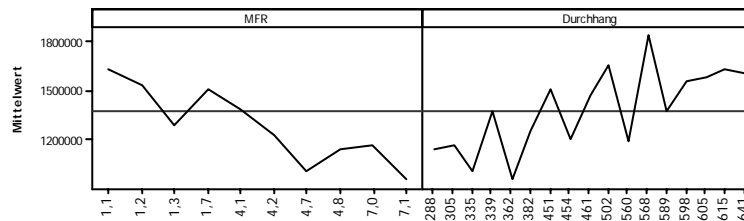


Abb. 107: Haupteffektdiagramm G' bei T_m

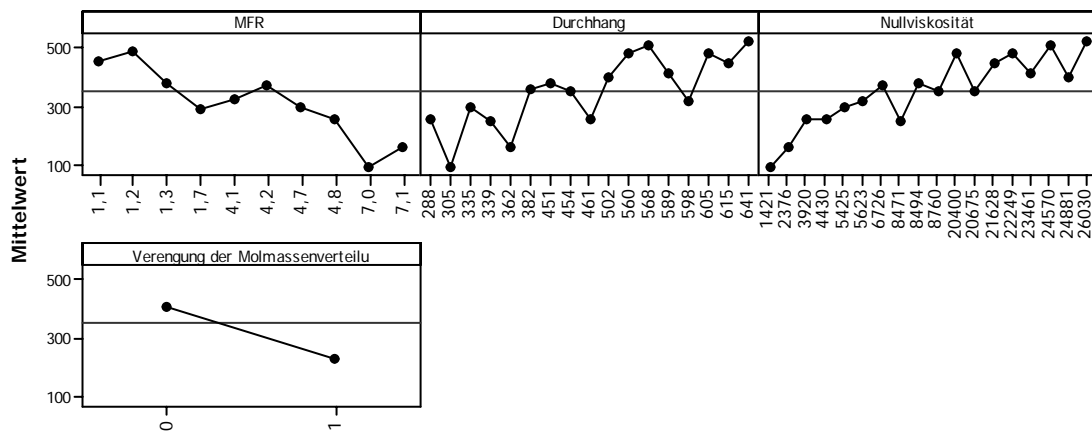


Abb. 108: Haupteffektdiagramm F 160 °C, 200 mm/s, 60 mm

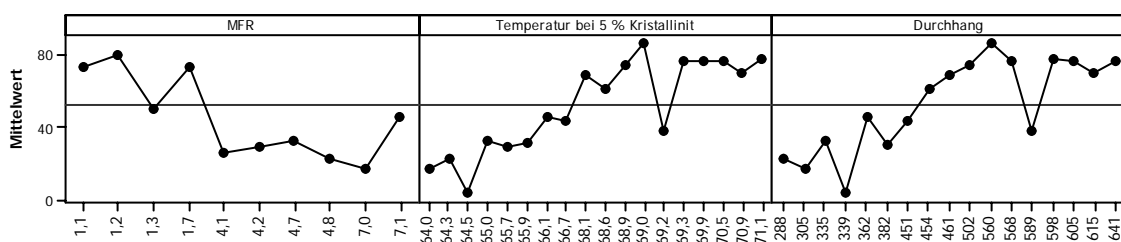


Abb. 109: Haupteffektdiagramm F 160 °C, 200 mm/s, 5 mm

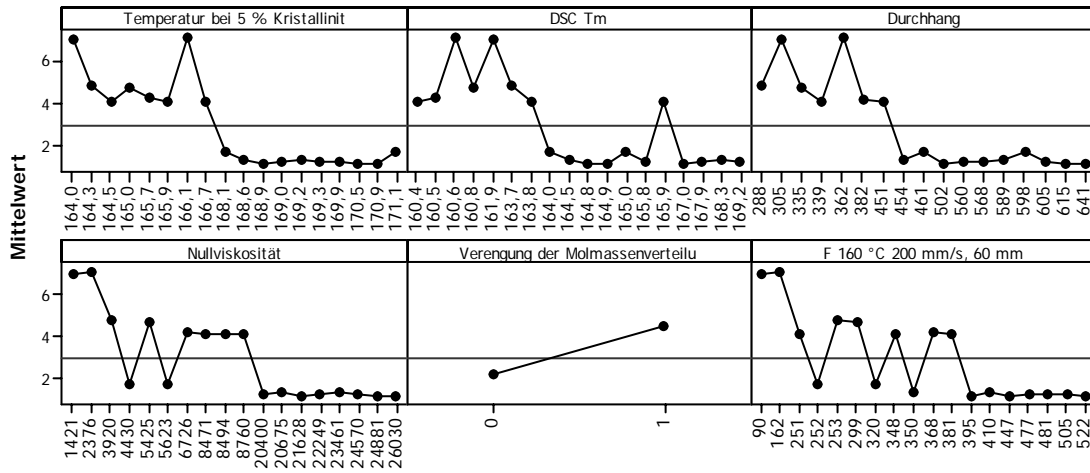


Abb. 110: Haupteffektdiagramm MFR

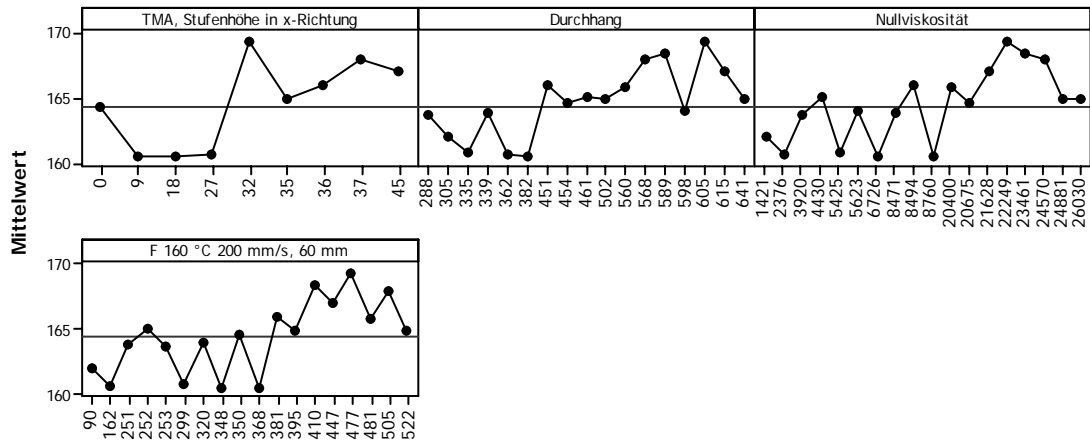


Abb. 111: Haupteffektdiagramm T_m DSC

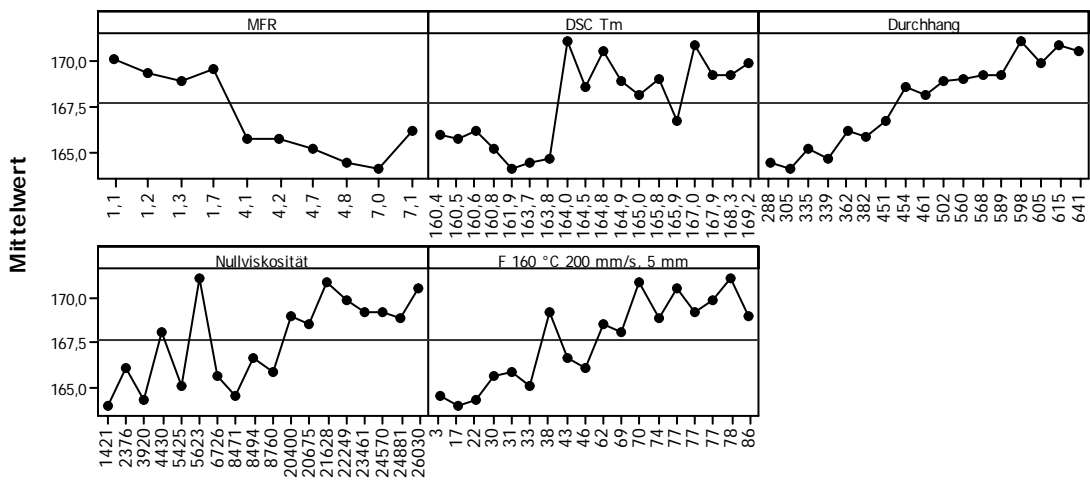


Abb. 112: Haupteffektdiagramm Temperatur bei 5 % Kristallinität

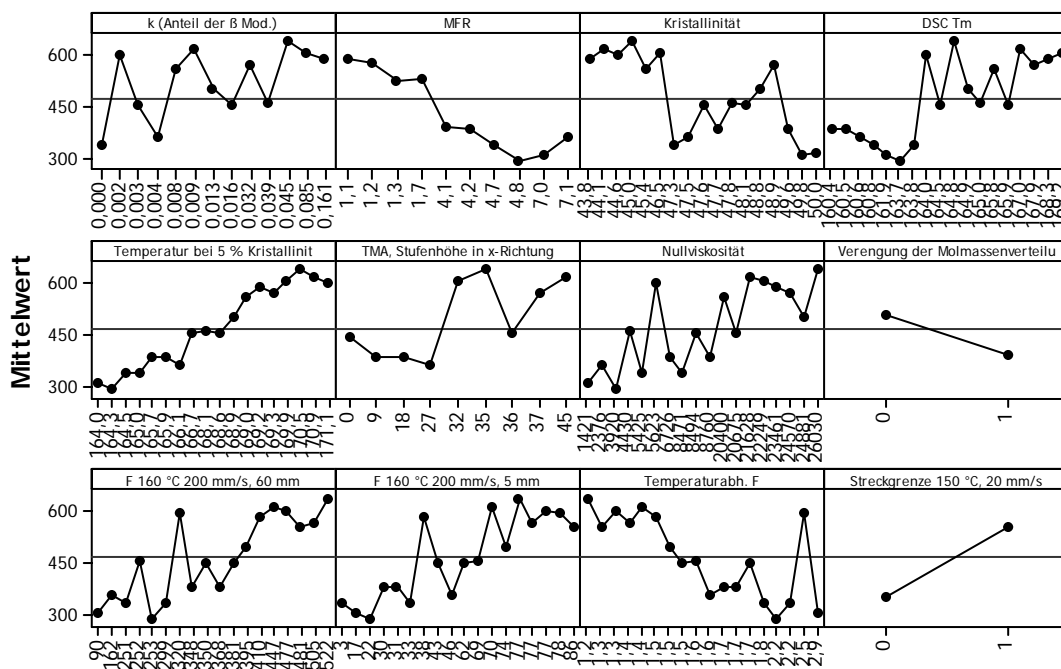


Abb. 113: Haupteffektdiagramm Durchhang