



Diplomarbeit

**Analyse des Prozessablaufs und des  
verarbeitungsbedingten Materialabbaus beim  
Expansionsspritzgießen**

verfasst von

Markus G. Battisti

eingereicht am



Institut für Kunststoffverarbeitung

Vorstand: O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Clemens Holzer

Montanuniversität Leoben

Leoben, Mai 2010

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Leoben, Mai 2010

(Markus Battisti)

## **Danksagung**

Dem Vorstand des Instituts für Kunststoffverarbeitung der Montanuniversität Leoben, Herrn O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Clemens Holzer danke ich für das Zustandekommen und die Durchsicht meiner Diplomarbeit.

Weiters bedanke ich mich bei meinen Betreuern, Herrn Dipl.-Ing. Jegadeesan Rajganesh und Herrn Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Walter Friesenbichler, welche mir beim Erstellen dieser Arbeit mit Rat und Tat zur Seite gestanden sind. Sie haben mich an die Aufgaben herangeführt und waren bei der Durchführung der Experimente, sowie bei der Ausarbeitung des Manuskripts, eine große Hilfe. Durch ihre fachliche Betreuung und ihren freundlichen Beistand haben sie zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich beigetragen.

Weiters bedanke ich mich bei Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Pinter vom Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe für die Benutzung des Mikrotomschneiders, Herrn Thomas Ehgartner, Ass.Prof. Dipl.-Chem.Dr.rer.nat. Gisbert Rieß, Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Chem.Dr.rer.nat. Nicolai Aust vom Institut für Chemie der Kunststoffe für die Durchführung der Größenausschluss-Chromatographie, Dipl.-Ing. Ivica Duretek, Frau Ing. Anja Germuth und Frau Nina Krempl vom Institut für Kunststoffverarbeitung für die vielen hilfreichen Gespräche und Anregungen.

Die vorliegende Diplomarbeit wurde am Institut für Kunststoffverarbeitung im Rahmen des FFG Bridge Projekts: „Grundlagen des Expansionsspritzgießens und dessen Simulation“, Projektnummer 812967, durchgeführt.

Leoben, Mai 2010

## Kurzfassung

Die weiter fortschreitende Miniaturisierung und die gleichzeitige Optimierung von Klein-, Dünnwand- und Mikrospritzteilen mit Massen kleiner als einem Gramm und Wanddicken kleiner als einem halben Millimeter ist ein großes Forschungsziel unserer Zeit. Da es beim konventionellen Spritzgießen zum Einfrieren der Fließfront kommt, liegt das Hauptaugenmerk der Anwendungstechnik auf der Expansions-spritztechnik, in welcher die Kompression der Schmelze von der Einspritzphase getrennt wird. Das Ziel dieser Arbeit war die Analyse der Expansionsspritztechnik, was zum einen Versuche an Modell- und Serienbauteilen bedeutete und zum anderen Stoffdatenmessungen mittels pvT-Gerät und anschließender Analyse des Abbauverhaltens mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) und Größenausschluss-Chromatographie (engl.: Size Exclusion Chromatography SEC) beinhaltete.

Nach Ermittlung der pvT-Daten wurden die Ergebnisse in ein Simulationsprogramm (Xmeltsoft V.1.0) eingegeben und aufgrund dieser Berechnungsergebnisse Modell- und Serienbauteile mit Hilfe der Expansionsspritztechnik hergestellt. Mit Polystyrol konnte eine Füllung des Modellbauteils (Scheckkarte) erzielt werden. Mit den anderen untersuchten Thermoplasten (PC/ABS, PC) konnte das Bauteil aufgrund des begrenzten spezifischen Drucks der verwendeten Spritzgießmaschine nicht vollständig gefüllt werden. Durch Faktorenversuche konnten die signifikantesten Einflussgrößen für den Prozessablauf ermittelt und Verbesserungen in der Produktion der Formteile erzielt werden. Das Modellbauteil ermöglichte die Untersuchung unterschiedlicher Schichten und das Praxisbauteil (Batteriegehäuse) gestattete Rückschlüsse über den verweilzeitabhängigen Materialabbau. Je nach Art der Einstellparameter konnte ein verarbeitungsbedingter Abbau nachgewiesen werden, wobei sich die SEC im Gegensatz zur DSC als bessere Analysemethode herauskristallisierte.

## **Abstract**

The miniaturisation and the simultaneous optimisation of small, thin wall and micro injection parts, with masses smaller than a gram and wall thickness smaller than half a millimetre is an aim of present time. For the reason that in conventional injection moulding the melt flow front freezes, special attention is now directed on the expansion injection moulding technology, in which the compression of the melt is separated from the injection phase. The main objective of this thesis was the analysis of the expansion injection moulding process, which on the one hand means attempts at model and series production parts and on the other hand contains material data measurements with pvT-apparatus and following analysis of the degradation behaviour by means of differential scanning calorimetry (DSC) and size exclusion chromatography (SEC).

After input of the measured data of the pvT-measurements into a calculation program (Xmeltsoft V.1.0), model and series production parts were manufactured with the help of the expansion injection moulding technology. The model part (check card) was completely filled using polystyrene, but not completely filled with the other investigated thermoplastics materials (PC/ABS, PC) due to the limited specific injection pressure of the used injection moulding machine. The most significant process parameters were investigated by design of experiments which allowed improving the production of the moulded parts. The model part allowed analysing the material degradation at different layers of the moulded part and the practice part (battery case) permitted to analyse the influence of melt residence time on the respective material degradation. Depending on the chosen process parameters, the process induced material decomposition could be established. More reliable results were obtained by using the SEC analysis method, compared to the DSC method.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b> .....	<b>I</b>
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>II</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>III</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>IV</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Materialien</b> .....	<b>3</b>
2.1 Polypropylen.....	3
2.2 Polystyrol.....	3
2.3 Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol Blend .....	4
2.4 Polycarbonat .....	4
<b>3 Stoffdatenmessung</b> .....	<b>6</b>
3.1 Grundlagen der pvT-Messung.....	6
3.1.1 Amorphe Kunststoffe.....	8
3.1.2 Teilkristalline Kunststoffe .....	8
3.1.3 Anwendung der pvT-Diagramme .....	9
3.1.4 Ermittlung der thermodynamischen Stoffgrößen .....	10
3.1.6 Menges Approximationsmodell .....	12
3.1.6 pvT-Messprinzip.....	13
3.2 Experimentelles der pvT-Messung .....	14
3.2.1 Materialien der pvT-Messung.....	14
3.2.2 Messapparatur PVT100 .....	14
3.2.3 Messplan der pvT-Messungen .....	15
3.3 Ergebnisse der pvT-Messung .....	16
3.3.1 Isotherme pvT-Ergebnisse von PS 495F .....	16
3.3.2 Isobare pvT-Ergebnisse von PS 495F .....	18
3.3.3 Vergleich isotherme und isobare pvT-Ergebnisse von PS 495F .....	19
3.3.4 Isotherme pvT-Ergebnisse von PC/ABS .....	20
3.3.5 Isobare pvT-Ergebnisse von PC/ABS .....	22
3.3.6 Vergleich isotherme und isobare pvT-Ergebnisse von PC/ABS .....	24
3.3.7 Isotherme pvT-Ergebnisse von PC 2405 .....	24
3.3.8 Isobare pvT-Ergebnisse PC 2405 .....	26
3.3.9 Vergleich isotherme und isobare pvT-Ergebnisse von PC 2405 .....	27

<b>4</b>	<b>Expansionsspritzgießen .....</b>	<b>29</b>
4.1	Grundlagen des Expansionsspritzgießens .....	29
4.2	Berechnungsprogramm .....	33
4.3	Spritzgießmaschine .....	40
4.4	Scheckkartenwerkzeug und Probekörper .....	42
4.5	Materialien für die Versuche mit der Scheckkarte .....	43
4.5.1	Messpläne für Polystyrol PS 495F .....	44
4.5.2	Versuchsergebnisse von Polystyrol PS 495F .....	45
4.5.2.1	Füllstudie .....	45
4.5.2.2	Variation der Kompressionsgeschwindigkeit .....	50
4.5.2.3	Variation der Nadelöffnungszeit .....	52
4.5.3	Messpläne für PC/ABS Bayblend T65 .....	54
4.5.4	Versuchsergebnisse von PC/ABS Bayblend T65 .....	55
4.5.4.1	Füllstudie .....	55
4.5.4.2	Variation der Kompressionsgeschwindigkeit .....	60
4.5.4.3	Variation der Nadelöffnungszeit .....	62
4.5.4.4	Variation der Werkzeug- und Massetemperatur .....	63
4.5.5	Versuchsergebnisse von PC Makrolon 2405 .....	67
4.6	Batteriegehäusewerkzeug und Probekörper .....	68
4.7	Materialien für die Versuche mit dem Batteriegehäuse .....	69
4.7.1	Messpläne für Polypropylen PP HG 313 MO .....	69
4.7.2	Versuchsergebnisse von Polypropylen PP HG 313 MO .....	70
4.7.2.1	Füllstudie .....	70
4.7.2.2	Variation der Kompressionsgeschwindigkeit .....	75
4.7.3	Messplan für Polystyrol PS 495F .....	77
4.7.4	Versuchsergebnisse von Polystyrol PS 495F .....	77
4.8	Grundlagen des Faktorenversuchs .....	82
4.8.1	Ergebnisse des Faktorenversuchs von PP HG 313 MO .....	84
4.8.2	Ergebnisse des Faktorenversuchs von PS 495F .....	85
<b>5</b>	<b>Messungen zum verarbeitungsbedingten Materialabbau .....</b>	<b>88</b>
5.1	Grundlagen der Differential Scanning Calorimetry .....	88
5.1.1	Messprinzip .....	89
5.1.2	Messmethodik .....	90
5.1.3	Experimentelles der DSC-Messung .....	92

5.1.3.1	Messapparatur .....	92
5.1.3.2	Auswertung .....	93
5.1.4	Materialien für die Versuche mit der Scheckkarte .....	93
5.1.5	Probenvorbereitung der Scheckkarte für die DSC .....	94
5.1.5.1	Messplan für Polystyrol PS 495F .....	95
5.1.5.2	Versuchsergebnisse von Polystyrol PS 495F .....	96
5.1.5.3	Messplan für PC/ABS Bayblend T65 .....	101
5.1.5.4	Versuchsergebnisse von PC/ABS Bayblend T65.....	102
5.1.6	Materialien für die Versuche mit dem Batteriegehäuse .....	105
5.1.7	Probenvorbereitung des Batteriegehäuse für die DSC .....	105
5.1.7.1	Messplan für Polypropylen PP HG 313 MO .....	106
5.1.7.2	Versuchsergebnisse von Polypropylen PP HG 313 MO .....	106
5.1.7.3	Messplan für Polystyrol PS 495F .....	107
5.1.7.4	Versuchsergebnisse von Polystyrol PS 495F .....	108
5.2	Grundlagen der Größenausschluss-Chromatographie .....	109
5.2.1	Messprinzip .....	109
5.2.2	Experimentelles zur SEC-Messung.....	113
5.2.2.1	Messapparatur .....	113
5.2.2.2	Auswertungen .....	114
5.2.3	Probenvorbereitung der Scheckkarte für die SEC.....	115
5.2.3.1	Messplan der Scheckkarte.....	119
5.2.3.2	Versuchsergebnisse .....	120
5.2.4	Probenvorbereitung des Batteriegehäuses für die SEC .....	133
5.2.4.1	Messplan für Polypropylen PP HG 313 MO .....	134
5.2.4.2	Versuchsergebnisse von Polypropylen PP HG 313 MO .....	134
5.2.4.3	Messplan für Polystyrol PS 495F .....	136
5.2.4.4	Versuchsergebnisse von Polystyrol PS 495F .....	136
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Schlussfolgerungen .....</b>	<b>138</b>
<b>7</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>141</b>
<b>8</b>	<b>Symbolverzeichnis .....</b>	<b>144</b>

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Die Optimierung und gleichzeitige Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Klein-, Dünnwand- und Mikrospritzteilen mit Massen kleiner als einem Gramm und Wanddicken kleiner als einem halben Millimeter ist eines der großen Forschungsziele der heutigen Zeit. Die Motivation für die Wanddickenreduktion hat unterschiedliche Ursachen. Im Verpackungsbereich liegt der Hauptgrund in der Möglichkeit der Kosteneinsparung (Materialverbrauch, Abfallentsorgungsgebühr), bei technischen Artikeln stehen vielmehr die Gewichtsreduktion und die fortschreitende Miniaturisierung im Vordergrund [1].

Bei Dünnwandspritzteilen kommt es wegen hoher Fließweg-Wandickenverhältnisse von bis zu 400:1 beim konventionellen Spritzgießen zum Einfrieren der Fließfront vor dem Erreichen des Fließwegendes. Die Anwendungstechnik hat das Hauptaugenmerk auf die Vorkompressionstechnik gelegt, in der die Kompression der Schmelze von der Einspritzphase getrennt wird. Aufgrund der Kompressibilität von Kunststoffschmelzen zeigt sich beim Dünnwandspritzgießen der Effekt, dass ein großer Teil der beim Einspritzen bereitgestellten Leistung nicht genutzt wird. Um dieses Problem zu lösen, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Zum einen lässt sich dies durch eine weitere Erhöhung der Kompressionsgeschwindigkeit bzw. die Beschleunigung der Schnecke kompensieren oder zum anderen durch das Expansionsspritzgießen, wo es zu einer Vorkomprimierung der Schmelze kommt. Die Schmelze wird im Schneckenorraum bei einem Druck von bis zu 2500 bar komprimiert und dann ohne Vorwärtsbewegung der Schnecke, allein durch die Expansion des vorkomprimierten Schmelzevolumens, beim Öffnen der Verschlussdüse in die Werkzeugkavität eingespritzt [2].

Das angestrebte Ziel der Arbeit besteht darin, für die Materialien Polypropylen PP HG 313 MO, Polystyrol PS 495F, PC/ABS Bayblend T65 und Polycarbonat PC Makrolon 2405 thermodynamische Eigenschaften mit Hilfe von Isothermen und isobaren pV-T-Messungen zu ermitteln. Des Weiteren sollen bei experimentellen Untersuchungen durch Variation der Einstellparameter optimale Formteile erzeugt werden. Dies beinhaltet zum einen Versuche an Modellbauteilen und zum anderen Untersuchungen mit bereits in der Industrie verwendeten Werkzeugen. Die

anschließende Analyse der Bauteile mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) und Größenausschluss-Chromatographie (engl.: Size Exclusion Chromatography SEC) soll Aufschlüsse über den verarbeitungsbedingten Materialabbau liefern.

## 2 Materialien

Im Folgenden werden die chemischen Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Materialien erläutert.

### 2.1 Polypropylen

Mit einer weltweiten Produktion von ca. 46 Mio. t/a im Jahr 2007 hat sich Polypropylen (PP) unter den Kunststoffen hinter Polyethylen (PE) auf den zweiten Platz vorgeschoben (Abb. 1). Die Haupteinsatzgebiete vom Polypropylen liegen im Verpackungsbereich sowie im Faserbereich. Neben diesen Hauptanwendungsgebieten wird PP zunehmend im Automobil- und Konsumbereich eingesetzt. Neue Trends sind der Einsatz von Co-Polymeren, PP-Schäumen und mineralischen Compounds, die die Grenzen der klassischen Eigenschaften von Polypropylen verschieben können. So hat sich das Marktvolumen von langfaserverstärktem PP von 2002 bis 2006 mehr als verdoppelt. Polypropylen ist durch folgende Eigenschaften geprägt: Niedrige Dichte, hoher Schmelzpunkt, niedrige Neigung zur Spannungsrissbildung, gute Verarbeitbarkeit, Lebensmittelechtheit und Sterilisierbarkeit [3,4].

### 2.2 Polystyrol

Die ersten Versuche zur technischen Herstellung von Polystyrol (PS) unternahm im Jahre 1925 die USA (Abb. 1). Nachdem H. Staudinger im Verlauf der zwanziger Jahre die wissenschaftlichen Grundlagen für die technische Produktion geschaffen hatte, nahm das Werk Ludwigshafen der IG-Farbenindustrie 1930 die kontinuierliche Polymerisation von Styrol auf. Ausgangsprodukte sind heute die aus Erdöl gewonnenen Primärchemikalien Benzol und Ethylen. Sie werden in Gegenwart von Zeolithen zu Ethylbenzol aneinandergelagert. Die Sprödigkeit von PS überwand das elastomermodifizierte schlagzähe PS-I. Dadurch wurde der Weg zum viertgrößten Standardkunststoff nach Polyethylen, Polypropylen und Polyvinylchlorid frei. Polystyrol besitzt einen ungewöhnlich breiten Anwendungsbereich. Seine Hauptmerkmale sind die hohe Steifigkeit und die sehr gute Verarbeitbarkeit. Den Weg zu den als „Technische Kunststoffe“ bezeichneten Polymeren fand das Material im Jahre 1950 durch das Pfropfcopolymerisat Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) [3,4].

### 2.3 Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol Blend

Diese Stoffklasse hat in den vergangenen Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen, weil sie in ihren Eigenschaften zwischen PC und ABS liegt. Durch Variieren des Typs der jeweiligen Komponenten, das heißt in ihrer Zusammensetzung sowie im Mengenverhältnis im Blend, ist es möglich, die Produkte gezielt den Anforderungen des Marktes anzupassen. PC/ABS-Polymerblends sind amorphe Thermoplaste mit den damit verbundenen Vor- und Nachteilen (Abb. 1). Sie zeigen die für diese Werkstoffgruppe typischen Eigenschaften wie hohe Maßgenauigkeit, geringe Verzugsneigung, geringe Gesamtschwindung und geringe Feuchtigkeitsaufnahme. Wegen des ABS-Anteils sind nur gedeckte Einfärbungen möglich. Die Oberfläche der aus diesen Blends hergestellten Formstoffe ist hochglänzend. Die Formmasse muss vor dem Plastifizieren bis zu einer Restfeuchtigkeit  $< 0,1\%$  vorgetrocknet werden [3,4].

### 2.4 Polycarbonat

Aromatische Polycarbonate (PC) wurden bereits im Jahre 1898 von Einhorn und vier Jahre später auch von Bischoff und Hedenström synthetisiert und 1958 begann Bayer mit der großtechnischen Produktion von Makrolon<sup>®</sup>. Polycarbonate sind im Allgemeinen lineare, thermoplastische Polyester der Kohlensäure mit aliphatischen oder aromatischen Dihydroxy-Verbindungen. Die Basis der als „Technische Kunststoffe“ bekannten Polycarbonate bildet das aus Phenol und Aceton hergestellte Bisphenol A. Aus diesem Monomer wird durch Umesterung mit Diphenylcarbonat unter Phenolabspaltung bei hohen Temperaturen in der Schmelze Polycarbonat hergestellt (Abb. 1). Aus der Vielzahl der möglichen Polycarbonate zeigt Bisphenol-A-Polycarbonat eine ausgewogene Kombination anwendungstechnisch wertvoller Eigenschaften, sodass es mengenmäßig in der Reihe der „Technischen Kunststoffe“ nach Polyamid an zweiter Stelle steht. Die kennzeichnenden Eigenschaften von Polycarbonat sind hohe Festigkeit, Steifheit, Härte und Zähigkeit im Bereich von  $-150\text{ °C}$  bis  $+135\text{ °C}$ , glasklare Transparenz und hohe Maßbeständigkeit dank geringer Schwindung [3,4].

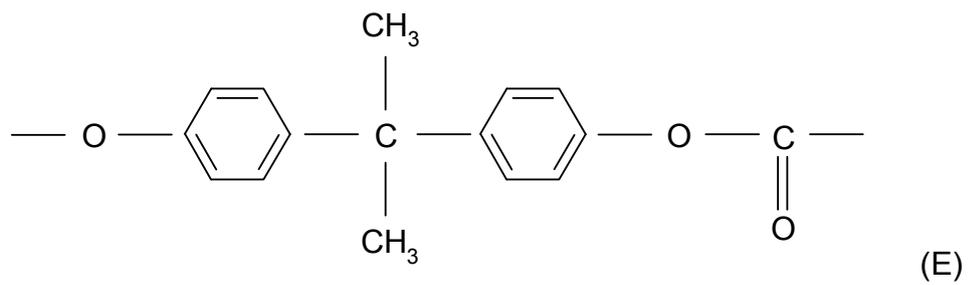
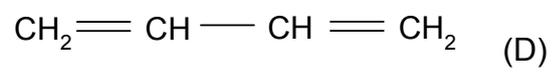
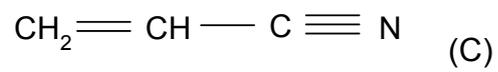
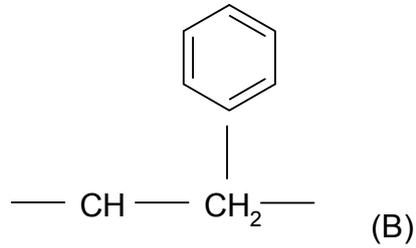
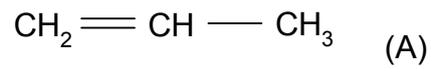


Abb. 1: Strukturformeln verwendeter Monomere; (A) Propylen, (B) Styrol, (C) Acrylnitril, (D) 1,3 Butadien, (E) Carbonat



Das Volumen von Kunststoffen (Abb. 3) setzt sich aus drei verschiedenen Anteilen zusammen:

- dem Volumen der Makromolekülketten
- dem Schwingungsvolumen aufgrund der thermischen Schwingung der Makromoleküle
- dem freien Volumen aus Fehl- und Leerstellen zwischen den Makromolekülen

Das temperaturabhängige Schwingungsvolumen sinkt im Gegensatz zum Volumen der Makromolekülketten, welches konstant bleibt, stetig bis zum absoluten Nullpunkt. Das freie Volumen nimmt bis zu einem gewissen Grad ab und bleibt danach konstant. Diese Grenze, bei der die Leerstellen für die Umlagerung von Molekülsegmenten nicht mehr groß genug sind und wo deren Bewegungsmöglichkeit und damit auch die Leer- und Fehlstellen selbst einfrieren, nennt man Glasübergang. Oberhalb dieser Grenze gibt es beim Abkühlen eine temperaturabhängige Schwindung durch die Verringerung des freien Volumens und des abnehmenden Schwingungsvolumens der Makromoleküle, unterhalb nur noch durch das abnehmende Schwingungsvolumen. Dieses Verhalten entspricht genau dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten [5].

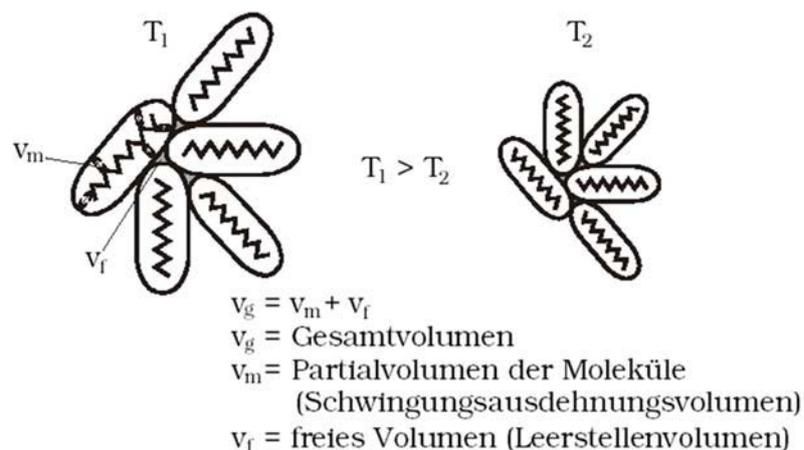


Abb. 3: Darstellung von Gesamtvolumen  $V_g$ , Partialvolumen  $V_m$  und freiem Volumen  $V_f$  [6]

### 3.1.1 Amorphe Kunststoffe

Die Temperatur, bei welcher der Glasübergang beim Abkühlen eintritt, hängt einerseits von der Abkühlgeschwindigkeit und andererseits vom einwirkenden Druck ( $p_0 < p_1 < p_2$ ) ab (Abb. 4). Beim Abkühlprozess behindert die sinkende Kettenbeweglichkeit, insbesondere im Bereich des Glasübergangs  $T_{Gi}$ , die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes und die Relaxationszeit der Makromoleküle nimmt stark zu. Das bedeutet, dass bei rascher Abkühlung der Schmelze die Leerstellen nicht genügend Zeit haben, um sich zurückzubilden. Ein schnelleres Abkühlen bedeutet eine kürzere Messzeit und damit eine höhere Messfrequenz, allerdings muss bedacht werden, dass es sich beim Glasübergang um einen dynamischen Prozess handelt, welcher von der Abkühlrate abhängt. Die Glas-temperatur verschiebt sich zu höheren Temperaturen hin, wenn man bei schnelleren Abkühlraten misst und ist etwas weiter vom Gleichgewichtszustand entfernt, als bei langsamer Abkühlung (mehr eingefrorenes Leervolumen) [5].

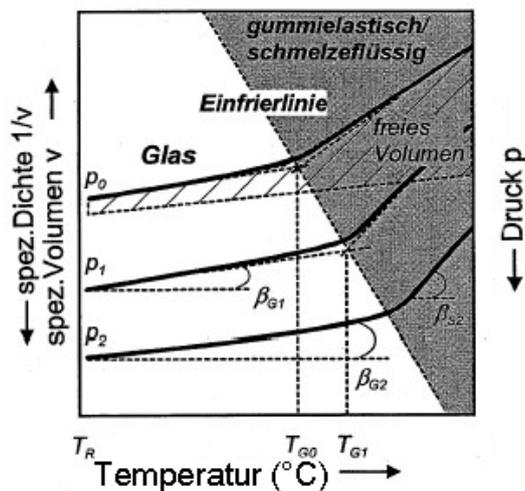


Abb. 4: Schematische Darstellung des  $p$  $v$  $T$ -Diagramms eines amorphen Kunststoffes [5]

### 3.1.2 Teilkristalline Kunststoffe

Vermögen sich die Makromoleküle wegen ihres schlanken Aufbaus geordnet parallel zu lagern, können sie beim Abkühlen aus der Schmelze Kristallite bilden. Dies benötigt einige Zeit, da sich zuerst Kristallisations-Keime bilden müssen, an denen sich weitere Ketten anlagern und Kristalle erzeugen. Dieser Vorgang heißt Unterkühlung und die Kristallisationstemperatur  $T_{Ki}$  hängt stark von der Abkühlrate ab. Die

Geschwindigkeit der Keimbildung und des Kristallwachstums hängen auch von der Temperatur ab. Beim Kristallisationsprozess muss die entstehende Kristallisationswärme abgeführt werden und bei höheren Kühlraten verschiebt sich die Kristallisationstemperatur zu tieferen Temperaturen. Die entstehenden Kristalle haben eine höhere Dichte und damit ein geringeres spezifisches Volumen als die amorphen Bereiche, welches damit beim Kristallisieren abnimmt (Abb. 5). Wirkt zusätzlich ein Druck auf die Schmelze, werden das freie Volumen und die Schwingungsweite der Makromoleküle beim Abkühlen herabgesetzt. Das bedeutet, dass der Glasübergang und das Kristallisieren zu höheren Temperaturen verschoben werden. Weiters nimmt die Steigung der Linien ( $\beta_{si}$ ) konstanten Drucks mit zunehmendem Druck ab [5].

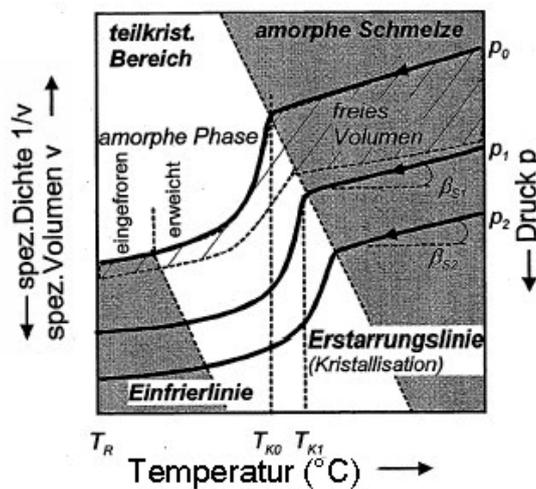


Abb. 5: Schematische Darstellung des  $p$  $v$  $T$ -Diagramms eines teilkristallinen Kunststoffes [5]

### 3.1.3 Anwendung der $p$ $v$ $T$ -Diagramme

Der Prozessverlauf des Spritzgießens kann mit Hilfe von  $p$  $v$  $T$ -Diagrammen gut beschrieben werden. Amorphe Thermoplaste verhalten sich, im Gegensatz zu teilkristallinen Polymeren, wesentlich angenehmer, da eine geringere Menge an Wärme abgeführt werden muss. Dieser Zustand führt dazu, dass es bei teilkristallinen Bauteilen zu größeren Herstellzeiten und Schwindungen kommt.

Im Allgemeinen kann ein Spritzgießprozess in fünf Abschnitte unterteilt werden. Nach der volumetrischen Füllung, die ohne wesentliche Veränderung der Temperatur stattfindet, wird die Schmelze in der Kompressionsphase von Umgebungsdruck auf den

maximalen Druck verdichtet (Füllphase A–B). Anschließend kommt die Nachdruckphase, wobei der Nachdruck aufgrund der Kontraktion, welche eine Folge der Temperaturabsenkung ist, bis zum Siegelpunkt abnimmt und der Hydraulikdruck konstant gehalten wird (Nachdruckphase mit Massefluss B–C). Zeitgleich fällt der Druck in der Werkzeugkavität aufgrund der durch die Abkühlung bedingten Schwindung isochor auf Umgebungsdruck ab (Nachdruckphase ohne Massefluss C–D). Schlussendlich wird der Spritzling bis zur Entformung weiter abgekühlt und es kommt dabei zu einer Abnahme des spezifischen Volumens (Schwindungsphase D–E) [6].

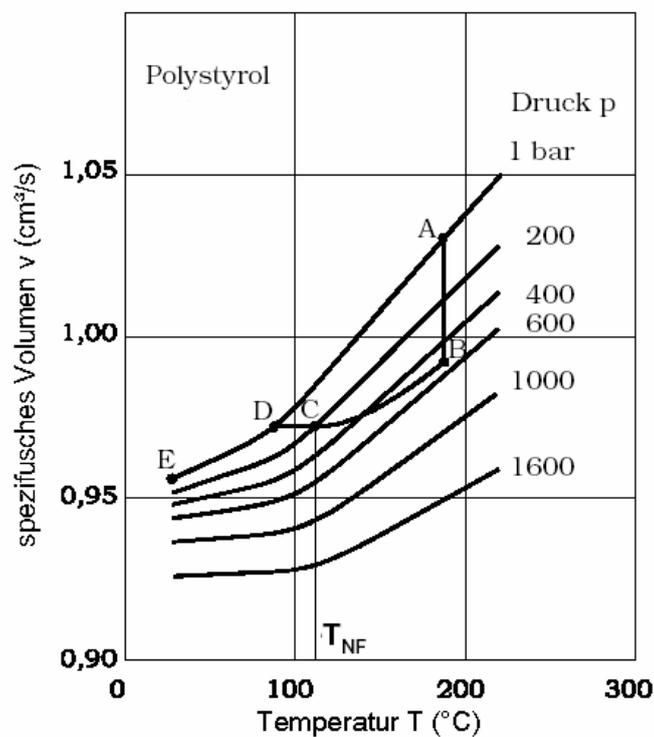


Abb. 6: Spritzgießprozess im  $p$  $v$  $T$ -Diagramm [6]

### 3.1.4 Ermittlung der thermodynamischen Stoffgrößen

Beim Spritzgießprozess erlaubt das  $p$  $v$  $T$ -Diagramm die Darstellung des tatsächlichen Verfahrensablaufs mit Nachdruckphase, um daraus wichtige Eigenschaften voraussagen zu können. Da bei der Messung ständig ein Druck auf die Probe wirkt, muss die Volumenkurve bei Umgebungsdruck berechnet werden, was in der Regel mittels Extrapolation geschieht.

Wichtige physikalische Größen wie Dichte  $\rho$  (Glg. 1), Volumenausdehnungskoeffizient  $\alpha_i$  (Glg. 2) und isotherme Kompressibilität  $\kappa_i$  (Glg. 3), werden mit Hilfe des  $pV$ -Diagramms berechnet:

$$\rho(p, T) = \frac{1}{v(p, T)} \quad (1)$$

$$\alpha_i = \frac{1}{v_i} \left( \frac{\Delta v}{\Delta T} \right)_{p_i} \quad (2)$$

$$\kappa_i = \frac{1}{v_i} \left( \frac{\Delta v}{\Delta p} \right)_{T_i} \quad (3)$$

Im Fall des Expansionsspritzgießens verläuft der Einspritzvorgang extrem schnell, weshalb Wärmeleitungseffekte vernachlässigt werden können und die Schmelzentension als isotherme Zustandsänderung angesehen werden kann [7].

Mittels der isothermen Kompressibilität  $\kappa$  lässt sich das Expansionsvolumen  $\Delta V$ , einer vorkomprimierten Schmelze mit dem Volumen  $V$ , bei Entlastung des Kompressionsdrucks  $p_k$  auf den nach- beziehungsweise Enddruck  $p_E$  bestimmen (Glg. 4).

$$\Delta V = \int_{p_k}^{p_E} -\kappa \cdot V \cdot dp \quad (4)$$

Um den Zusammenhang zwischen den drei Zustandsvariablen Druck, spezifisches Volumen und Temperatur im Schmelzbereich von Polymeren mathematisch beschreiben zu können, wird die Spencer-Gilmore-Gleichung verwendet (Glg. 5). Sie ist analog zur Van-der-Waals'schen Zustandsgleichung für reale Gase formuliert. In der Spencer-Gilmore-Gleichung steht der Faktor  $b^*$  für das spezifische Eigenvolumen der Makromoleküle,  $p^*$  für den Kohäsionsdruck der Moleküle,  $R$  ist die universelle Gaskonstante und der Faktor  $W$  symbolisiert die Molmasse eines Monomerbausteins.

$$(v - b^*) \cdot (p + p^*) = \frac{R \cdot T}{W} \quad (5)$$

### 3.1.6 Menges Approximationsmodell

Wenn einer Polymerschmelze Wärme entzogen wird, dann verlieren die Ketten ihre Beweglichkeit und werden von den Nebervalenzfeldern ihrer Nachbarn eingefangen, was zur Folge hat, dass sie hochviskos werden. Handelt es sich dabei um Polymere mit unregelmäßigen, nicht kristallisationsfähigen Kettenmolekülen, so kann die mit der Abkühlung einhergehende zunehmend dichtere Packung aber nicht zur Kristallisation führen. Das bedeutet, dass die Schmelze segmentweise weiter einfriert und zunehmend versteift, bis sie bei der Einfriertemperatur völlig erstarrt. Im pvT-Diagramm wird das durch eine schwache Steigerungsänderung sichtbar. Man nennt daher diese Einfriertemperatur  $T_{ET}$  oder Glastemperatur  $T_G$  [6].

Um diese Sachverhalte auch mathematisch beschreiben zu können, wurden Approximationsmodelle entwickelt, wobei in dieser Arbeit der Ansatz nach Menges genutzt wird, welcher für teilkristalline und für amorphe Thermoplaste verwendet werden kann. Die Approximation mittels des Mengesansatzes besteht aus drei Gleichungen, die das pvT-Verhalten im Schmelzebereich (Glg. 6), im Feststoffbereich (Glg. 7 für teilkristalline Thermoplaste, Glg. 8 für amorphe Thermoplaste) und die Änderung der Übergangstemperatur (Glg. 9) beschreiben [6].

$$v(p, T) = \frac{K_{1M}}{p + K_{4M}} + \frac{K_{2M} \cdot T}{p + K_{3M}} \quad (6)$$

$$v(p, T) = \frac{K_{1S}}{p + K_{4S}} + \frac{K_{2S} \cdot T}{p + K_{3S}} + K_{5S} \cdot e^{(K_{6S} \cdot T - K_{7S} \cdot p)} \quad (7)$$

$$v(p, T) = \frac{K_{1F}}{p + K_{4F}} + \frac{K_{2F} \cdot T}{p + K_{3F}} \quad (8)$$

$$T(p) = K_8 + K_9 \cdot p \quad (9)$$

Die Konstanten  $K_{1i}$  bis  $K_9$  bezeichnen hierbei:

$K_{1M} - K_{4M}$	Koeff. des Schmelzebereichs
$K_{1S} - K_{7S}$	Koeff. des Feststoffbereichs teilkristalliner Thermoplaste
$K_{1F} - K_{4F}$	Koeff. des Feststoffbereichs amorpher Thermoplaste
$K_8 - K_9$	Koeff. der Übergangstemperatur

### 3.1.6 pvT-Messprinzip

Zur Bestimmung der pvT-Messdaten haben sich zwei verschiedenen Methoden, zum einen das Sperrflüssigkeitsprinzip und zum anderen das Kolbenprinzip, etabliert. In dieser Arbeit wurde eine Apparatur der Firma SWO Polymertechnik GmbH (Krefeld, D) verwendet, welche die Kolbentechnologie benutzt. In Abbildung 7 ist dargestellt, wie die Probe in einem Zylinder mit einem Druckkolben komprimiert wird.

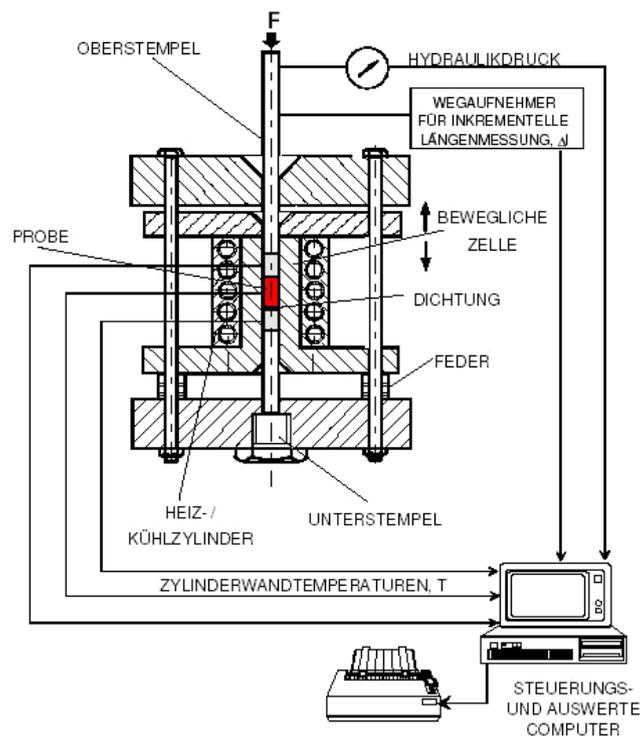


Abb. 7: Schematische Darstellung des Messprinzips des PVT100-Geräts (SWO Polymertechnik GmbH) [8]

Die Probe mit der Masse  $m$  befindet sich in einem beheizbaren Zylinder (Radius  $r$ ), eingebettet zwischen zwei Dichtungen, wobei die Druckbeaufschlagung der Probe

durch eine Kolbenstange in Richtung der Zylinderachse erfolgt. Kommt es zur Ausdehnung oder zu einem Schrumpfen der Probe in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, wird die Längenänderung  $\Delta l$  der Probe über die Kolbenstange mittels inkrementellen Wegaufnehmern gemessen und ist somit ein Maß für die Änderung des spezifischen Volumens  $v(p, T)$  der Probe [5].

$$v(p, T) = \frac{\Delta l \cdot \pi \cdot r^2}{m} \quad (10)$$

### 3.2 Experimentelles der pvT-Messung

Die Untersuchungen im Rahmen dieser pvT-Messung wurden an drei verschiedenen Polymertypen (Polystyrol, Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol Blend und Polycarbonat) durchgeführt. In diesem Kapitel werden experimentelle Einstellungen, Materialien, Messpläne und die Messapparatur für die Untersuchungen erklärt.

#### 3.2.1 Materialien der pvT-Messung

In Tabelle 1 sind die untersuchten Polymertypen zusammengestellt. Die Tabelle umfasst den Materialtyp, die Schmelze-Volumenfließrate (MVR) nach ISO 1133, den Verarbeitungsbereich, den Restfeuchtegehalt  $F$  und den Handelsnamen [9, 10, 11].

Tabelle 1: Zusammenstellung der untersuchten Polymere

Materialtyp	MVR (cm <sup>3</sup> /10 min)	Verarbeitungsbereich (°C)	Restfeuchtegehalt $F$ (%)	Handelsname/ Hersteller
PS	9,5 (200°C/5,0 kg)	180 – 280	-	PS 495 F BASF
PC/ABS	12 (260°C/5,0 kg)	240 – 280	<0,02	Bayblend T65 Bayer
PC	19 (300°C/1,2 kg)	280 – 320	<0,02	Makrolon 2405 Bayer

#### 3.2.2 Messapparatur PVT100

Das bereits in Abschnitt 3.1.6 beschriebene Kolbenmessprinzip des pvT-Geräts wird in dieser Arbeit verwendet. Es war keine spezielle Behandlung für das Polystyrol-

Granulat erforderlich, allerdings mussten die Granulate Acrylnitril-Butadien-Styrol/Polycarbonat Blend und Polycarbonat vorgetrocknet werden, um Fehler zu minimieren. Das PVT100 der Firma SWO Polymertechnik GmbH ermöglicht Versuche im isobaren Modus, das bedeutet die Analyse des spezifischen Volumens während der Abkühlung oder Aufheizung bei konstanten Drücken. Weiters gibt es die Möglichkeit der isothermen Messung, wo die Temperatur konstant gehalten wird und die einzelnen Druckniveaus nacheinander angesteuert werden.

### 3.2.3 Messplan der pvT-Messungen

Die für diese Untersuchungen gewählten Einstellparameter waren für alle drei Materialien (PS, PC/ABS und PC) identisch und der ausgearbeitete Plan ist in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Messplan der pvT-Messungen

Messmodus		Druck		Druckstufen (bar)
Isotherm	Isobar	Aufsteigend	Abfallend	
x				400
x				800
x				1200
x				1600
x			x	600, 400
x		x		400, 600
x		x		400, 800, 1200, 1600
	x		x	1600, 1000, 600, 200
	x	x		200, 600, 1000, 1600

Im Rahmen der Messungen wurden aufgrund der unterschiedlichen Materialien verschiedene Temperaturbereiche gewählt. PS wurde zwischen 40°C und 260°C, ABS/PC Blend und PC zwischen 40°C und 280°C gemessen. Die in dieser Arbeit verwendeten Dichtungen bestanden aus Polytetrafluorethylen (PTFE) und die Kühlrate wurde einheitlich auf 6 K/min eingestellt. Die über die Gerätesoftware pvT 98 aufgezeichneten Messwerte wurden einerseits in ein MS DOS Auswerteprogramm und andererseits ins MS Excel exportiert, wo die anschließende

Auswertung und Betrachtung der pvT-Kurven vorgenommen wurde. Im MS DOS Auswerteprogramm wurden die erlangten Messwerte  $v(p,T)$  mit dem Ansatz nach Menges approximiert.

### **3.3 Ergebnisse der pvT-Messung**

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der einzelnen Messserien dargestellt und näher erläutert. Es werden die Stoffdaten und die Unterschiede der methodischen Messung vorgestellt und deren Auswirkung begründet.

#### **3.3.1 Isotherme pvT-Ergebnisse von PS 495F**

Die Abbildungen 8 und 9 zeigen die isothermen pvT-Messergebnisse der einerseits im abfallenden und aufsteigenden Modus bei 400 bar und 600 bar und andererseits der bei vier einzeln (400 bar, 800 bar, 1200 bar und 1600 bar) aufgenommenen Druckstufen.

Die bei abfallend und aufsteigend gemessenen Daten des Polymers (Abb. 8) zeigen die Veränderungen der Kurvenverläufe im Temperaturbereich zwischen 40°C bis 260°C. Im Schmelzbereich unterscheiden sich die Messungen bei abfallendem und aufsteigendem Modus kaum, erst im Übergangsbereich weist die abfallende Messung bei 600 bar eine andere Kurvensteigung als die aufsteigende Messung bei 400 bar auf. Das hat zur Folge, dass das spezifische Volumen bei isothermer Messung im abfallenden Messmodus um ca. 0,5 % höher ist als bei der aufsteigenden Messweise. Diese Ergebnisse kommen aufgrund der Messungenauigkeit zustande und liegen in diesem Fall im Bereich der Reproduzierbarkeit. Die vier Einzelmessungen der Polystyrolproben im isothermen Messmodus zeigen den zu erwartenden Kurvenverlauf (Abb. 9).

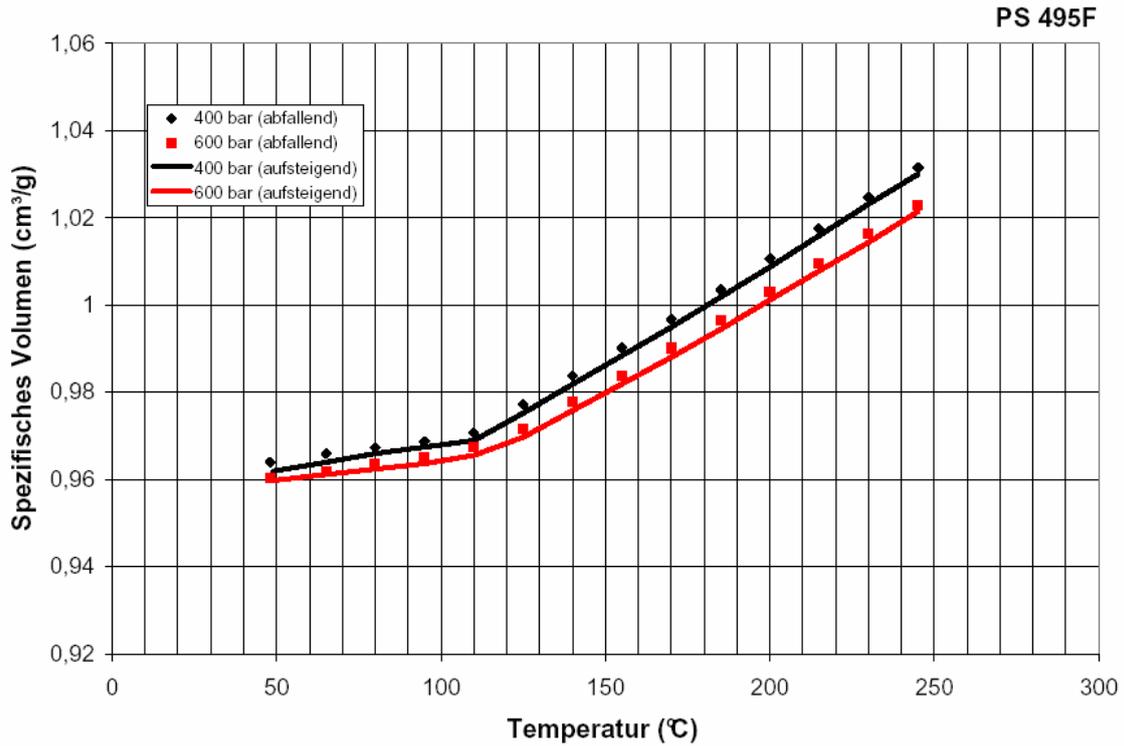


Abb. 8: Vergleich der isothermen Messdaten für Polystyrol PS 495F; abfallende und aufsteigende Messung

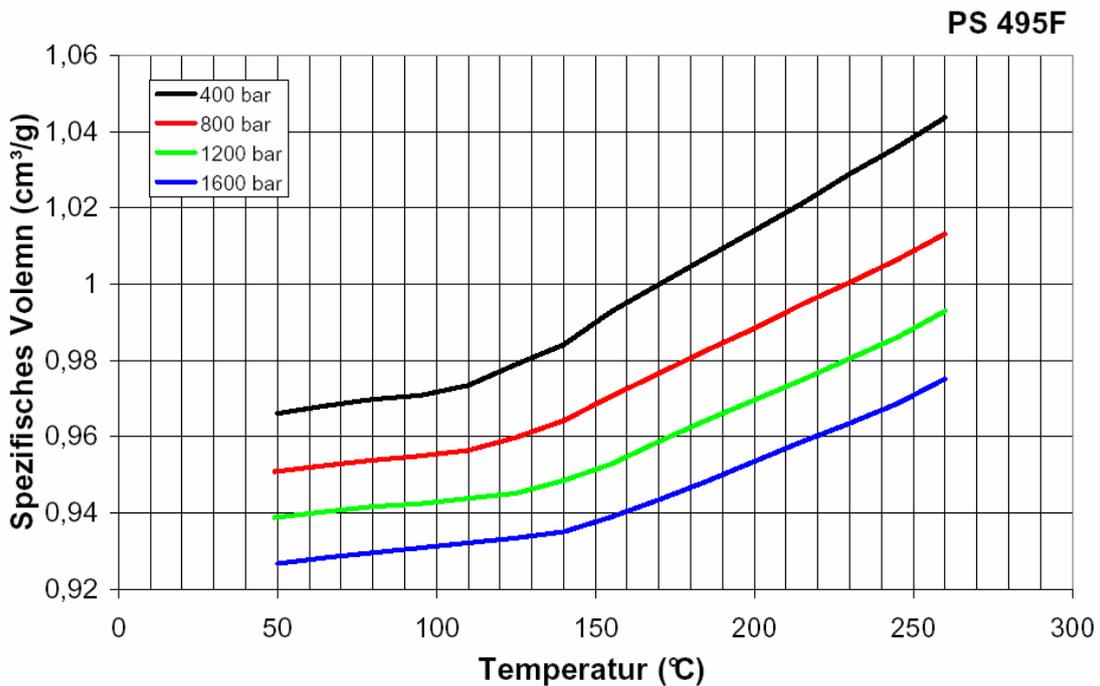


Abb. 9: Isotherme Messdaten für Polystyrol PS 495F; Einzelmessungen bei vier Drücken

### 3.3.2 Isobare pvT-Ergebnisse von PS 495F

In Abb. 10 sind pvT-Messergebnisse für Polystyrol PS 495F, welche im isobaren Modus gemessen wurden, dargestellt. Diese Versuche sind im abfallenden und aufsteigenden Modus bei 200 bar, 600 bar, 1000 bar und 1600 bar durchgeführt worden.

Die abfallend und aufsteigend gemessenen Daten des Polymers zeigen die Veränderung des Kurvenverlaufs im Temperaturbereich zwischen 40°C bis 250°C. Die Abbildung 10 stellt die Messwerte von PS dar, welche nur geringe Unterschiede (0,5 % bei den Druckstufen von 200 bar bzw. 1600 bar) bei abfallendem und aufsteigendem Messmodus zeigen. Obwohl beim Expansionsspritzgießen zuerst verdichtet und erst dann entspannt wird, ergeben die isobaren Ergebnisse im aufsteigenden Modus bei der Berechnung realitätsnähere Ergebnisse. Dies ist der Grund warum diese zur Approximation mit dem Menges-Ansatz herangezogen wurden. Diese Koeffizienten (Tab. 3) dienen dem im nächsten Kapitel beschriebenen Berechnungsprogramm [12] als Stoffdaten und im Zusammenhang mit weiteren Eingabegrößen wie der Wärmekapazität, der Wärmeleitfähigkeit und der Viskosität als Ausgangswerte für die Berechnung des maximalen Kompressionsdrucks  $p_k$ .

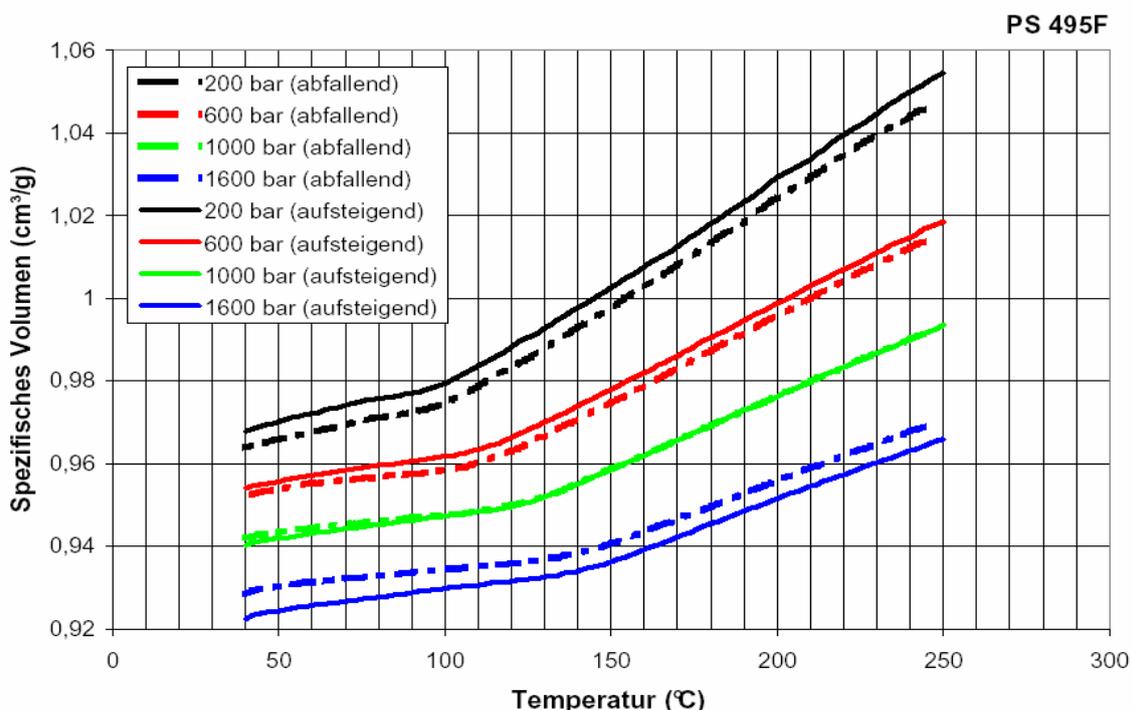


Abb. 10: Vergleich der isobaren Messdaten für Polystyrol PS 495F; abfallende und aufsteigende Messung

Tabelle 3: Koeffizienten der Approximation nach Menges für PS 495F

Polystyrol PS 495F					
Feststoffbereich			Schmelzebereich		
K <sub>1S</sub>	29746	(cm <sup>3</sup> bar/g)	K <sub>1M</sub>	33978	(cm <sup>3</sup> bar/g)
K <sub>2S</sub>	0,58956	(cm <sup>3</sup> bar/g °C)	K <sub>2M</sub>	1,2167	(cm <sup>3</sup> bar/g °C)
K <sub>3S</sub>	3235,8	(bar)	K <sub>3M</sub>	2218	(bar)
K <sub>4S</sub>	30793	(bar)	K <sub>4M</sub>	36543	(bar)
Übergangstemperatur					
K <sub>8</sub>	101,25				(°C)
K <sub>9</sub>	0,024318				(1/bar)

### 3.3.3 Vergleich isotherme und isobare pvT-Ergebnisse von PS 495F

In Abb. 11 sind pvT-Messergebnisse von Polystyrol PS 495F, welche im isothermen und isobaren Modus gemessen wurden, vergleichend dargestellt. Die isothermen Kurven entstanden bei Einzelmessungen und die isobaren Kurven wurden durch Approximation der bei 200 bar, 600 bar, 1000 bar und 1600 bar gemessenen Punkten hinzugefügt. Die Messwerte von PS zeigen geringe Unterschiede zwischen isothermem und isobarem Messmodus. Lediglich der Feststoffbereich bei den Isobaren von 400 bar spreizt geringfügig auseinander (0,5 %), was auf Messungenauigkeiten zurückzuführen ist. Aus diesem Grund kann behauptet werden, dass für diesen Werkstoff der Messmodus irrelevant ist, aber trotzdem die isobaren Messungen bevorzugt werden, da diese auch bei den beiden weiteren Materialien verwendet werden.

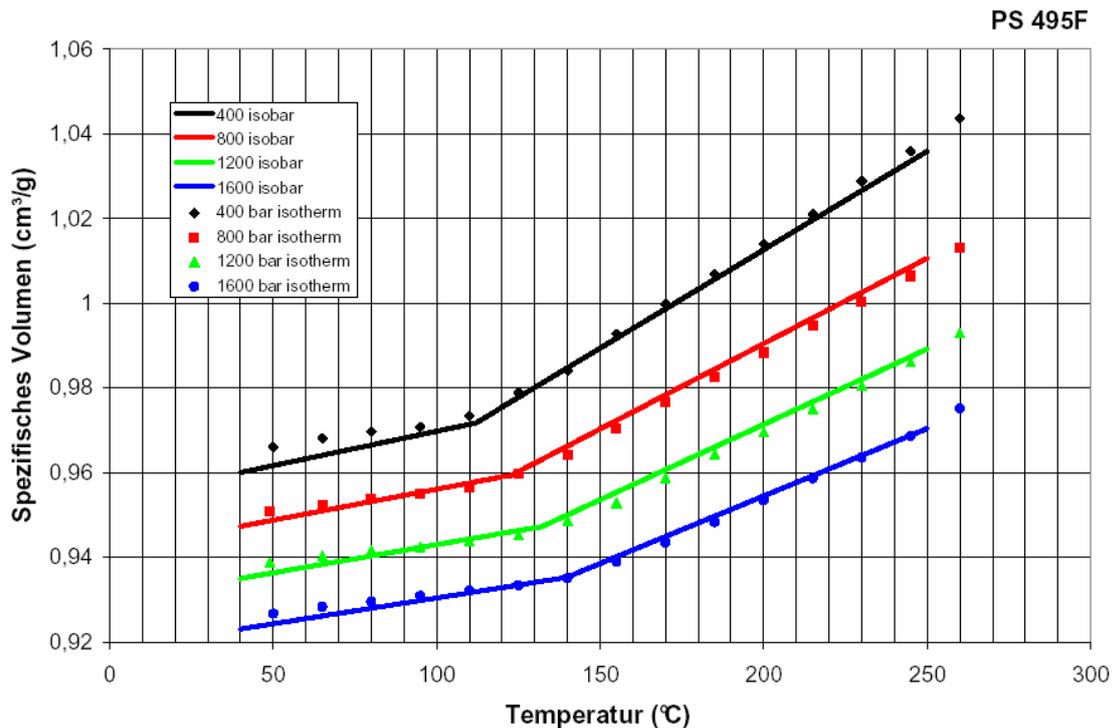


Abb. 11: Vergleich der isothermen und isobaren Messdaten für Polystyrol P S 495F; aufsteigende Messung

### 3.3.4 Isotherme pvT-Ergebnisse von PC/ABS

Die Abbildung 12 zeigt die isothermen pvT-Messergebnisse im abfallenden und aufsteigenden Modus bei 400 bar und 600 bar, und Abb. 13 zeigt die Ergebnisse der vier einzelnen (400 bar, 800 bar, 1200 bar und 1600 bar) Druckstufen.

Die abfallend und aufsteigend gemessenen Daten (Abb. 12) zeigen die Veränderung der Kurvenverläufe im Temperaturbereich zwischen 40°C bis 260°C. Bei der aufsteigenden Messung bei 400 bar ist eine kleine Unregelmäßigkeit zu Beginn der Prüfung sichtbar, was auf einen Fehler bei der Messaufzeichnung hinweist. Im Schmelzbereich unterscheiden sich die Messungen bei abfallendem und aufsteigendem Modus unwesentlich und im Übergangsbereich weist die abfallende Messung bei 600 bar und die aufsteigende Messung bei 400 bar einen sanfteren Übergang auf, was der Grund ist, warum diese Werte nicht für die Koeffizientenerstellung verwendet wurden. Das spezifische Volumen beim abfallenden Messmodus ist um ca. 1 % höher als die Ergebnisse im aufsteigenden Modus.

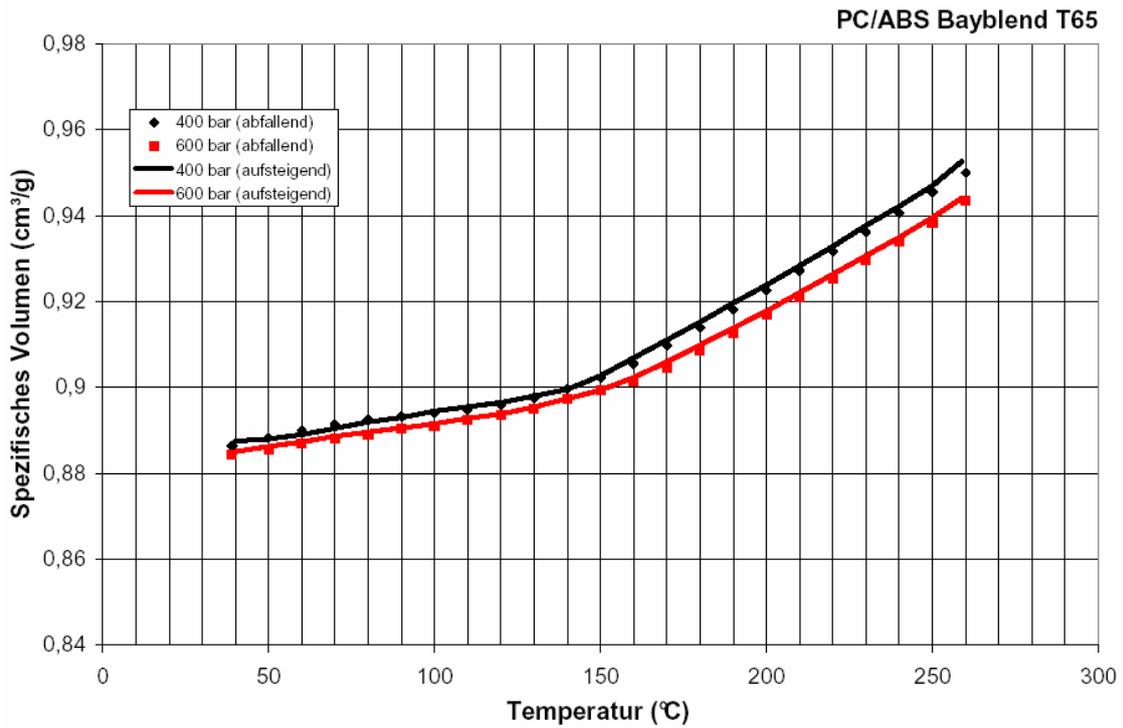


Abb. 12: Vergleich der isothermen Messdaten für PC/ABS Bayblend T65; abfallende und aufsteigende Messung

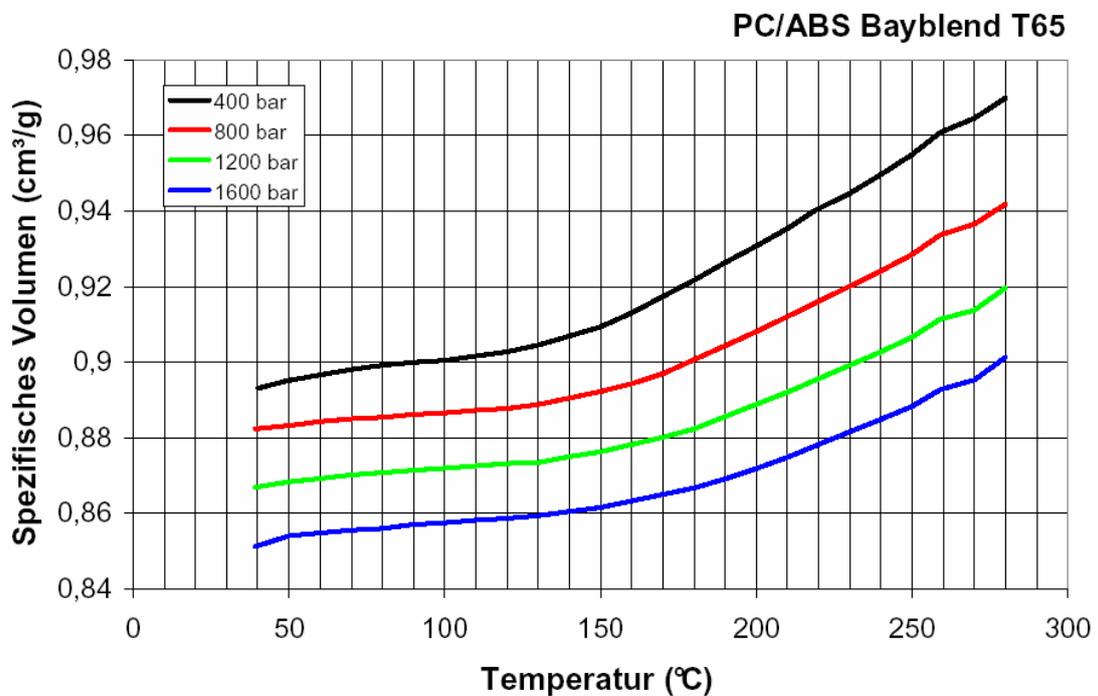


Abb. 13: Isotherme Messdaten für PC/ABS Bayblend T65; Einzelmessungen bei vier Drücken

### 3.3.5 Isobare pvT-Ergebnisse von PC/ABS

In Abb. 14 sind die pvT-Messergebnisse für PC/ABS Bayblend, welche im isobaren Modus gemessen wurden, dargestellt. Diese Versuche wurden im abfallenden und aufsteigenden Modus bei 200 bar, 600 bar, 1000 bar und 1600 bar durchgeführt.

Diese Abbildung stellt die Messwerte von PC/ABS Bayblend T65 dar, welche die Unterschiede (ca. 1 % bei 200 bar und 600 bar sowie ca. 0,7 % bei 1000 bar) bei abfallendem und aufsteigendem Messmodus zeigen. Diese sind nur schwer zu erklären. Auffallend ist, dass der Unterschied bei höheren Drücken immer geringer wird, was zum einen mit der Kompressibilität der Kunststoffschmelze und zum anderen mit den Relaxationseffekten zusammenhängen wird, die durch das viskoelastische Verhalten der Polymere hervorgerufen werden. Ebenso verfälscht die Reibung des Materials an der Zylinderwand das Resultat, was bei der Messung mit dem Sperrflüssigkeitsprinzip, wo die Probe in einem hydrostatischen Zustand gebracht wird, nicht auftreten würde. Die Messungen bei 1600 bar sind annähernd identisch und klaffen nur im Feststoffbereich etwas auseinander (ca. 0,5 %). Die Menges Koeffizienten, welche durch Werte im aufsteigenden Modus ermittelt wurden, sind in Tabelle 4 angegeben und dienen dem Berechnungsprogramm in Verbindung mit der Wärmekapazität, der Viskosität und der Wärmeleitfähigkeit als Stoffdaten.

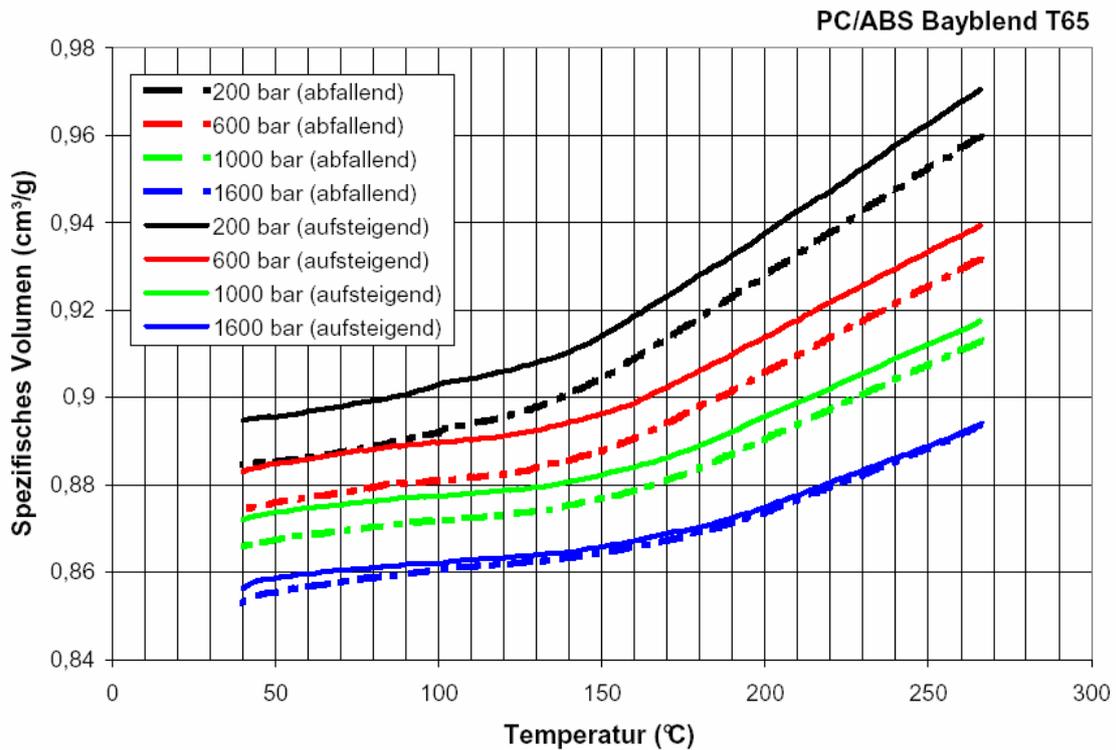


Abb. 14: Vergleich der isobaren Messdaten für PC/ABS Bayblend T65; abfallende und aufsteigende Messung

Tabelle 4: Koeffizienten der Approximation nach Menges für PC/ABS Bayblend T65

PC/ABS Bayblend T65					
Feststoffbereich			Schmelzbereich		
$K_{1S}$	32431	(cm <sup>3</sup> bar/g)	$K_{1M}$	47582	(cm <sup>3</sup> bar/g)
$K_{2S}$	0,4234	(cm <sup>3</sup> bar/g °C)	$K_{2M}$	1,102	(cm <sup>3</sup> bar/g °C)
$K_{3S}$	2765,8	(bar)	$K_{3M}$	2118,9	(bar)
$K_{4S}$	36377	(bar)	$K_{4M}$	56439	(bar)
Übergangstemperatur					
$K_8$	135,84				(°C)
$K_9$	0,024148				(1/bar)

### 3.3.6 Vergleich isotherme und isobare pvT-Ergebnisse von PC/ABS

In Abb. 15 sind pvT-Messergebnisse von PC/ABS Bayblend T65, welche im isothermen und isobaren Modus gemessen wurden, vergleichend dargestellt. Die isothermen Kurven entstanden bei Einzelmessungen und die isobaren Kurven wurden durch Approximation der bei 200 bar, 600 bar, 1000 bar und 1600 bar gemessenen Punkten hinzugefügt. Die Messwerte von PC/ABS Bayblend T65 zeigen Unterschiede zwischen isothermem und isobarem Messmodus, welche vor allem bei 400 bar stärker ausfallen (ca. 2 %). Die Kurven, welche bei 800 bar und 1200 bar aufgezeichnet wurden, weichen hingegen nur geringfügig im Feststoffbereich voneinander ab.

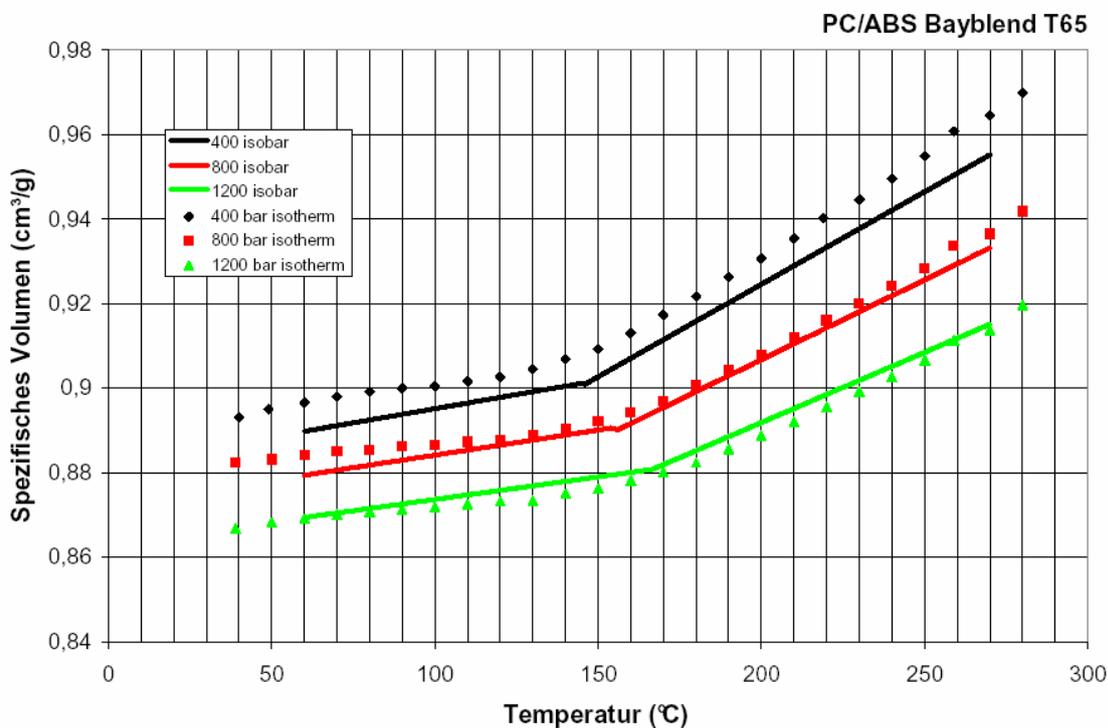


Abb. 15: Vergleich der isothermen und isobaren Messdaten für PC/ABS Bayblend T65; aufsteigende Messung

### 3.3.7 Isotherme pvT-Ergebnisse von PC 2405

Die abfallend und aufsteigend gemessenen Daten von Polycarbonat PC 2405 (Abb. 16) zeigen die Veränderung der Kurvenverläufe im Temperaturbereich zwischen 40°C bis 270°C. Im Schmelzbereich unterscheiden sich die Messungen bei abfallendem und aufsteigendem Modus unwesentlich und erst im Übergangsbereich weist die abfallende Messung bei 600 bar einen flacheren Kurvenverlauf und

die aufsteigende Messung bei 400 bar einen steileren Kurvenverlauf auf, was der Grund ist, warum diese Werte nicht für die Erstellung der Koeffizienten nach Menges verwendet wurden. Wie schon bei den beiden vorigen Materialien ist erneut das höhere spezifische Volumen (ca. 0,5 %) bei den abfallenden Messungen sichtbar. Diese Ergebnisse kommen wieder aufgrund der Messungenauigkeit zustande und liegen im Bereich der Reproduzierbarkeit. Die Einzelmessungen des amorphen Thermoplasten (Abb. 17) zeigen die zu erwartenden Kurvenverläufe.

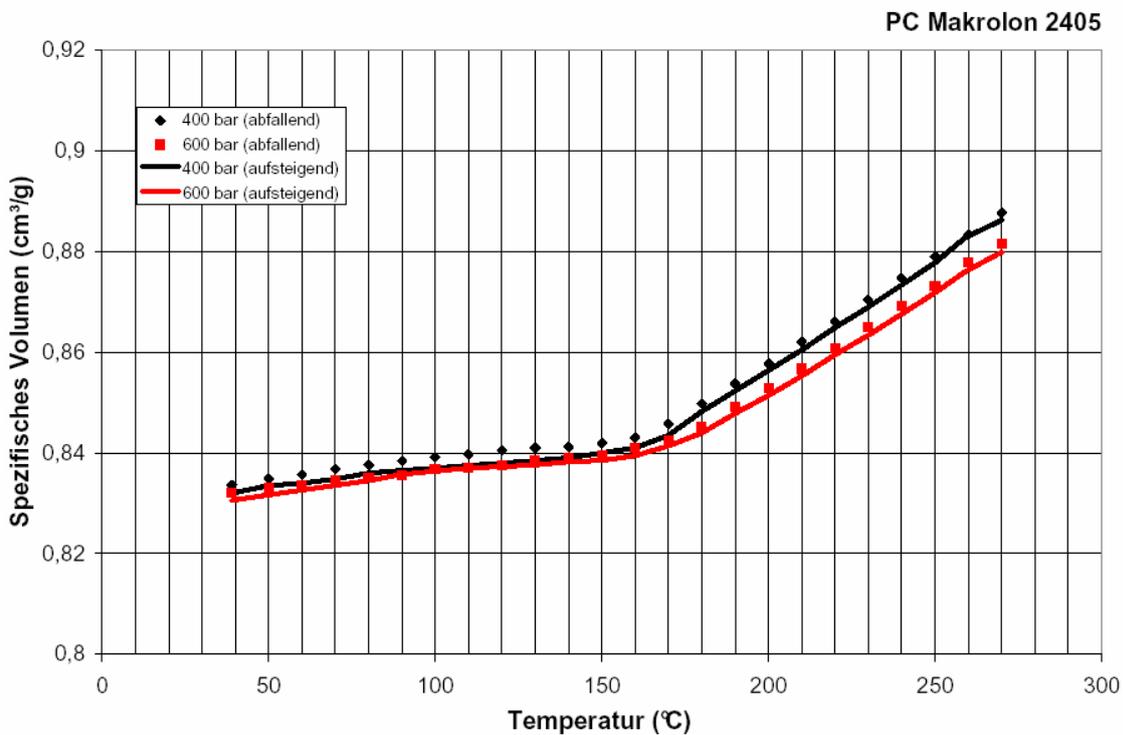


Abb. 16: Vergleich der isothermen Messdaten für Polycarbonat PC Makrolon 2405; abfallende und aufsteigende Messung

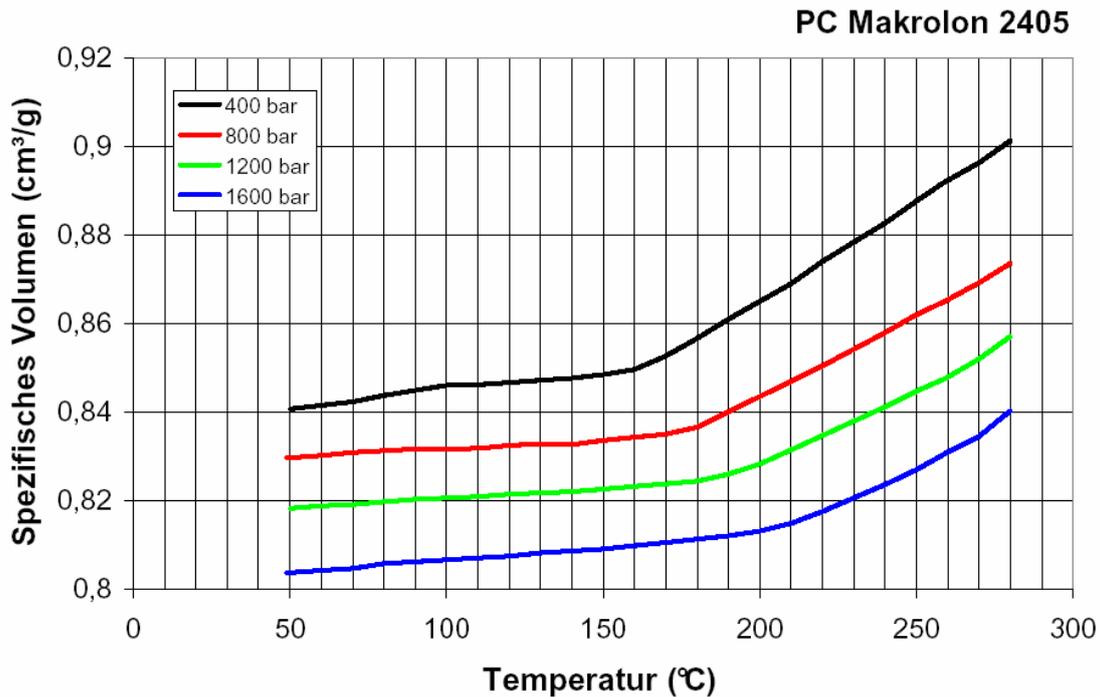


Abb. 17: Isotherme Messdaten von Polycarbonat PC Makrolon 2405; Einzelmessungen bei vier Drücken

### 3.3.8 Isobare pvT-Ergebnisse PC 2405

In Abb. 18 sind pvT-Messergebnisse für Polycarbonat PC Makrolon 2405, welche im isobaren Modus gemessen wurden, dargestellt. Diese Versuche wurden im abfallenden und aufsteigenden Modus bei 200 bar, 600 bar, 1000 bar und 1600 bar durchgeführt.

Die abfallend und aufsteigend gemessenen Daten des Polymers zeigen die Veränderung der Kurvenverläufe im Temperaturbereich zwischen 40°C bis 270°C. Die Abbildung 18 stellt die Messwerte von Polycarbonat PC Makrolon 2405 dar, welche Unterschiede bei abfallendem und aufsteigendem Messmodus zeigen. Die Messpunkte bei 200 bar und 600 bar liegen ca. 1,5 % und die Messungen bei 1000 bar ca. 1 % auseinander. Ausschließlich die Messungen bei 1600 bar ähneln einander und die Differenzen bei den anderen Druckstufen weisen erneut auf die Kompressibilität und das Relaxationsverhalten des Polymers hin. Die Menges Koeffizienten, welche mit Daten der aufsteigenden Messung erstellt wurden, sind in Tabelle 5 angegeben.

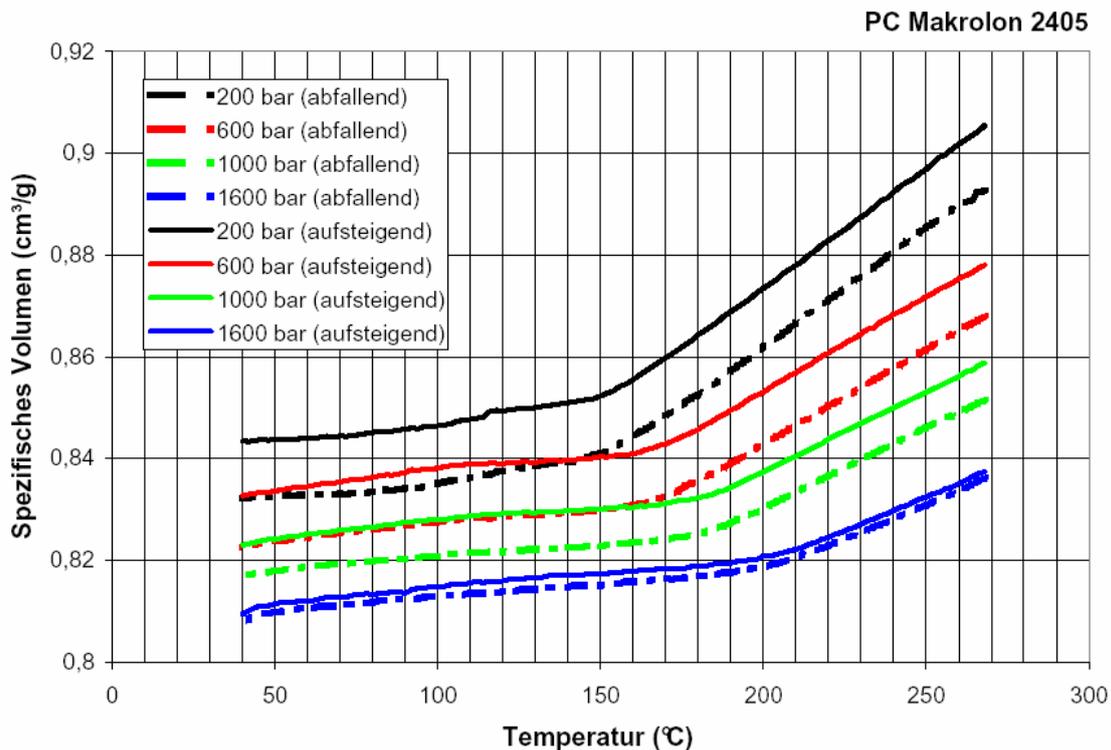


Abb. 18: Vergleich der isobaren Messdaten für Polycarbonat PC Makrolon 2405; abfallende und aufsteigende Messungen

Tabelle 5: Koeffizienten der Approximation nach Menges für PC Makrolon 2405

Polycarbonat PC Makrolon 2405					
Feststoffbereich			Schmelzbereich		
$K_{1S}$	31539	(cm <sup>3</sup> bar/g)	$K_{1M}$	60966	(cm <sup>3</sup> bar/g)
$K_{2S}$	0,23	(cm <sup>3</sup> bar/g °C)	$K_{2M}$	1,0511	(cm <sup>3</sup> bar/g °C)
$K_{3S}$	2200	(bar)	$K_{3M}$	2117	(bar)
$K_{4S}$	37449	(bar)	$K_{4M}$	77907	(bar)
Übergangstemperatur					
$K_8$	145,59				(°C)
$K_9$	0,037102				(1/bar)

### 3.3.9 Vergleich isotherme und isobare pvT-Ergebnisse von PC 2405

In Abb. 19 sind pvT-Messergebnisse von Polycarbonat PC Makrolon 2405, welche im isothermen und isobaren Modus gemessen wurden, vergleichend dargestellt. Die isothermen Kurven entstanden bei Einzelmessungen und die isobaren Kurven wurden durch Approximation der bei 200 bar, 600 bar, 1000 bar und 1600 bar ge-

messenen Punkten hinzugefügt. Die Messwerte von Polycarbonat PC Makrolon 2405 zeigen Unterschiede (ca. 0,5 %) bei allen drei Kurven, wobei bei diesem Material die Werte der isobaren Messung bei 800 bar und 1200 bar höher liegen. Diese Resultate kommen aufgrund der Messungenauigkeit zustande und liegen erneut im Bereich der Reproduzierbarkeit.

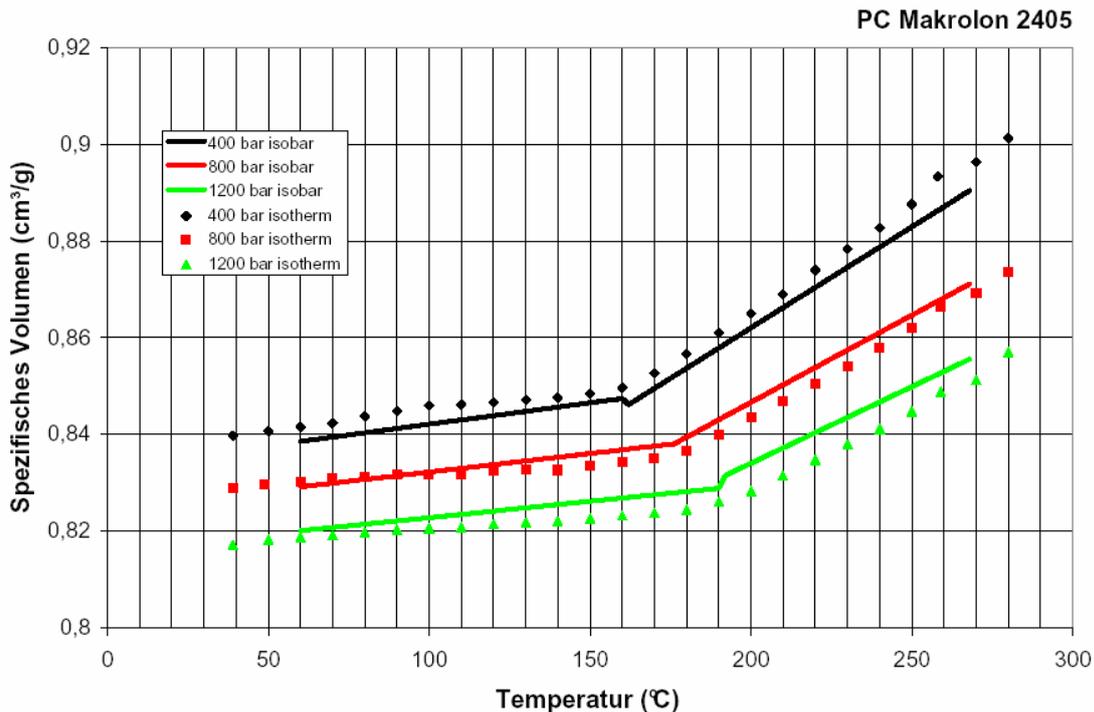


Abb. 19: Vergleich isotherme und isobare Messdaten Polycarbonat PC Makrolon 2405; aufsteigende Messung

Zusammenfassend kann zu den Ergebnissen der pVT-Messung gesagt werden, dass sie den Erwartungen entsprechen. Der Versuch, die Belastungen der Schmelze dem realen Prozess bei der Verarbeitung mittels Expansionsspritzgießens anzupassen, gelang. Es konnte gezeigt werden, dass die Einflussparameter wie Messmodus (isotherm oder isobar) und Messweise (aufsteigend oder abfallend) nur geringen Einfluss auf die Resultate der in dieser Arbeit untersuchten Materialien haben. Auftretende Unterschiede können mit dem für Polymere typischen Verhalten erklärt werden oder können anderenfalls der Messungenauigkeit zugeschrieben werden.

## 4 Expansionsspritzgießen

Das Expansionsspritzgießen ist ein Verfahren, das bei der Produktion von Klein-, Dünnwand- und Mikrospritzgießteilen mit Massen kleiner als einem Gramm und Wanddicken kleiner als einen halben Millimeter zum Einsatz kommt. Durch die hohen Fließweg-Wandickenverhältnisse von bis zu 400:1 käme es beim konventionellen Spritzgießen zum Einfrieren der Fließfront vor dem Erreichen des Fließwegendes. Die zur Formfüllung notwendigen, hohen Einspritz- bzw. Schergeschwindigkeiten von bis zu  $10^6 \text{ s}^{-1}$  und der durch die engen Fließquerschnitte bedingte hohe Einspritzdruck sind durch eine reine Vorwärtsbewegung der Schnecke nicht realisierbar. Aus diesem Grund erfolgt beim Expansionsspritzgießen eine „Vorspannung“ des dosierten Massepolsters. Die Schmelze wird im Schneckenorraum bei einem Druck von bis zu 2500 bar komprimiert und dann ohne Vorwärtsbewegung der Schnecke, allein durch die Expansion des vorkomprimierten Schmelzevolumens beim Öffnen der Verschlussdüse, in die Werkzeugkavität eingespritzt. Dieses Verfahren wurde von der Engel Austria GmbH (Schwertberg, A) entwickelt und patentiert [2,13].

### 4.1 Grundlagen des Expansionsspritzgießens

Dieses Verfahren nutzt die Kompressibilität der Kunststoffschmelze als Energiespeicher. Die Schmelze wird im Schneckenorraum plastifiziert und dort mit der Schnecke als Kolben komprimiert. Nach dem Öffnen der Nadelverschlussdüse entspannt sich die Schmelze blitzartig in die Kavitäten. Damit können dünnste Wände und kleinste Formteile mit höchster Präzision und Konstanz gefüllt werden. Im Gegensatz zum konventionellen Hochgeschwindigkeits-Spritzgießen, welches auf einer Maschinenteknik mit hoher Antriebsleistung und Einspritzakkus aufbaut, bei welcher beim Einspritzen Schnecke und Maschinenkomponenten auf Hochgeschwindigkeit beschleunigt und danach wieder abgebremst werden, nutzt man beim Expansionsspritzgießen die mit Hochdruck im Plastifizierzylinder komprimierte Kunststoffschmelze als Druckspeicher. Die Formfüllung erfolgt ausschließlich durch Entspannen der Schmelze. Grundsätzlich kann man den Vorgang in drei Abschnitte unterteilen (Abb. 20) [13]:

- Plastifizieren und Dosieren: Die Plastifiziereinheit der Maschine oder das Heißkanalsystem der Spritzgießform ist mit einem Nadelverschlussystem

ausgerüstet, welches im Ausgangszustand geschlossen ist. Die Plastifizierschnecke der Maschine rotiert und schmilzt während des Dosierens eine definierte Materialmenge auf.

- **Komprimieren:** Nach Abschluss des Plastifiziervorgangs wird die Polymer-schmelze bei geschlossener Düse mit der Schnecke als Kolben komprimiert. Der Kompressionsdruck liegt je nach Anwendung und Material im Bereich bis 2500 bar. Bei diesem Verdichtungsdruck reduziert sich das dosierte Schmelzevolumen um ungefähr 10 Prozent. Anschließend wird der Spannungszustand eine kurze Zeit aufrecht erhalten, um einen Temperaturausgleich in der Schmelze zu ermöglichen.
- **Expansion:** Nach dem Homogenisieren wird das Verschlusssystem geöffnet. Die Schmelze entspannt sich schlagartig, füllt die Kavitäten und der verbleibende Restdruck wirkt als Nach- beziehungsweise Enddruck zur Schwindungskompensation. Während des Füllvorgangs wird die Schnecke exakt in Position gehalten, um die Reproduzierbarkeit des Prozesses sicherzustellen.

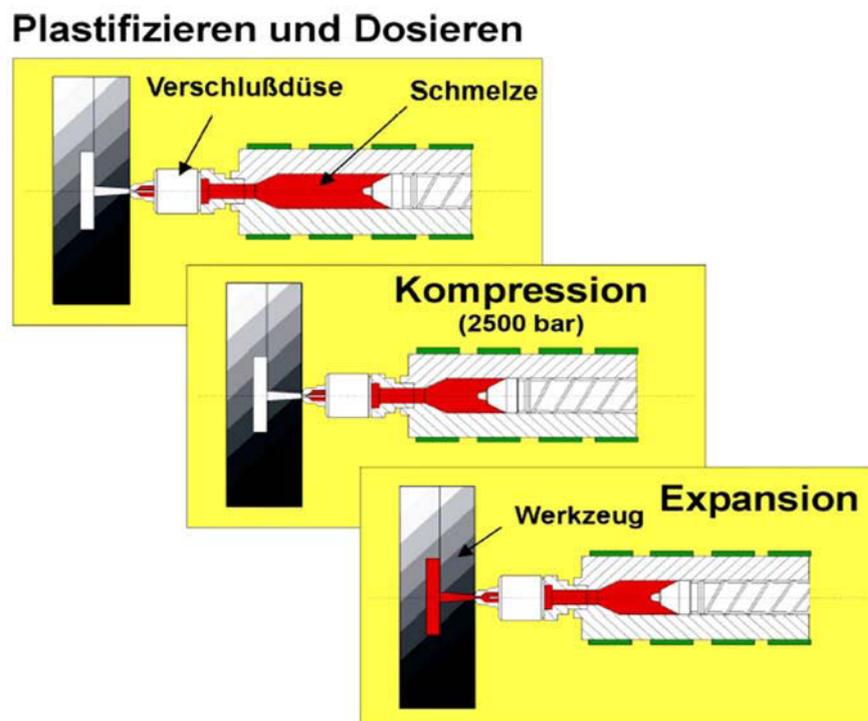


Abb. 20: Schematische Darstellung der Prozessstufen des Expansionsspritzgießens [2]

Da beim Expansionsspritzgießen üblicherweise ein Vielfaches (zehn bis zwanzigfach) des erforderlichen Spritzteilvolumens in den Schneckenorraum gefördert wird, ermöglicht dieses gespeicherte Schmelzevolumen eine mehrmalige Füllung der Werkzeugkavitäten (Multi-Shot Verfahren). Somit können Bauteile mit kleinem Volumen, ohne zwischenzeitliches Dosieren gefüllt werden. Wichtig ist, dass bei diesem mehrmaligen Einspritzen die geforderte Qualität der Formteile eingehalten wird. Um diese zu gewährleisten, muss der Schmelzedruck im Schneckenorraum vor dem Öffnen von Schuss zu Schuss durch ein Korrekturprogramm adaptiert werden [14].

Da beim Expansionsspritzgießen hohe Drücke und zum Teil enorme Schergeschwindigkeiten herrschen, kann es zu verarbeitungsbedingtem Materialabbau kommen. Die Prozesszusammenhänge lassen sich mit Prozessparametern wie Staudruck ( $p_{st}$ ), Enddruck ( $p_E$ ), Kompressionsdruck ( $p_k$ ) und Dosiermenge ( $m_0$ ) gut beschreiben.

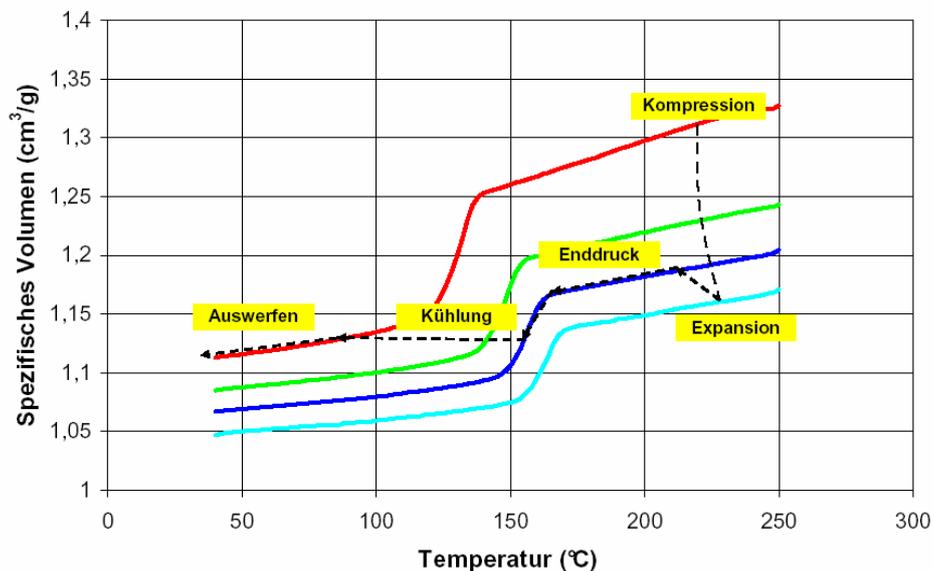


Abb. 21: Prozessstufen des Expansionsspritzgießens anhand des  $p$  $v$  $T$ -Diagramms des teilkristallinen Polymers Polypropylen

Der Zusammenhang zwischen Schussgewicht  $m$ , aufdosierter Schmelzemenge  $m_0$  und dem Druck  $p$  ergibt sich bei Kenntnis des spezifischen Volumens  $v(p,T)$  und ermöglicht die Berechnung des Schussgewichtes bei angegebenen Druck [16].

$$m = \frac{m_0}{v(p_E, T_M)} \cdot \int_{p_k}^{p_E} \kappa(p, T) \cdot v(p, T) \cdot dp \quad (11)$$

Die isotherme Kompressibilität  $\kappa$  (Glg. 3) und das Entspannungsvolumen  $\Delta V$  (Glg. 4) können bei gegebenem Kompressionsdruck  $p_k$  und Enddruck  $p_E$  berechnet werden. Der Einfluss der Temperatur  $\Delta T$ , welcher aufgrund des hohen Drucks und in weiterer Folge wegen der Kompressionsgeschwindigkeit berücksichtigt werden muss, ist in Gleichung 12 angegeben, wobei  $\alpha$  der Volumenausdehnung entspricht (Glg. 2). Durch Lösen dieser Gleichung ist es möglich, die Schmelztemperatur im Schnecken-  
vorraum zu berechnen.

$$\Delta T = \frac{\alpha}{\rho(p, T) \cdot c_v(T)} \cdot \bar{T} \cdot dp \quad (12)$$

Die Kompressionsarbeit  $A_k$  (Glg. 13) ist jene Arbeit, welche zur Verfügung steht, um das Formteil anzufertigen und ermöglicht Aussagen über die durch Vorkompression gespeicherte Energie, beginnend beim Staudruck  $p_{st}$ .

$$A_k = \int_{p_{st}}^{p_k} V \cdot dp = m_0 \cdot \int_{p_{st}}^{p_k} v(p, T) \cdot dp \quad (13)$$

Bei der Expansion ist der Druck  $p_k$  eine Funktion der Zeit, womit sich der verfügbare Massestrom  $\dot{m}_s(p_k)$  aus der Kompressionsphase ergibt.

$$\dot{m}_s = \frac{m_0}{v(p_E, T_M)} \cdot \frac{\partial v(p_k(t), T)}{\partial p_k} \cdot \dot{p}_k \quad (14)$$

Die sich für die Werkzeugfüllung einstellende Massefließrate der Kavität  $\dot{m}_w(p_k)$  kann mit Hilfe des Düsenleitwertes  $k_{ges}$ , welcher einer Reihenschaltung von einzelnen Fließkanal-Segmenten entlang des längsten Fließpfades entspricht, und dem zeitlich abfallenden Druck  $p_k(t)$  im Schnecken-  
vorraum bestimmt werden.

$$\dot{m}_w = \frac{1}{v(p_k(t), T)} \cdot \phi(T) \cdot k_{ges}(t) \cdot (p_k(t))^m \quad (15)$$

Die Strukturviskosität der Schmelze wird über die Konsistenz  $\Phi$  (Glg. 16) und den Fließexponenten  $m$  (Glg. 17) beschrieben.

$$\phi = \left( \frac{1}{K} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (16)$$

$$m = \frac{1}{n} \quad (17)$$

Durch Gleichsetzen der Gleichungen 14 und 15 erhält man eine Differenzialgleichung, welche die zeitliche Druckänderung im Schneckenorraum während des Formfüllgangs beschreibt. Der Schmelzedruck fällt vom maximalen Kompressionsdruck auf den Enddruck und das Schussgewicht  $m$ , welches aus dem Zylinder fließt, kann mit der Gleichung 18 berechnet werden.

$$m = \frac{m_0}{v(p_E, T_M)} \cdot [(v(p_E) - v(p_k))] \quad (18)$$

## 4.2 Berechnungsprogramm

Die Aufgabe dieses Programms ist es, die wissenschaftlichen Erkenntnisse, welche durch Experimente erlangt wurden, einzusetzen, um präzise Voraussagen über Füllzeit  $t_f$ , Volumenfließrate  $\dot{V}$ , Enddruck  $p_E$  und Kompressionsdruck  $p_k$  bzw. das zu dosierende Volumen zu erhalten. Dies hat zur Folge, dass das Bauteil mit nur wenigen Versuchen füllbar ist.

Um die optimale Füllzeit berechnen zu können, benötigt man bestimmte Ausgangswerte wie Dimension der Werkzeugkavität, Schmelze- und Werkzeugtemperatur und Materialdaten. Ausgehend von der approximierten Füllzeit berechnet das Programm die Volumenfließrate und den dazugehörigen benötigten Druck. Anschließend wird der minimale Einspritzdruck  $p_E$  ermittelt und durch Angabe weiterer Größen kann der

maximale Kompressionsdruck  $p_k$  berechnet werden. In Abb. 22 sind die Verfahrensschritte und die Eingangsgrößen des Berechnungsprogramms dargestellt [17,18].

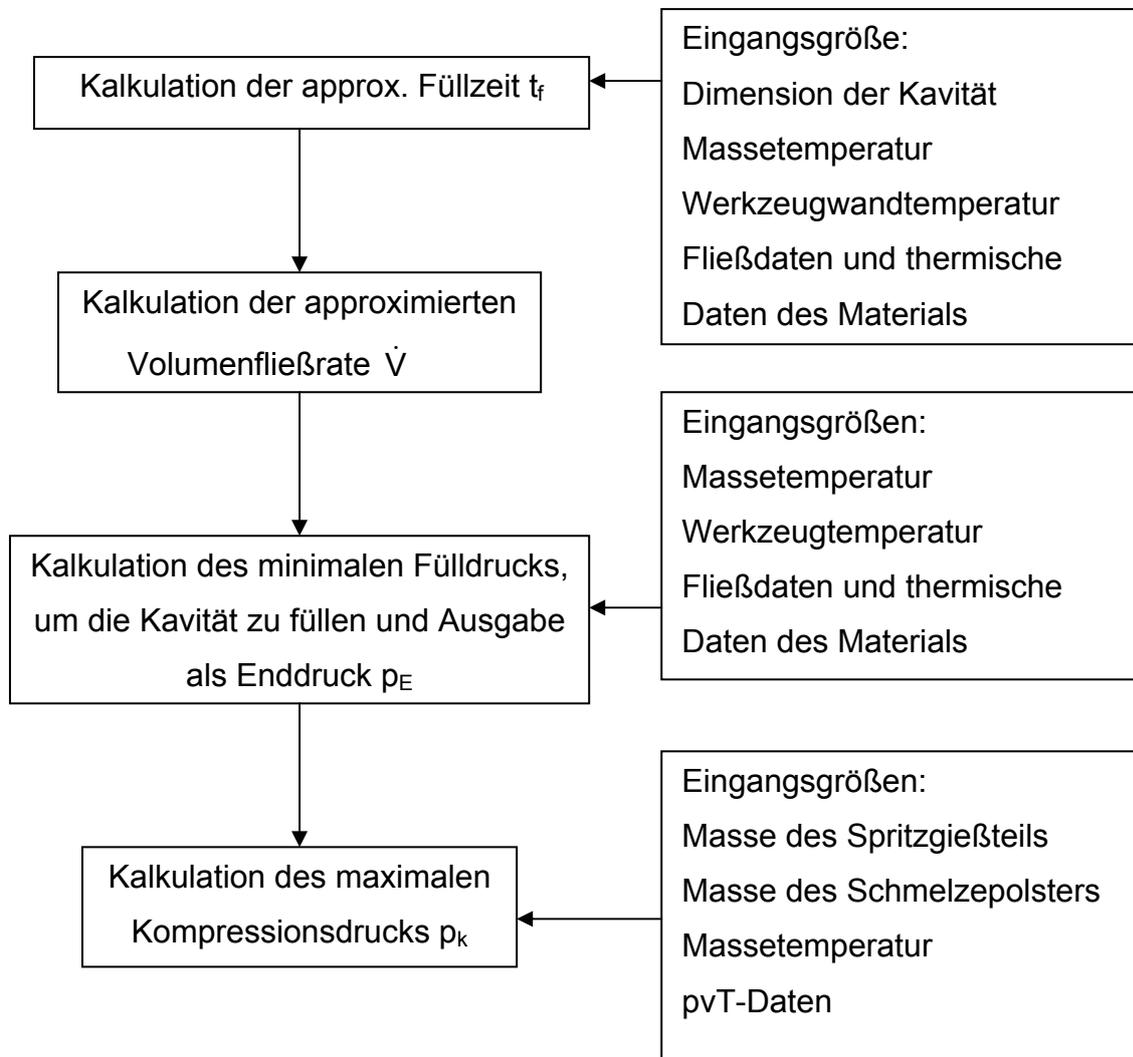


Abb. 22: Ablauf des Kalkulationsprogramms für das Expansionsspritzgießen [12]

Im Folgenden werden die Einzelschritte des Berechnungsprogramms genau erklärt. Zu Beginn wird der längste Fließweg der Kavität in einzelne Segmente  $n$  unterteilt, um den Druckabfall schrittweise zu berechnen. Das Gesamtvolumen  $V_{\text{Gesamt}}$  und die Gesamtmasse  $m_{\text{Gesamt}}$  werden unter Verwendung der Dichte  $\rho_{20^\circ\text{C}}$  berechnet.

$$V_{\text{Gesamt}} = \sum_{i=1}^n V_i \quad (19)$$

$$m_{\text{Gesamt}} = \rho_{20^{\circ}\text{C}} \cdot V_{\text{Gesamt}} \quad (20)$$

Anschließend erfolgt die Berechnung der Füllzeit  $t_i$  jedes einzelnen Segments, unter Zuhilfenahme der Gesamtfüllzeit  $t_f$ .

$$t_i = \frac{V_i}{V_{\text{Gesamt}}} \cdot t_f \quad (21)$$

Das ermöglicht mit Hilfe der Teilstücklänge  $L_i$  die Berechnung der mittleren Fließgeschwindigkeit  $\bar{v}$  der einzelnen Segmente.

$$\bar{v} = \frac{L_i}{t_i} \quad (22)$$

Da diese Art der Berechnung nicht die erforderliche Genauigkeit liefern konnte, wurde im Berechnungsprogramm auch der Effekt der eingefrorenen Randschicht miteinbezogen. Zur Berechnung dieser wurde das Modell von Dietz und White [19] verwendet. Es handelt sich hierbei um eine zweidimensionale Betrachtung der Strömungsfelder und beschränkt sich auf eine einfache Geometrie. Weiters geht das Dietz und White Modell von einem nicht-isothermen Werkzeugfüllvorgang eines thermoplastischen Kunststoffes aus, wo die Werkzeugtemperatur  $T_w$  kleiner als die Erweichungstemperatur der Kunststoffschmelze sein soll. Beim Füllen des Werkzeugs bildet sich hinter der Fließfront eine Randschicht erstarrten Materials der Dicke  $\delta$  aus (Abb. 23). Die Schmelze fließt zwischen diesen Randschichten zur Fließfront, um dort in einer fontänenähnlichen Strömung zu den Werkzeugwänden zu gelangen. Um die Berechnung weiter zu vereinfachen, wird angenommen, dass die Strömung hinter der Fließfront eine isotherme stationäre Scherströmung ist. Diese Vermutung ist beim Spritzgießen normalerweise gerechtfertigt, da der Füllvorgang in sehr kurzer Zeit beendet ist und die eingefrorene Randschicht wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Kunststoffe eine thermisch isolierende Wirkung hat. Zudem sorgt die Schererwärmung für einen teilweisen oder gar vollständigen Ausgleich von Wärmeleitungsverlusten [19, 20].

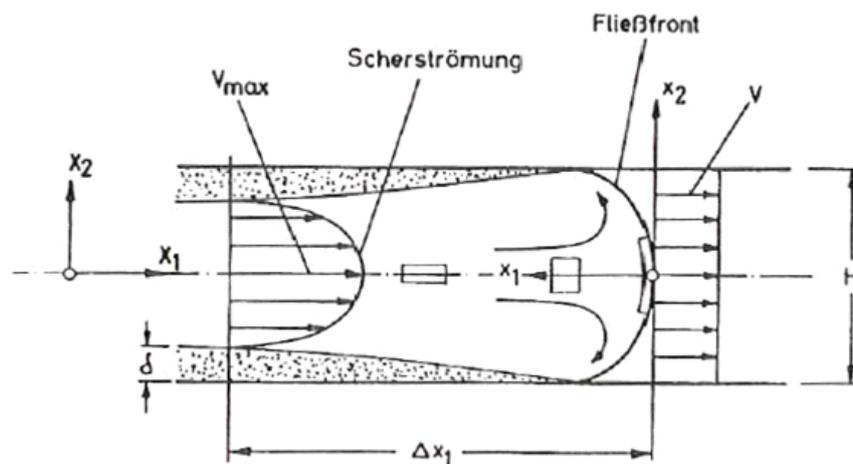


Abb. 23: Dietz und White Modell: Übergang von Scherströmung zu ebener Dehnströmung in der Fließfront [19]

Zur Berechnung der Dicke der eingefrorenen Randschicht  $\delta$  werden zwei Gleichungen verwendet. Gleichung 23 gibt die Einfrierschichtdicke als Funktion der Zeit  $t$  und der Fließrichtung  $X_1$ , mit der No-Flow Temperatur  $T_{NO}$ , der Werkzeugwandtemperatur  $T_w$ , der Schmelzetemperatur  $T_M$  und der Wärmeleitfähigkeit  $a_{eff}$  an.  $t_c$  bedeutet die Kontaktzeit, welche angibt, wie lange Schmelze und Werkzeug in Berührung stehen und kann bei der Annahme einer konstanten Fließgeschwindigkeit  $v$  ausgedrückt werden (Glg. 24). In dieser Gleichung steht  $t$  für die Zeit zu Beginn des Füllvorgangs und  $v \cdot t$  für die Lage der Fließfront im Werkzeugkanal [19].

$$\delta(X_1, t) = 1,9 \cdot \frac{T_{NO} - T_w}{T_M - T_w} \cdot \sqrt{a_{eff} \cdot t_c} \quad (23)$$

Unter der No-Flow Temperatur  $T_{NO}$  versteht man jene Temperatur, bei welcher die Schmelze nicht mehr rein als Flüssigkeit betrachtet werden kann und eigentlich schon von einem plastisch elastischen Festkörper zu sprechen ist. Die Firma Simcon verwendet in Cadmould pvT-Daten zur Bestimmung dieser No-Flow Temperatur  $T_{NO}$ , welche dann als Übergangstemperatur angesetzt wird.

$$t_c = t - \frac{X_1}{v} \quad 0 \leq X_1 \leq v \cdot t \quad (24)$$

Das Wachstum der Einfrierschichtdicke  $\delta$  wird durch die Schererwärmung verlangsamt, weshalb man eine zweite Gleichung zur Berechnung der Einfrierschichtdicke für den Gleichgewichtszustand verwendet, wobei  $s$  die Wanddicke und  $n$  den Exponenten im Potenzansatz für die Schubspannung bzw. Scherviskosität darstellen.

$$\delta(X_1) = 1,86 \cdot \frac{T_{NO} - T_w}{T_M - T_{NO}} \cdot \left( \frac{a_{eff}}{2} \cdot \frac{s}{v} \cdot \frac{n}{2n+1} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot X_1^{\frac{1}{3}} \quad (25)$$

Da diese Gleichung immer nur die Hälfte der Wanddicke berücksichtigt, muss Gleichung 26 verwendet werden, um die gesamte eingefrorene Randschicht  $\Delta s$  jedes Segmentes einzubeziehen. Die Reduktion der Gesamtwanddicke berücksichtigt Gleichung 27.

$$\Delta s_i = 2 \cdot \delta(x, t) \quad (26)$$

$$s_{i,red} = s_i - \Delta s_i \quad (27)$$

Die Zunahme der mittleren Fließgeschwindigkeit infolge der reduzierten Wanddicke wird durch die Verwendung von Gleichung 28 erreicht, und daraus ergibt sich eine korrigierte Füllzeit  $t_{i,kor}$ .

$$\bar{v}_{i,kor} = \bar{v}_i \cdot \frac{s_i}{s_{i,red}} \quad (28)$$

$$t_{i,kor} = \frac{L_i}{\bar{v}_{i,kor}} \quad (29)$$

Die repräsentative Schergeschwindigkeit für jedes Segment eines Rechteckspalts kann mit Hilfe der Gleichung 30 berechnet werden.

$$\dot{\gamma}_{i,rep} = 0,772 \cdot \frac{6 \cdot \bar{v}_{i,kor}}{s_{i,red}} \quad (30)$$

Die Erhöhung der Massetemperatur durch dissipative Erwärmung kann, unter der Annahme von adiabaten Bedingungen, mit den Gleichungen 31, 32 und 33 ermittelt werden, wobei  $\eta_{\text{rep}}$  der repräsentativen Viskosität entspricht.

$$\bar{T}(t_i) = T_w + 2 \cdot (T_M - T_w) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} \cdot e^{-\left(\frac{2k}{H_i}\right)^2 \cdot a_{\text{eff}} \cdot t_{i,\text{kor}}} \quad (31)$$

$$\Delta \bar{T}_{\text{Diss}} = \frac{a_{\text{eff}}}{\lambda} \cdot \eta_{\text{rep}} \cdot \dot{\gamma}_{\text{rep}}^2 \cdot \frac{\Delta L}{V_{i,\text{kor}}} \quad (32)$$

$$\bar{T}_i = \bar{T}(t_i) + \Delta \bar{T}_{i,\text{Diss}} \quad (33)$$

Bei der Berechnung der Massetemperatur muss beachtet werden, dass für jedes Segment  $i+1$  die Austrittstemperatur des vorherigen Teilstücks  $i$  verwendet werden muss.

In diesem Fall werden die repräsentativen Viskositäten  $\eta_{\text{rep}}$  mit Hilfe des Carreau-Ansatzes (Glg. 34) berechnet, wobei  $a_T$  dem temperaturabhängige Verschiebungsfaktor mit der Bezugstemperatur  $T_0$  zur Erstellung der Masterkurve entspricht (Glg. 35). Der Faktor  $A$  entspricht der Nullviskosität,  $B$  der reziproke Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_c$ , und  $C$  der Steigung der Tangente, welche an die Kurve gelegt wird (Abb. 24) [6].

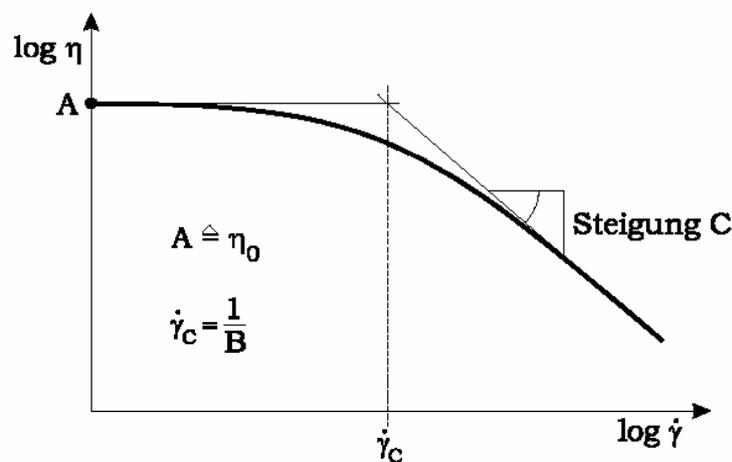


Abb. 24: Koeffizienten des Carreau-Ansatzes [6]

$$\eta_{\text{rep}} = \frac{a_T \cdot A}{(1 + a_T \cdot B \cdot \dot{\gamma}_{\text{rep}})^C} \quad (34)$$

$$a_T = e^{\left( \frac{E_0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right)} \quad (35)$$

Die Druckdifferenz  $\Delta p$  für jedes Segment berechnet sich mit Hilfe der Gleichung 36 (nur gültig für einen Rechteckspalt). Damit ergibt sich der minimale Druck beziehungsweise der spezifische Einspritzdruck  $p_E$ , welcher benötigt wird, um die Kavität zu füllen, aus Gleichung 37.

$$\Delta p_i = \frac{12 \cdot \eta_{\text{rep}} \cdot \bar{V}_{i,\text{kor}}}{s_{i,\text{red}}^2} \cdot \Delta L_i \quad (36)$$

$$p_E = \sum_{i=1}^n \Delta p_i \quad (37)$$

Um nun den erforderlichen Vorkompressionsdruck  $p_k$  zu berechnen, wird der Massepolster  $m$ , das Schussgewicht  $m_0$  und das spezifische Volumen  $v(p_E)$  benötigt. Daraus berechnet sich das spezifische Volumen  $v(p_k)$  und, wenn dieses in ein  $p_vT$ -Diagramm eingesetzt wird, der erforderliche Vorkompressionsdruck  $p_k$  (Glg. 38), was eigentlich nur eine Umformung der Gleichung 18 entspricht und den Zusatz der Schussnummer  $z$  beinhaltet, um auch Multi-Shot Versuche simulieren zu können.

$$v(p_k) = v(p_E) \cdot \left( 1 - \frac{m}{m_0 - (z-1) \cdot m} \right) \quad (38)$$

Wie schon zuvor erklärt, sind für die Berechnung der Füllzeit  $t_f$ , der approximierten volumetrischen Fließrate  $\dot{V}$ , des Enddrucks  $p_E$  und des maximalen Kompressionsdrucks  $p_k$  Berechnungsparameter erforderlich, welche in Tabelle 6 für die Scheckkarte aufgelistet sind. Die Berechnungen wurden mit dem am Institut für Kunststoffverarbeitung entwickelten Programm Xmeltsoft V.1.0 durchgeführt. Diese Ergebnisse sind in weiterer Folge der Ausgangspunkt für die durchzuführenden Spritzgießexperimente [14].

Tabelle 6: Berechnungsparameter der Scheckkarte

	PS 495F	PC/ABS Bayblend T65
Massetemperatur (°C)	230	260
Werkzeugtemperatur (°C)	40	80
No-Flow Temperatur (°C)	140	165
Komprimiertes Volumen (cm <sup>3</sup> )	120,56	120,56
Formteilmvolumen (cm <sup>3</sup> )	2,295	2,295
Formteilmasse (g)	2,38	2,59
Wärmeleitfähigkeit (W/mK)	0,171	0,23
Spezifische Wärmekapazität (J/gK)	1,63	2,34

Die Ergebnisse der Berechnung der Füllzeit  $t_f$ , der approximierten volumetrischen Fließrate  $\dot{V}$ , des Enddrucks  $p_E$  und des maximalen Kompressionsdrucks  $p_K$  sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Ergebnisse der Scheckkarte

	PS 495F	PC/ABS Bayblend T65
Füllzeit $t_f$ (s)	0,0676	0,0806
approx. volumetrische Fließrate $\dot{V}$ (cm <sup>3</sup> /s)	29,13	24,4
berechneter Enddruck $p_E$ (bar)	1088	1586
Spezifisches Volumen bei $p_E$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,991	0,905
Spezifisches Volumen bei $p_K$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,972	0,888
maximaler Kompressionsdruck $p_K$ (bar)	1560	2867

### 4.3 Spritzgießmaschine

An vier verschiedenen Polymertypen (Polypropylen, Polystyrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol/Polycarbonat Blend, Polycarbonat) wurden Versuche mittels Expansions-spritzgießtechnik durchgeführt. In diesem Kapitel werden die Spritzgießmaschine und die experimentellen Einstellungen für die Untersuchung erklärt.

Die Experimente wurden mit einer Spritzgießmaschine des Typs VC 940/130 der Firma Engel Austria GmbH durchgeführt (Abb. 25). Es handelt sich um eine Hybridmaschine, welche auf der Spritzseite elektrisch und auf der Schließseite hydraulisch angetrieben wird. Sie besitzt eine Schließkraft von 1300 kN und der maximale spezifische Einspritzdruck liegt bei 2400 bar. Der verwendete Schnecken-durchmesser betrug 50 mm und das maximal dosierbare Hubvolumen beläuft sich auf 432 cm<sup>3</sup>. Diese Art von Maschine eignet sich besonders für Expansions-spritzversuche, da ein elektro-mechanisch angetriebenes Spritzaggregat die systembedingte Schneckenposition sowohl während der Kompressionsphase, als auch nach dem Druckaufbau exakt einhalten kann [21].



Abb. 25: Spritzgießmaschine Engel Victory 940/130 (Engel Austria GmbH)

Am Beginn des Expansionsspritzgießzyklus sind beide Werkzeughälften geschlossen und die voreingestellte Schließkraft wird aufgebaut. Nachdem das Spritzgießaggregat den justierten Kontaktdruck erlangt hat, beginnt die Kompressionsphase, in welcher sich die Schnecke in axialer Richtung solange bewegt, bis der Schmelzedruck den maximalen Vorkompressionsdruck erreicht hat. In dieser Phase versucht die Spritzgießmaschine den Druck bis zum Ende der Kompressionszeit zu regulieren und dann wird die Nadelverschlusssdüse geöffnet, um

die Expansion der komprimierten Polymerschmelze zu ermöglichen. In der Expansionsphase fällt der Kompressionsdruck im Schneckenorraum auf den Enddruck ab, welcher als Nachdruck fungiert. Im Anschluss beginnt der Dosiervorgang der Schnecke und am Ende der Kühlphase öffnet sich das Werkzeug und der Zyklus startet von neuem. In Abbildung 26 ist ein Expansionsstritzgießzyklus bei einem voreingestellten Vorkompressionsdruck von 1600 bar und einer Umschaltzeit bzw. Nadelöffnungszeit von 0,5 s dargestellt. Deutlich erkennbar ist das Überschwingen des Drucks  $p_{\max}$  auf 1616 bar, das Einpendeln des Kompressionsdrucks  $p_k$  auf 1545 bar und der Abfall in der Expansionsphase auf den Nach- bzw. Enddruck  $p_E$  auf 1270 bar.

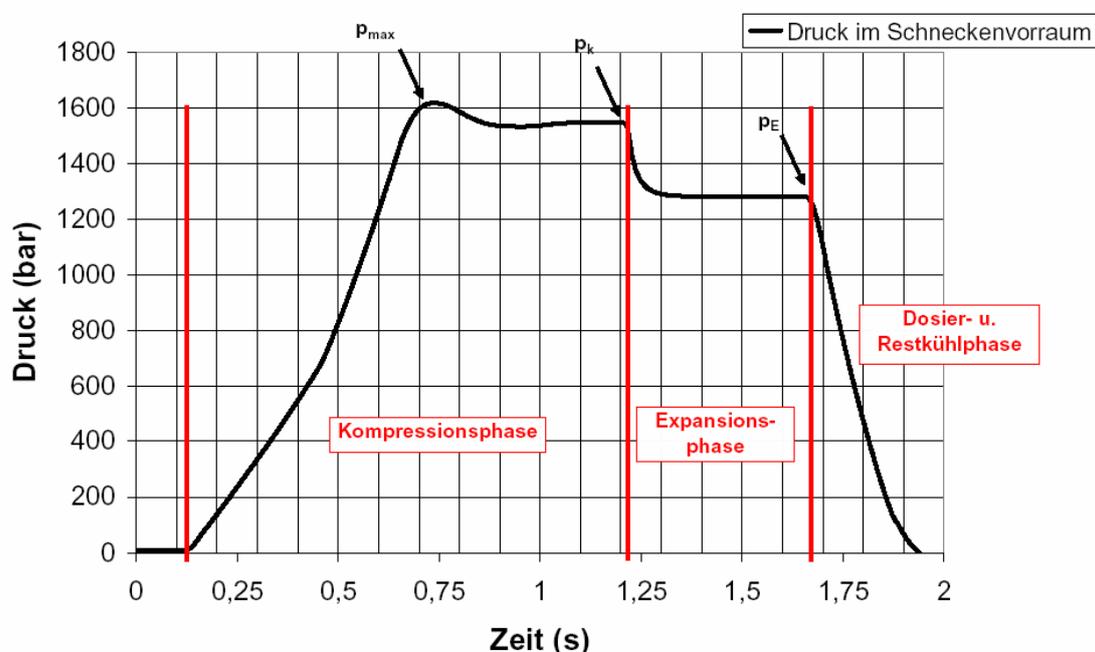


Abb. 26: Darstellung des Druckprofils eines Expansionsstritzgießzyklus im Schneckenorraum für Polystyrol

#### 4.4 Scheckkartenwerkzeug und Probekörper

Das Scheckkartenwerkzeug ist ein Zwei-Platten-Einfachwerkzeug mit einer Heißkanal-Nadelverschlussdüse, welche ein Volumen von 13,5 cm<sup>3</sup> hat (Abb. 27). Um einen hochqualitativen Spritzling zu erzeugen, wurde mit einem Nadelspitzen-Punktanguss gearbeitet. Beide Druckaufnehmer des Scheckkartenwerkzeugs haben einen Messbereich von 2000 bar und sind 40 mm voneinander entfernt. Das Auswerfen des Bauteils erfolgt durch Druckluft.

Die Probekörper wurden am Institut für Kunststoffverarbeitung an der Montanuniversität Leoben mittels einer Spritzgießmaschine des Typs VC 940/130 der Firma Engel Austria GmbH hergestellt. Die Abmessungen der Scheckkarte betragen 85 mm x 54 mm x 0,5 mm, wobei die Fließlänge beginnend vom Einspritzpunkt 73 mm aufweist (Abb. 28).

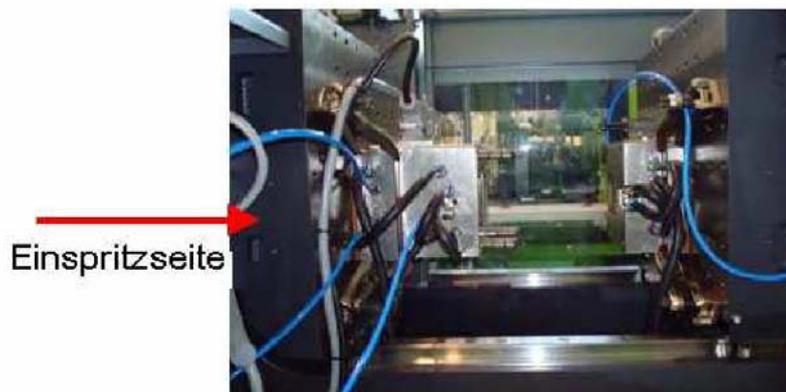


Abb. 27: Scheckkartenwerkzeug im eingebauten und geöffneten Zustand



Abb. 28: Scheckkarte mit Abmessungen; A ngusspunkt (blau), Position der Druckaufnehmer (grün)

#### 4.5 Materialien für die Versuche mit der Scheckkarte

In Tabelle 8 sind die untersuchten Polymertypen zusammengestellt. Die Tabelle umfasst den Materialtyp, die Schmelze-Volumenfließrate (MVR) nach ISO 1133, den Verarbeitungsbereich, den Restfeuchtegehalt F und den Handelsnamen.

Tabelle 8: Zusammenstellung der verwendeten Polymere

Materialtyp	MVR (g/10 min)	Verarbeitungsbereich (°C)	Restfeuchtegehalt F (%)	Handelsname/ Hersteller
PS	9,5 (200°C/5,0 kg)	180 – 280	-	PS 495 F BASF
ABS/PC	12 (260°C/5,0 kg)	240 – 280	<0,02	Bayblend T65 Bayer
PC	19 (300°C/1,2 kg)	280 – 320	<0,02	Makrolon 2405 Bayer

#### 4.5.1 Messpläne für Polystyrol PS 495F

Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Modellbauteil die Scheckkarte geprüft, welche zwei Drucksensoren in Fließrichtung besitzt. Die Messpläne für die Scheckkartenversuche mit dem Material Polystyrol PS 495F sind in den Tabellen 9 bis 11 dargestellt. Die Verdichtungszeit betrug bei den Messungen der Scheckkarte 0,5 s und das Dosiervolumen 80 cm<sup>3</sup>. Zusätzlich zu der Füllstudie wurde der Einfluss von verschiedenen Kompressionsgeschwindigkeiten und der Nadelöffnungszeit getestet (Tab. 10 und 11).

Tabelle 9: Messplan „Füllstudie“ für die Scheckkarte aus Polystyrol PS 495F

Masstemperatur (°C)	Werkzeugtemperatur (°C)	Vorkompressionsdruck (bar)	Kompressionsgeschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	Umschaltzeit (s)
230	40	1300	45	0,5
		1450		
		1600		

Tabelle 10: Messplan „Einfluss der Kompressionsgeschwindigkeit“ für die Scheckkarte aus Polystyrol PS 495F

Masstemperatur (°C)	Werkzeugtemperatur (°C)	Vorkompressionsdruck (bar)	Kompressionsgeschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	Umschaltzeit (s)
230	40	1450	45	0,5
			90	
			150	

Tabelle 11: Messplan „Einfluss der Nadelöffnungszeiten“ für die Scheckkarte aus Polystyrol PS 495F

Masstemperatur (°C)	Werkzeugtemperatur (°C)	Vorkompressionsdruck (bar)	Kompressionsgeschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	Umschaltzeit (s)
230	40	1500	150	0,08
				0,15
				0,25

## 4.5.2 Versuchsergebnisse von Polystyrol PS 495F

### 4.5.2.1 Füllstudie

Die Füllstudie für Polystyrol PS 495F wurde für drei verschiedene Vorkompressionsdrücke durchgeführt (1300 bar, 1450 bar und 1600 bar), wobei die Masstemperatur  $T_M$  230 °C und die Werkzeugtemperatur  $T_w$  40 °C betrug. Das Dosiervolumen  $V$  wurde auf 80 cm<sup>3</sup> und die Umschaltzeit  $t_{Um}$  auf 0,5 s eingestellt. Die Kompressionsgeschwindigkeit betrug 45 cm<sup>3</sup>/s. In Abbildung 29 ist deutlich erkennbar, dass das Formteil erst bei 1600 bar vollkommen gefüllt ist. Weitere Versuche bei 1500 bar zeigten ebenfalls keine regelmäßig gefüllten Spritzlinge. Somit kann festgestellt werden, dass der optimale Vorkompressionsdruck 1600 bar beträgt.



Abb. 29: Füllstudie für Polystyrol PS 495F

In Abb. 30 bis 35 sind im Schneckenorraum gemessene Druckprofile für den Werkstoff Polystyrol PS 495F dargestellt. Die Messungen wurden mit einer einheitlichen Massetemperatur  $T_M$  von 230 °C, einer Werkzeugtemperatur  $T_w$  von 40 °C, einer Umschaltzeit  $t_{Um}$  von 0,5 s und einem Dosiervolumen von 80 cm<sup>3</sup> durchgeführt.

Die Abbildung 30 zeigt die Druckverläufe im Schneckenorraum für eine Scheckkarte, die mit 1300 bar Vorkompressionsdruck und 45 cm<sup>3</sup>/s Kompressionsgeschwindigkeit gefertigt wurde. Wie üblich ist das Überschwingen des Drucks  $p_{max}$  auf 1341 bar sichtbar, der Druck fällt danach auf 1265 bar Kompressionsdruck ab und der Enddruck bzw. Nachdruck  $p_E$  beträgt 1049 bar. Der Druckaufnehmer, welcher angussnah positioniert ist, zeigt einen Anstieg des Drucks auf 704 bar und der vom Einspritzpunkt weiter entfernte Sensor detektierte einen Druck von 34 bar. In Abb. 31 sind der Druckverlauf im Schneckenorraum und der Temperaturanstieg, welcher sich durch den Vorkompressionsdruck (1300 bar) und die gewählte Kompressionsgeschwindigkeit von 45 cm<sup>3</sup>/s ergibt, dargestellt.

Die Abbildung 32 zeigt die Druckverläufe im Schneckenorraum für eine Scheckkarte, welche mit 1450 bar Vorkompressionsdruck und 45 cm<sup>3</sup>/s Kompressionsgeschwindigkeit gefertigt wurde. Gleich wie bei 1300 bar ist ein Überschwingen des Drucks  $p_{max}$  auf 1484 bar sichtbar, der Druck fällt danach auf 1406 bar Kompressionsdruck ab und der Enddruck bzw. Nachdrucks  $p_E$  beträgt 1167 bar. Der Druckaufnehmer, welcher angussnah montiert ist, zeigt einen Anstieg des Drucks auf 786 bar und der vom Einspritzpunkt weiter entfernte Sensor detektierte einen Druck von 93 bar. In Abb. 33 sind nochmals der Druckverlauf im Schneckenorraum und der Temperaturanstieg, welcher sich durch den Vorkompressionsdruck (1450 bar) und die gewählte Kompressionsgeschwindigkeit von 45 cm<sup>3</sup>/s ergibt, dargestellt.

Festzustellen ist, dass der Druck einen deutlichen Einfluss auf die Massetemperatur hat. Betrag der Temperaturanstieg bei 1300 bar noch 11,7 °C, so ist bei einem weiteren Anstieg von 150 bar eine zusätzliche Temperaturerhöhung von 0,3 °C erkennbar. Diese Erhöhung ist eigentlich zu gering und dürfte von Messfehlern bzw. von Auskühleffekten beeinflusst sein.

Die Abbildung 34 zeigt die Druckverläufe im Schneckenorraum für eine Scheckkarte, welche mit 1600 bar Vorkompressionsdruck und 45 cm<sup>3</sup>/s Kompressionsgeschwindigkeit gefertigt wurde. Erneut kommt es zum Überschwingen des Drucks  $p_{\max}$  auf 1617 bar, der Druck fällt danach auf 1535 bar Kompressionsdruck ab und der Enddruck bzw. Nachdruck  $p_E$  beträgt 1276 bar. Der angussnahe Druckaufnehmer zeigt einen Anstieg des Drucks auf 896 bar und der angussferne Sensor einen Druck von 316 bar. In Abb. 35 sind wieder der Druckverlauf im Schneckenorraum und der Temperaturanstieg dargestellt. Die Erhöhung der Temperatur beträgt hier insgesamt 13 °C, was einer weiteren Steigerung von 1 °C gegenüber der Erhöhung des Drucks von 1300 bar auf 1450 bar entspricht.

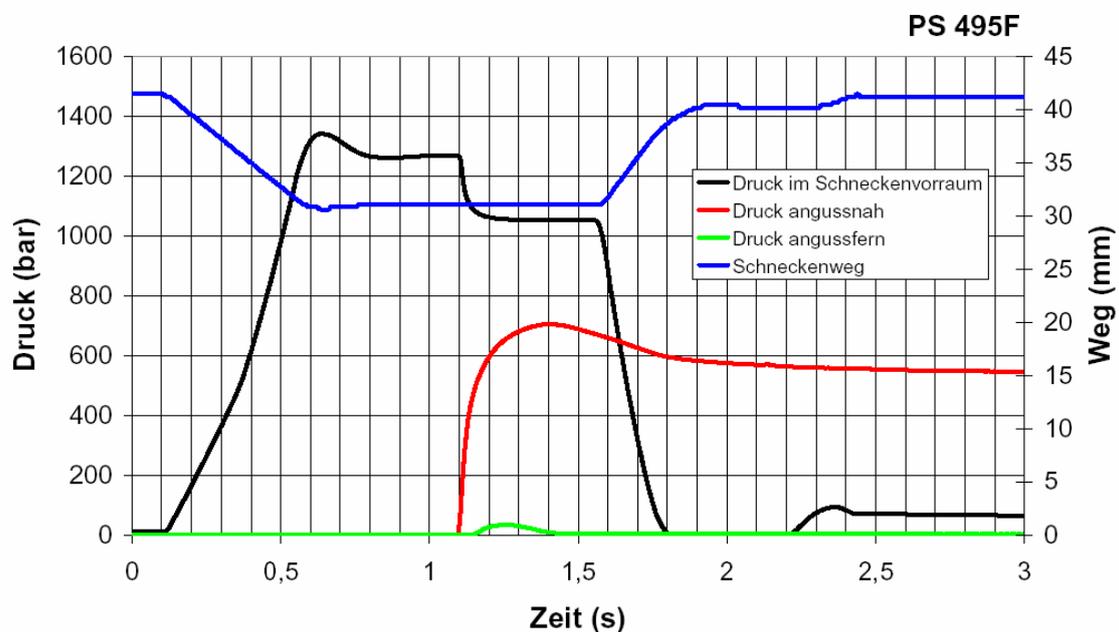


Abb. 30: Darstellung der gemessenen Drücke und des Schneckenwegs für Polystyrol PS 495F; Vorkompressionsdruck 1300 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 45 cm<sup>3</sup>/s

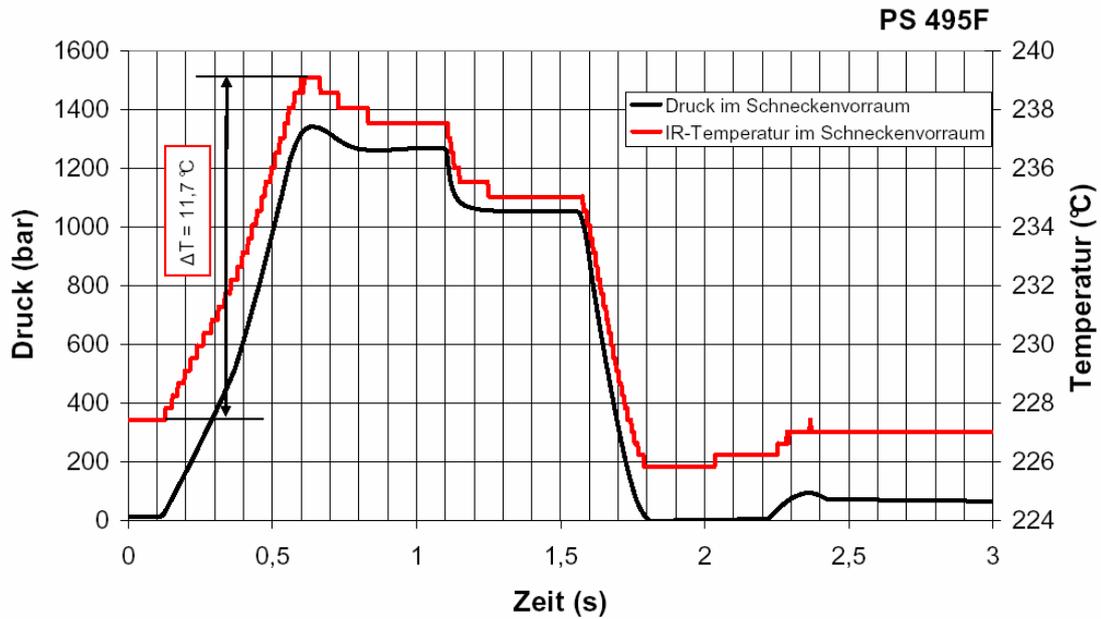


Abb. 31: Darstellung des gemessenen Druck und Temperaturanstiegs für Polystyrol PS 495F; Vorkompressionsdruck 1300 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 45 cm<sup>3</sup>/s

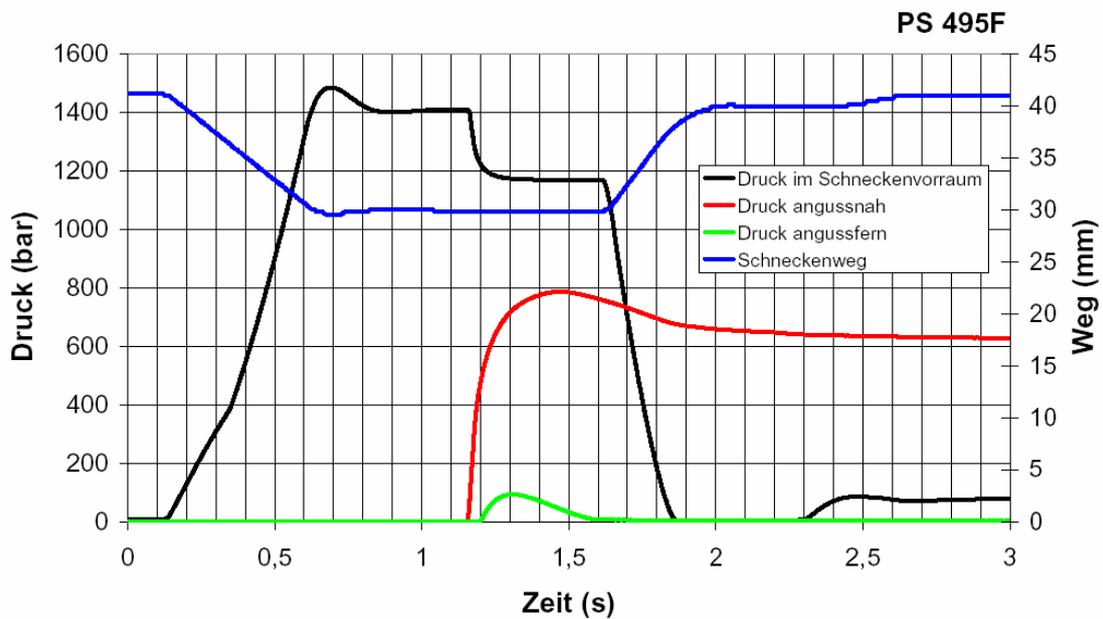


Abb. 32: Darstellung der gemessenen Drücke und des Schneckenwegs für Polystyrol PS 495F; Vorkompressionsdruck 1450 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 45 cm<sup>3</sup>/s

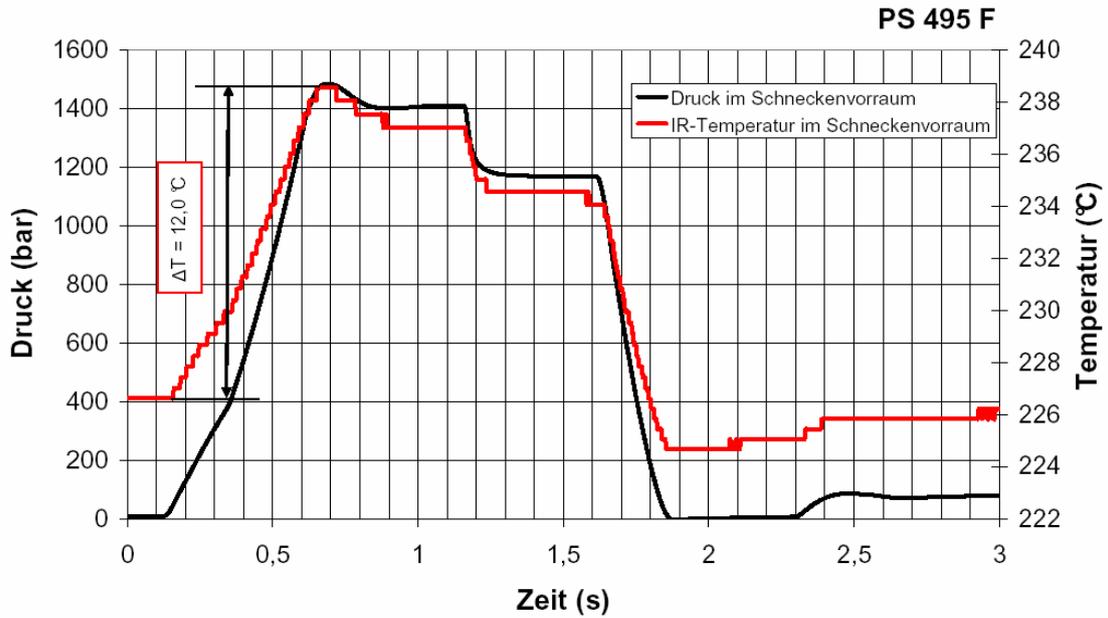


Abb. 33: Darstellung des gemessenen Druck und Temperaturanstiegs für Polystyrol PS 495F; Vorkompressionsdruck 1450 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 45 cm<sup>3</sup>/s

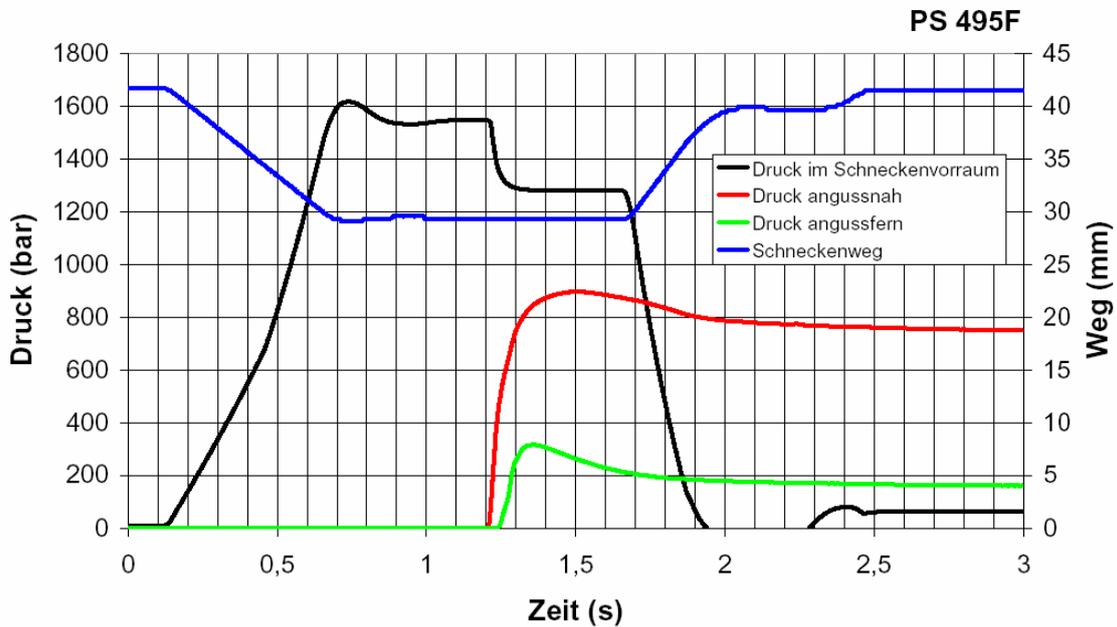


Abb. 34: Darstellung der gemessenen Drücke und des Schneckenwegs für Polystyrol PS 495F; Vorkompressionsdruck 1600 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 45 cm<sup>3</sup>/s

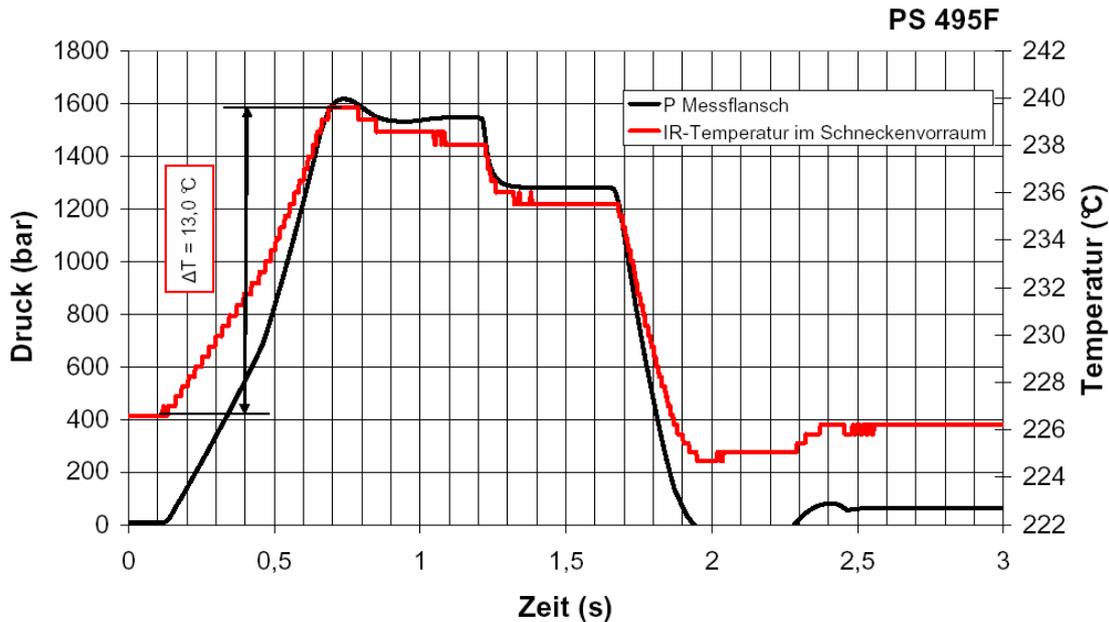


Abb. 35: Darstellung des gemessenen Druck und Temperaturanstiegs; Vorkompressionsdruck 1600 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 45 cm<sup>3</sup>/s

Tabelle 12: Ergebnisse bei unterschiedlichen Vorkompressionsdrücken für PS 495F

Vorkompressionsdruck (bar)	Kompressionsgeschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	Masse (g)	Fließweglänge (mm)
1300	45	2,140	66,40
1450		2,339	72,00
1600		2,485	73,00

#### 4.5.2.2 Variation der Kompressionsgeschwindigkeit

Den Einfluss der Kompressionsgeschwindigkeit für Polystyrol PS 495F wurde für drei verschiedene Geschwindigkeiten getestet (45 cm<sup>3</sup>/s, 90 cm<sup>3</sup>/s und 150 cm<sup>3</sup>/s), wobei die Massetemperatur T<sub>M</sub> 230 °C und die Werkzeugtemperatur T<sub>w</sub> 40 °C betrug. Das Dosiervolumen V wurde auf 80 cm<sup>3</sup> und die Umschaltzeit t<sub>Um</sub> auf 0,5 s eingestellt. Die Abbildung 36 zeigt den Vergleich der Kompressionsgeschwindigkeiten anhand des Vorkompressionsdrucks von 1450 bar. Diese Darstellung zeigt, dass die Kompressionsgeschwindigkeit nur minimalen Einfluss auf die Druckverläufe und die Formfüllung hat. In Abb. 37 werden nochmals die unterschiedlichen Temperaturerhöhungen aufgrund der Kompressionsgeschwindigkeit dargestellt, welche nur sehr gering ausfallen (0,7 °C Differenz).

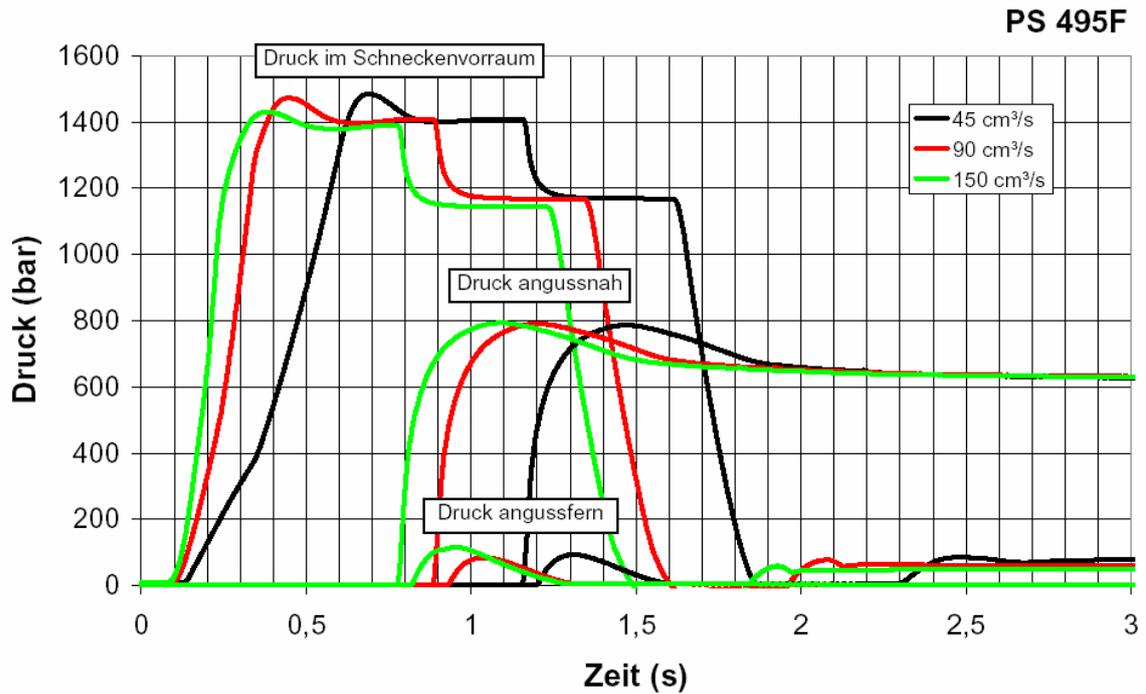


Abb. 36: Vergleich der gemessenen Drücke für Polystyrol PS 495F; Vorkompressionsdruck 1450 bar, Kompressionsgeschwindigkeiten von 45 cm<sup>3</sup>/s, 90 cm<sup>3</sup>/s und 150 cm<sup>3</sup>/s

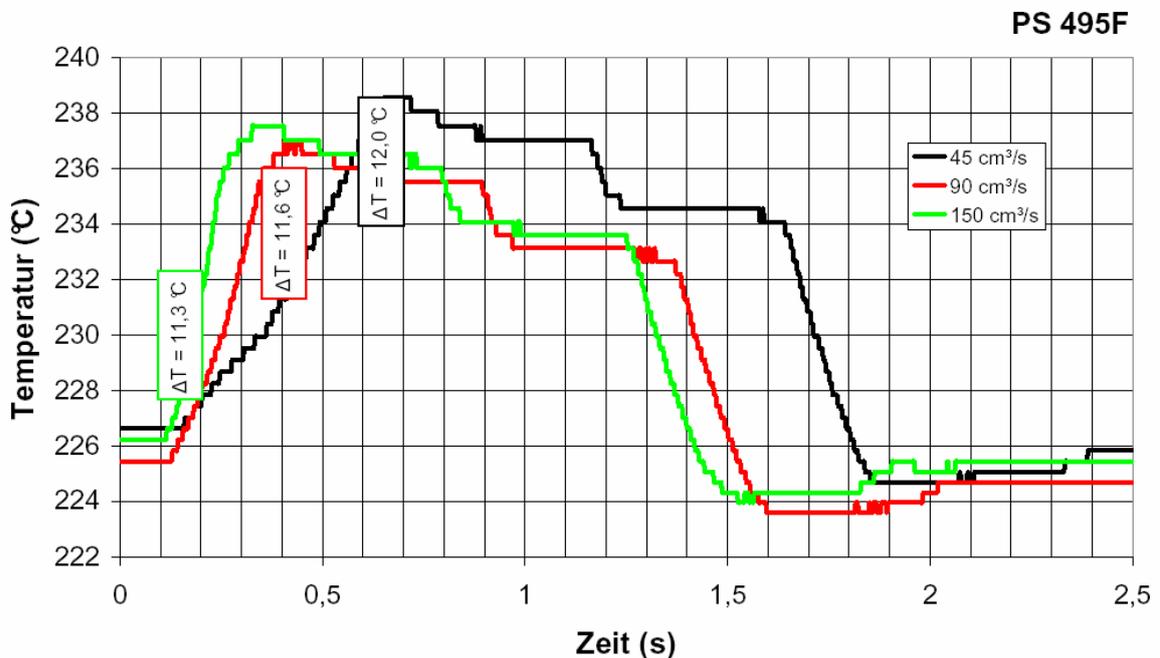


Abb. 37: Vergleich der gemessenen Temperaturen für Polystyrol PS 495F; Vorkompressionsdruck 1450 bar, Kompressionsgeschwindigkeiten von 45 cm<sup>3</sup>/s, 90 cm<sup>3</sup>/s und 150 cm<sup>3</sup>/s

Tabelle 13: Ergebnisse bei unterschiedlichen Kompressionsgeschwindigkeiten für PS 495F

Vorkompressionsdruck (bar)	Kompressionsgeschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	Masse (g)	Fließweglänge (mm)
1450	45	2,339	72,00
	90	2,339	
	150	2,337	

#### 4.5.2.3 Variation der Nadelöffnungszeit

In Abb. 38 ist der Einfluss der Umschaltzeit beziehungsweise der Nadelöffnungszeit dargestellt, welche sicher den größten Einfluss auf die Bauteile hat. Aufgrund der Ergebnisse des Berechnungsprogramms wurde, um den Einfluss der Öffnungszeit besser verdeutlichen zu können, der Vorkompressionsdruck auf 1500 bar eingestellt. Das Dosiervolumen  $V$  betrug erneut 80 cm<sup>3</sup> und die Kompressionsgeschwindigkeit 150 cm<sup>3</sup>/s. Die Unterschiede betragen zwischen der Einstellung mit 0,05 s und jener mit 0,45 s beinahe 200 bar und können daher als höchst signifikant bezeichnet werden.

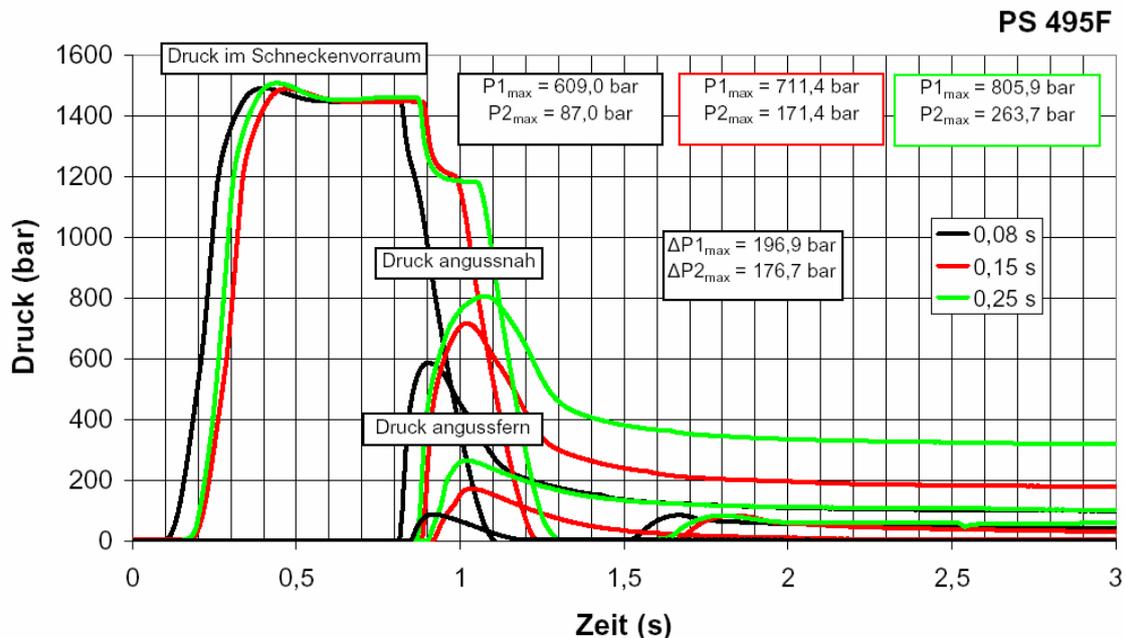


Abb. 38: Vergleich der gemessenen Drücke für Polystyrol PS 495F; Vorkompressionsdruck 1500 bar, Nadelöffnungszeiten von 0,08 s, 0,15 s und 0,25 s

In Tabelle 14 sind nochmals die bei unterschiedlichen Einstellparametern ermittelten Daten aufgelistet. Es kann neuerlich gezeigt werden, dass bei zunehmendem Vorkompressionsdruck  $p_k$  die Formteilmasse und die Fließlänge steigen, hingegen die Kompressionsgeschwindigkeit keine Tendenz aufweist (Abb. 39).

Tabelle 14: Ergebnisse bei unterschiedlichen Einstellparametern für PS 495F

Vorkompressionsdruck (bar)	Kompressionsgeschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	Masse (g)	Fließweglänge (mm)
1300	45	2,140	66,40
	90	2,123	65,80
	150	2,107	65,80
1450	45	2,339	72,00
	90	2,339	72,00
	150	2,337	72,00
1600	45	2,485	73,00
	90	2,484	73,00
	150	2,487	73,00

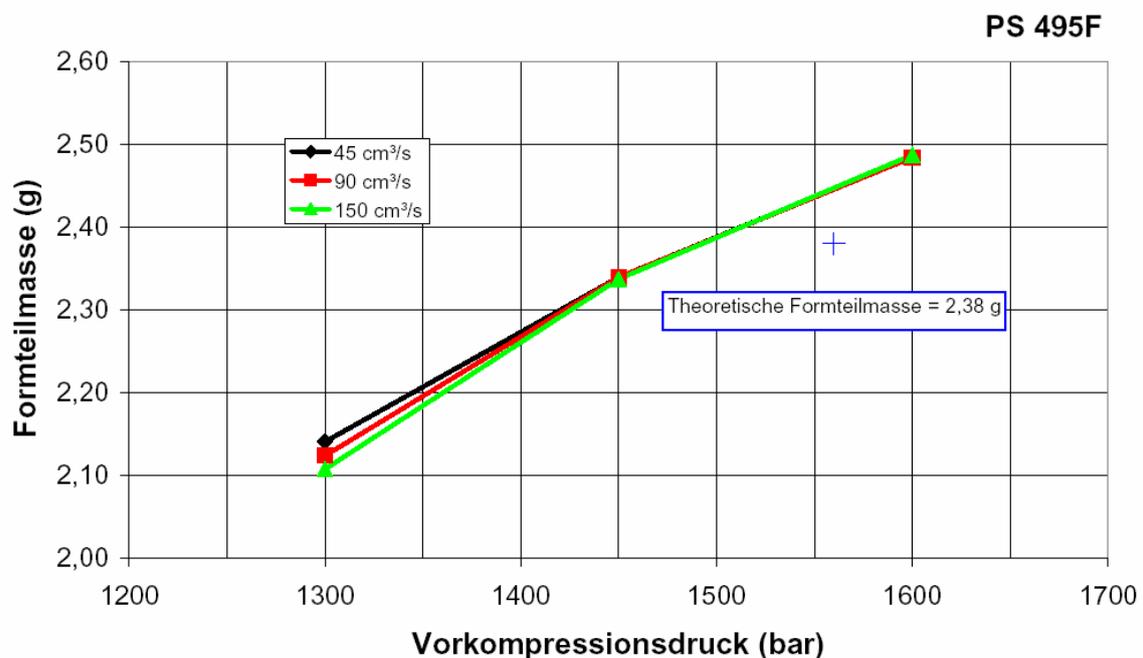


Abb. 39: Mittelwerte und theoretische Formteilmasse für Polystyrol PS 495F

### 4.5.3 Messpläne für PC/ABS Bayblend T65

Zusätzlich zu der Füllstudie und der Untersuchung des Einflusses der Kompressionsgeschwindigkeit und der Nadelöffnungszeit wurde im Rahmen dieser Arbeit auch der Einfluss von verschiedenen Masse- und Werkzeugtemperaturen mit dem Material PC/ABS Bayblend T65 getestet (Tab.15, 16, 17 und 18). Die Verdichtungszeit betrug bei den Messungen erneut 0,5 s und das Dosiervolumen wurde auf 80 cm<sup>3</sup> eingestellt.

*Tabelle 15: Messplan „Einfluss des Vorkompressionsdrucks“ für die Scheckkarte PC/ABS Bayblend T65*

Masse- temperatur (°C)	Werkzeug- temperatur (°C)	Vorkompressions- druck (bar)	Kompressions- geschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	Umschalt- zeit (s)
260	80	1200	150	0,5
		1500		
		1800		

*Tabelle 16: Messplan „Einfluss der Kompressionsgeschwindigkeit“ für die Scheckkarte PC/ABS Bayblend T65*

Masse- temperatur (°C)	Werkzeug- temperatur (°C)	Vorkompressions- druck (bar)	Kompressions- geschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	Umschalt- zeit (s)
260	80	1800	25	0,5
			50	
			100	
			150	

Tabelle 17: Messplan „Einfluss der Nadelöffnungszeiten“ für die Scheckkarte PC/ABS Bayblend T65

Masstemperatur (°C)	Werkzeugtemperatur (°C)	Vorkompressionsdruck (bar)	Kompressionsgeschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	Umschaltzeit (s)
260	80	1800	150	0,5
				1,5
				2,5

Tabelle 18: Messplan „Einfluss der Masse- und Werkzeugtemperatur“ für die Scheckkarte PC/ABS Bayblend T65

Masstemperatur (°C)	Werkzeugtemperatur (°C)	Vorkompressionsdruck (bar)	Kompressionsgeschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	Umschaltzeit (s)
260	80	1800	150	0,5
	100			
270	80			
	100			

#### 4.5.4 Versuchsergebnisse von PC/ABS Bayblend T65

##### 4.5.4.1 Füllstudie

Die Füllstudie für PC/ABS Bayblend T65 wurde für sieben verschiedene Vorkompressionsdrücke durchgeführt (1200 bar, 1300 bar, 1400 bar, 1500 bar, 1600 bar, 1700 bar und 1800 bar), wobei die Masstemperatur  $T_M$  260 °C und die Werkzeugtemperatur  $T_W$  80 °C betrug. Um diese hohen Werkzeugtemperaturen realisieren zu können, wurde anstatt eines Wassertemperiergeräts eines mit Öl verwendet. Das Dosiervolumen  $V$  beträgt 80 cm<sup>3</sup>, die Umschaltzeit  $t_{Um}$  lag bei 0,5 s und die Kompressionsgeschwindigkeit war mit 150 cm<sup>3</sup>/s eingestellt. Die Abb. 40 zeigt, dass trotz Erhöhung des Vorkompressionsdrucks auf 1800 bar das Formteil nicht füllbar war, obwohl höhere Massen und Fließlängen erzielt werden konnten (Tab. 19, 20 und 21). Ausgewertet wurden nur drei Drücke, auf welche in diesem Abschnitt genauer eingegangen wird (Abb. 40; Teil A, B und C).

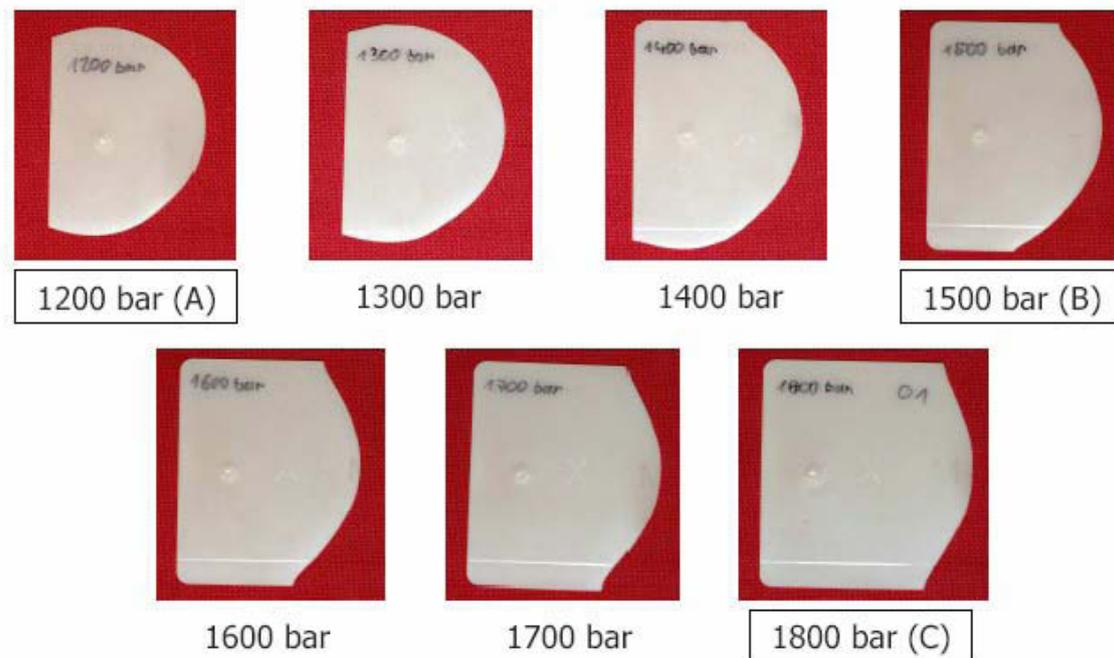


Abb. 40: Füllstudie für PC/ABS Bayblend T65

In Abb. 41 bis 46 sind Druckprofile des Schneckenorraums vom Werkstoff PC/ABS Bayblend T65 dargestellt. Die Messungen wurden mit einer Masse-temperatur  $T_M$  von 260 °C und einer Umschaltzeit  $t_{Um}$  von 0,5 s durchgeführt. Die Werkzeugtemperatur  $T_w$  betrug 80 °C und das Dosiervolumen 80 cm<sup>3</sup>.

Die Abbildung 41 zeigt die Druckverläufe im Schneckenorraum für eine Scheckkarte, welche mit 1200 bar Vorkompressionsdruck und 150 cm<sup>3</sup>/s Kompressionsgeschwindigkeit gefertigt wurde. Die Masse-temperatur betrug 260 °C und die Werkzeugtemperatur 80 °C. Im Gegensatz zu Polystyrol kam es bei den Messserien mit PC/ABS Bayblend zu keiner Überschwingung, was damit erklärt werden kann, dass die Kompressionsgeschwindigkeit von 45 cm<sup>3</sup>/s auf 150 cm<sup>3</sup>/s erhöht wurde. Der Druck  $p_{max}$  beträgt dadurch lediglich 1186 bar, welcher danach auf 1150 bar Kompressionsdruck abfällt, und der Enddruck bzw. Nachdruck  $p_E$  beträgt 1075 bar. Der Druckaufnehmer, welcher angussnah montiert ist, zeigt einen Anstieg des Drucks auf 465 bar und da die Fließfront schon vor dem zweiten Sensor stoppt, konnte dieser natürlich keine Daten aufnehmen. In Abb. 42 sind der Druckverlauf im Schneckenorraum und der Temperaturanstieg dargestellt. Dieser betrug mit diesen Einstellparametern 11,4 °C.

Die Abbildung 43 zeigt die Druckverläufe im Schneckenorraum für eine Scheckkarte, welche mit 1500 bar Vorkompressionsdruck und 150 cm<sup>3</sup>/s Kompressionsgeschwindigkeit gefertigt wurde. Gleich wie bei 1200 bar kommt es auch hier zu keiner Überschwingung und der Druck  $p_{\max}$  liegt bei 1476 bar. Dieser fällt danach auf 1440 bar Kompressionsdruck ab und der Enddruck  $p_E$  beträgt 1329 bar. Abermals stoppt die Fließfront schon nach dem angussnahen Druckaufnehmer, welcher einen Anstieg des Drucks auf 686 bar anzeigt. In Abb. 44 sind der Druckverlauf im Schneckenorraum und der Temperaturanstieg dargestellt. Der Anstieg betrug mit diesen Einstellparametern 13,6 °C, und liegt dadurch um 2,2 °C höher, was durch die zusätzlichen 300 bar Vorkompressionsdruck erklärt werden kann.

Die Abbildung 45 zeigt die Druckverläufe im Schneckenorraum für eine Scheckkarte, welche mit 1800 bar Vorkompressionsdruck und 150 cm<sup>3</sup>/s Kompressionsgeschwindigkeit gefertigt wurde. Es kommt erneut zu keinem Überschwingen des Drucks  $p_{\max}$ , welcher nur auf 1780 bar ansteigt. Der Druck fällt danach auf 1739 bar Kompressionsdruck ab und der Enddruck  $p_E$  beträgt 1596 bar. Erneut misst ausschließlich der angussnahe Druckaufnehmer einen Anstieg des Drucks auf 865 bar. In Abb. 46 sind der Druckverlauf im Schneckenorraum und der Temperaturanstieg dargestellt. Der Anstieg betrug bei dem Vorkompressionsdruck von 1800 bar und der Kompressionsgeschwindigkeit von 150 cm<sup>3</sup>/s 15,9 °C. Der Vorkompressionsdruck hat einen wesentlichen Einfluss auf die Erhöhung der Massetemperatur.

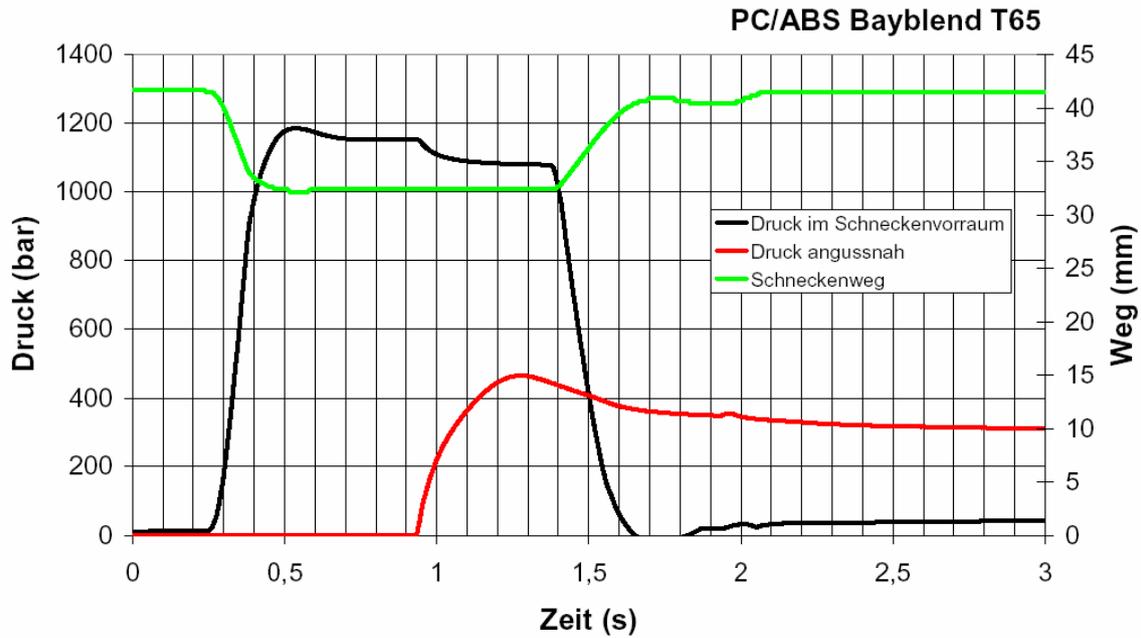


Abb. 41: Darstellung der gemessenen Drücke und des Schneckenwegs für PC/ABS Bayblend T65; Vorkompressionsdruck 1200 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 150 cm<sup>3</sup>/s, T<sub>M</sub> 260 °C, T<sub>W</sub> 80 °C

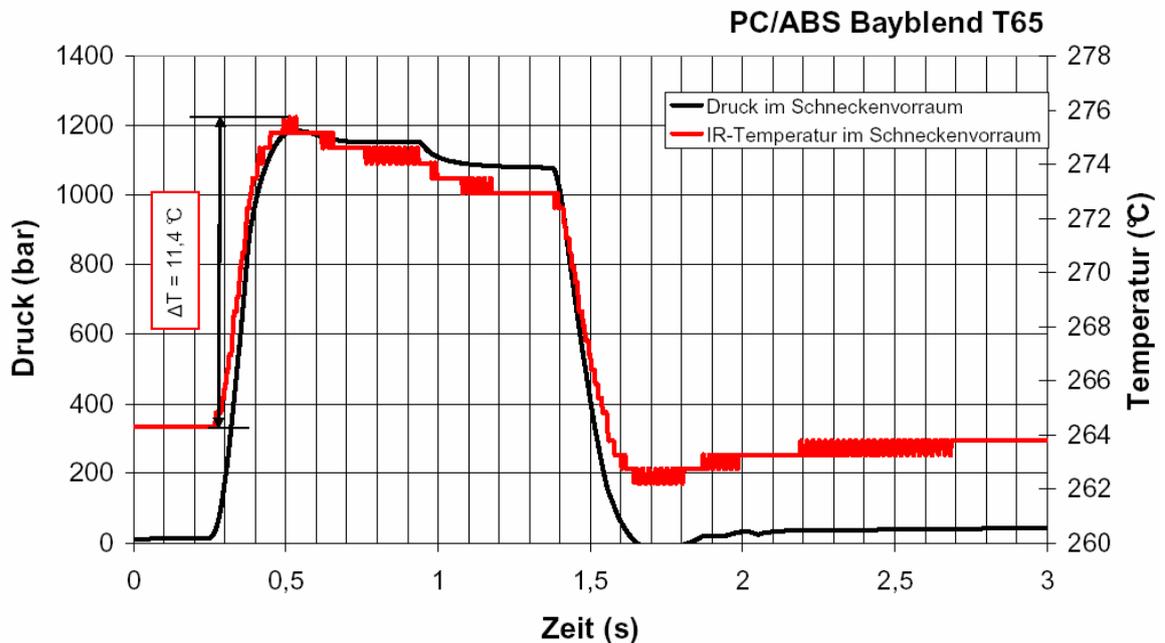


Abb. 42: Darstellung des gemessenen Druck und Temperaturanstiegs für PC/ABS Bayblend T65; Vorkompressionsdruck 1200 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 45 cm<sup>3</sup>/s, T<sub>M</sub> 260 °C, T<sub>W</sub> 80 °C

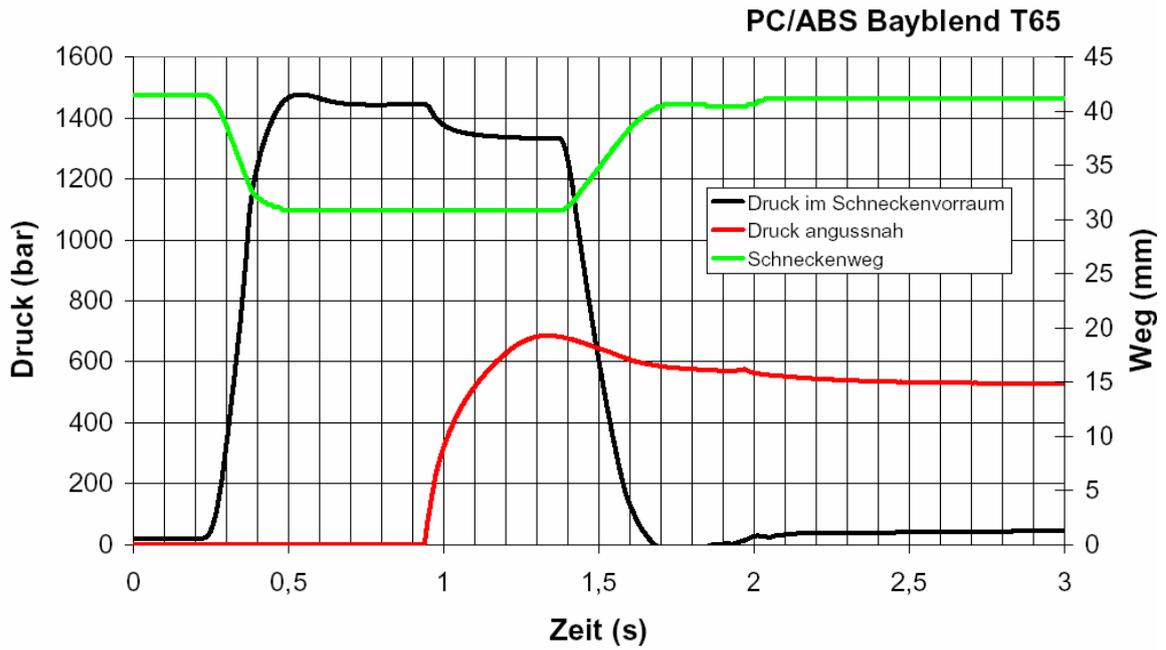


Abb. 43: Darstellung der gemessenen Drücke und des Schneckenwegs für PC/ABS Bayblend T65; Vorkompressionsdruck 1500 bar, Kompressionsgeschwindigkeit  $150 \text{ cm}^3/\text{s}$ ,  $T_M 260 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_W 80 \text{ }^\circ\text{C}$

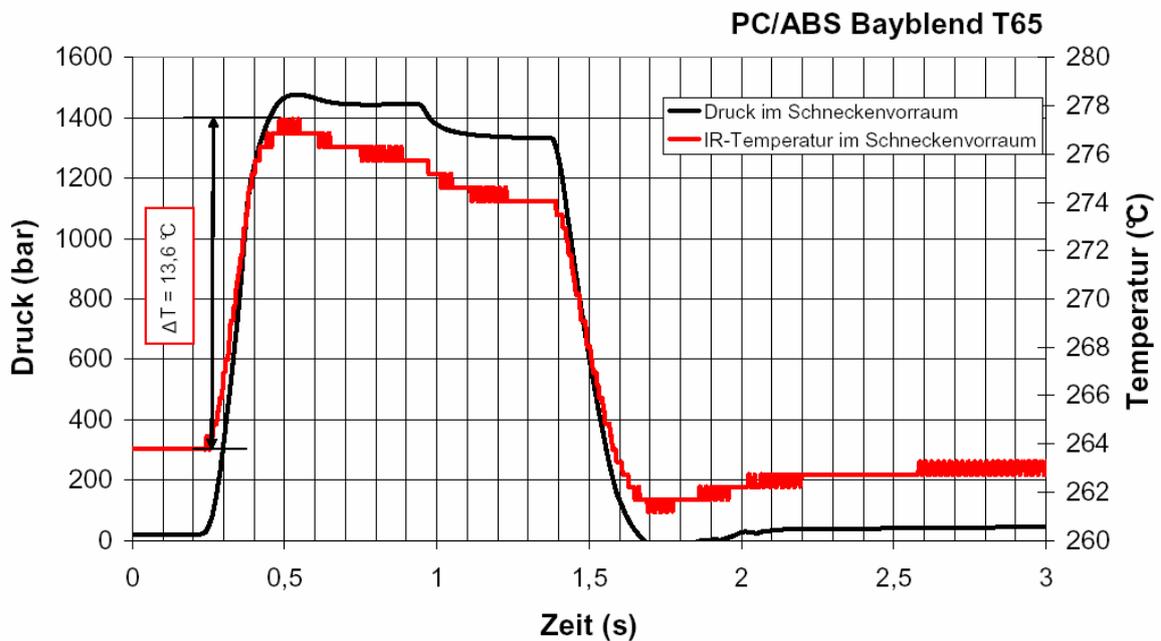


Abb. 44: Darstellung des gemessenen Druck und Temperaturanstiegs für PC/ABS Bayblend T65; Vorkompressionsdruck 1500 bar, Kompressionsgeschwindigkeit  $45 \text{ cm}^3/\text{s}$ ,  $T_M 260 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_W 80 \text{ }^\circ\text{C}$

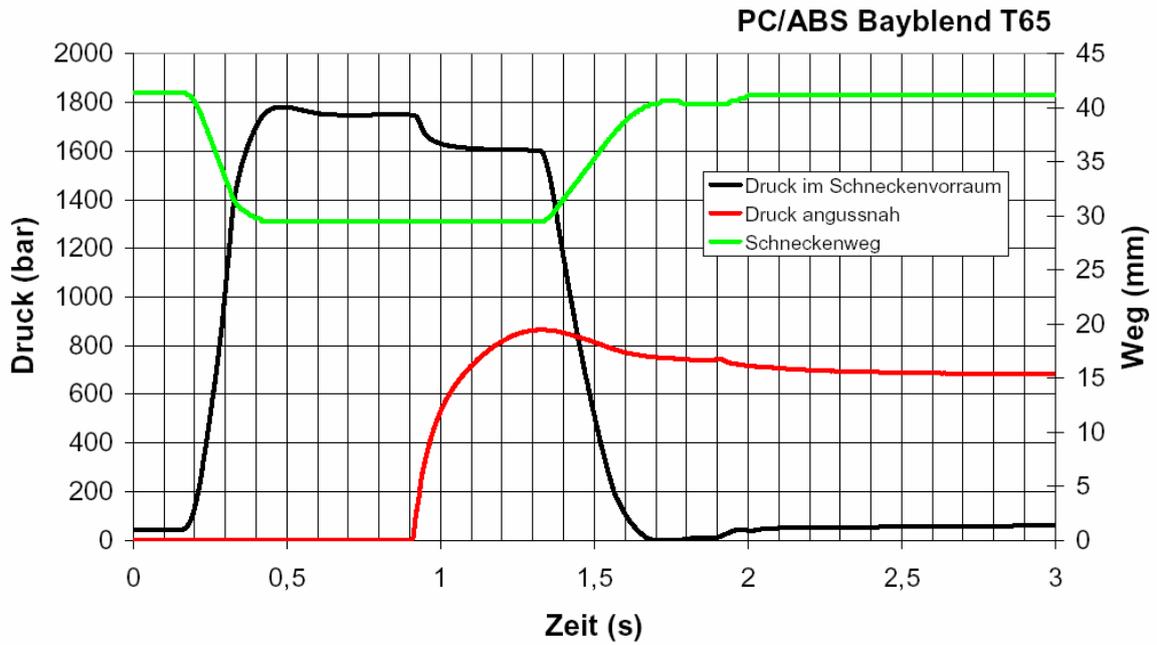


Abb. 45: Darstellung der gemessenen Drücke und des Schneckenwegs für PC/ABS Bayblend T65; Vorkompressionsdruck 1800 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 150 cm<sup>3</sup>/s, T<sub>M</sub> 260 °C, T<sub>W</sub> 80 °C

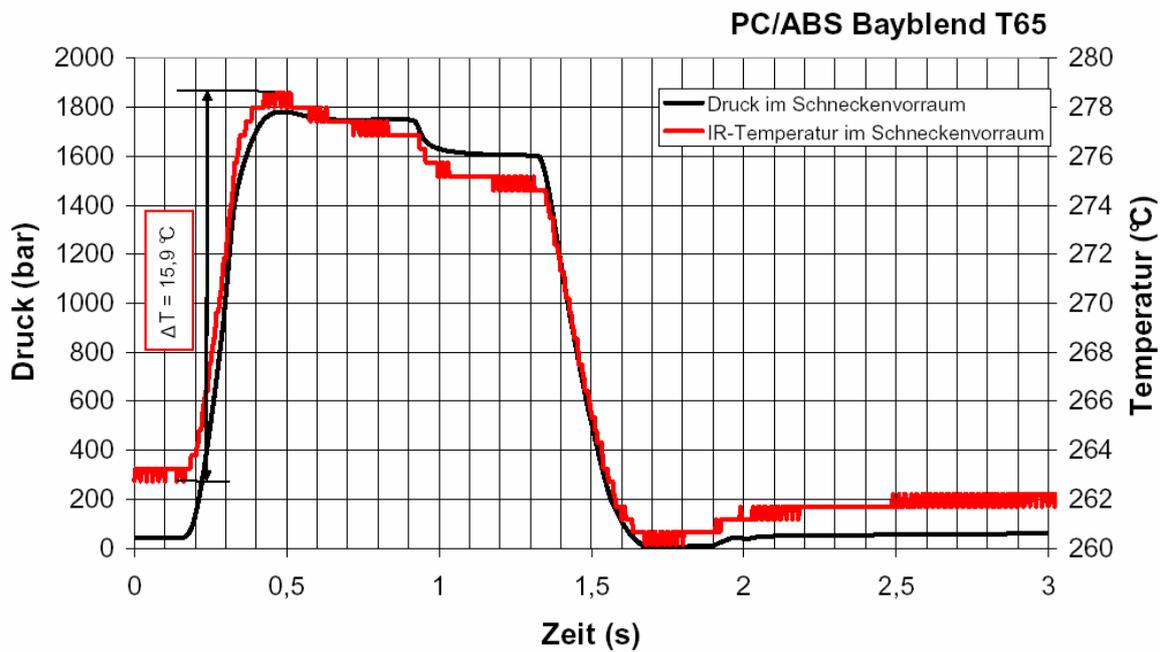


Abb. 46: Darstellung des gemessenen Druck und Temperaturanstiegs für PC/ABS Bayblend T65; Vorkompressionsdruck 1800 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 45 cm<sup>3</sup>/s, T<sub>M</sub> 260 °C, T<sub>W</sub> 80 °C

#### 4.5.4.2 Variation der Kompressionsgeschwindigkeit

Die Abbildung 47 zeigt, dass die Kompressionsgeschwindigkeiten (variiert zwischen 25 cm<sup>3</sup>/s und 150 cm<sup>3</sup>/s) bei sonst konstant gehaltenen Einstellparametern kaum Einfluss auf die Druckverläufe und die Formfüllung hat. Die Unterschiede der Drücke  $P_1$  betragen nur 19 bar (25 cm<sup>3</sup>/s und 150 cm<sup>3</sup>/s) und können daher als nicht signifikant bezeichnet werden. In Abb. 48 werden die unterschiedlichen Temperaturerhöhungen aufgrund der Kompressionserwärmung dargestellt, welche ebenfalls vernachlässigbar sind. Es ist somit bestätigt, dass die Kompressionsgeschwindigkeit, unabhängig vom verwendeten Material, keinen Einfluss auf den Druckverlauf und somit auf die Teilequalität hat. Diese Aussage hat natürlich nur Gültigkeit für die in dieser Arbeit eingesetzten Polymere, welche alle amorph sind. Ob ein Einfluss der Kompressionsgeschwindigkeit auf den Füllvorgang bei teilkristallinen Kunststoffen gegeben ist, muss in einer zusätzlichen Studie untersucht werden.

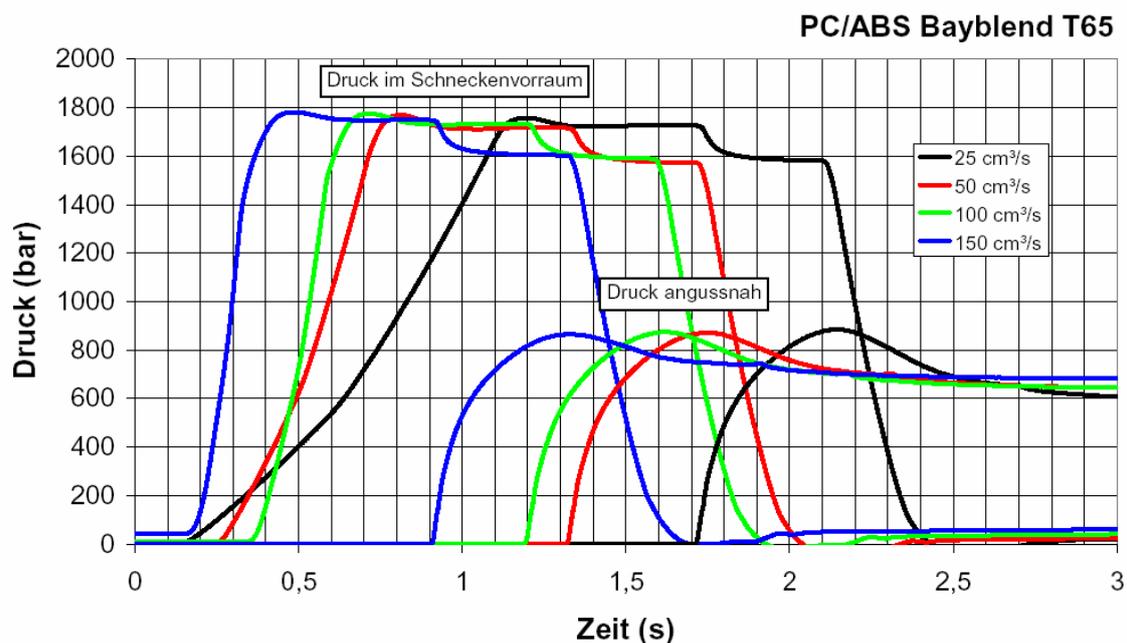


Abb. 47: Vergleich der gemessenen Drücke für PC/ABS Bayblend T65; Kompressionsdruck 1800 bar, Kompressionsgeschwindigkeiten (25 cm<sup>3</sup>/s, 50 cm<sup>3</sup>/s, 100 cm<sup>3</sup>/s und 150 cm<sup>3</sup>/s)

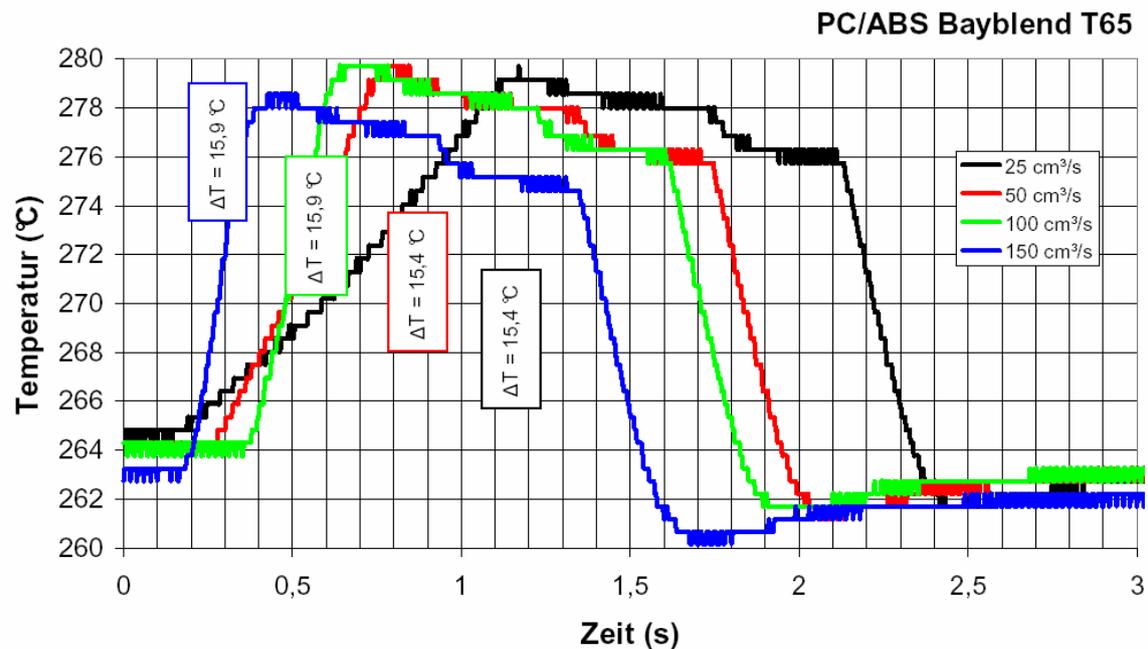


Abb. 48: Vergleich der gemessenen Temperaturen für PC/ABS Bayblend T65; Kompressionsdruck 1800 bar, Kompressionsgeschwindigkeiten ( $25 \text{ cm}^3/\text{s}$ ,  $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ ,  $100 \text{ cm}^3/\text{s}$  und  $150 \text{ cm}^3/\text{s}$ )

#### 4.5.4.3 Variation der Nadelöffnungszeit

In Abb. 49 ist der Einfluss der Nadelöffnungszeit dargestellt, welche diesmal nur geringe Auswirkungen hat. Die Öffnungszeit wurde zwischen 0,5 s und 2,5 s variiert und der Unterschied des Druckanstiegs des angussnahen Drucksensors betrug nur 9 bar. Daraus ist erkennbar, dass der Anguss bereits nach 0,5 s eingefroren ist und eine längere Umschalt- bzw. Nadelöffnungszeit keinen Einfluss auf die Formfüllung besitzt und nur zu längeren Zykluszeiten führt.

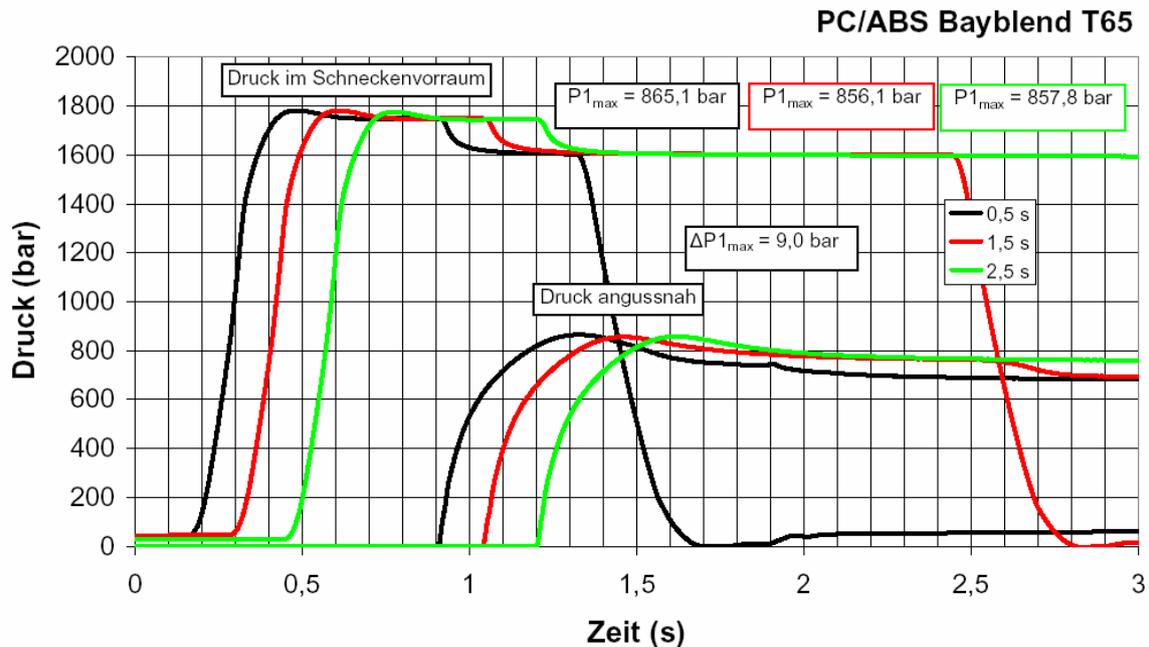


Abb. 49: Vergleich der gemessenen Drücke für PC/ABS Bayblend T65; Kompressionsdruck 1800 bar, Nadelöffnungszeiten (0,50 s, 1,50 s und 2,50 s)

#### 4.5.4.4 Variation der Werkzeug- und Masstemperatur

Einen großen Einfluss haben hingegen Werkzeugtemperatur (Abb. 50 und 51) und vor allem Schmelztemperatur (Abb. 52 und 53) auf Fließfront und Formteilmasse (Tab. 18). Wie die Abbildungen zeigen, kann, durch eine geeignete Werkzeug- und Masstemperaturwahl, der Druck angussnah zwischen 31 bar und 105 bar verändert werden. Dies ermöglicht die Steuerung des Gewichts (Formteilqualität) sowie eine schonende Verarbeitung des Polymers, welches ohnehin sehr empfindlich auf thermische Belastung reagiert.

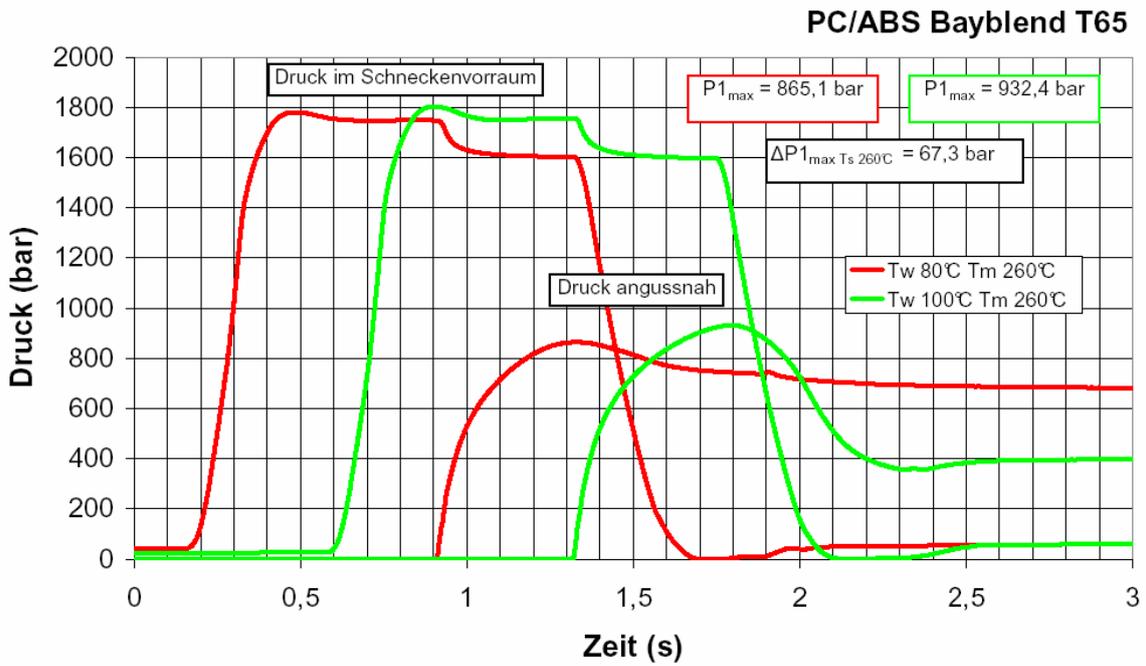


Abb. 50: Darstellung der gemessenen Drücke für PC/ABS Bayblend T65; Kompressionsdruck 1800 bar, Werkzeugtemperaturen  $T_w$  80 °C bzw. 100 °C, Massetemperatur  $T_M$  260 °C

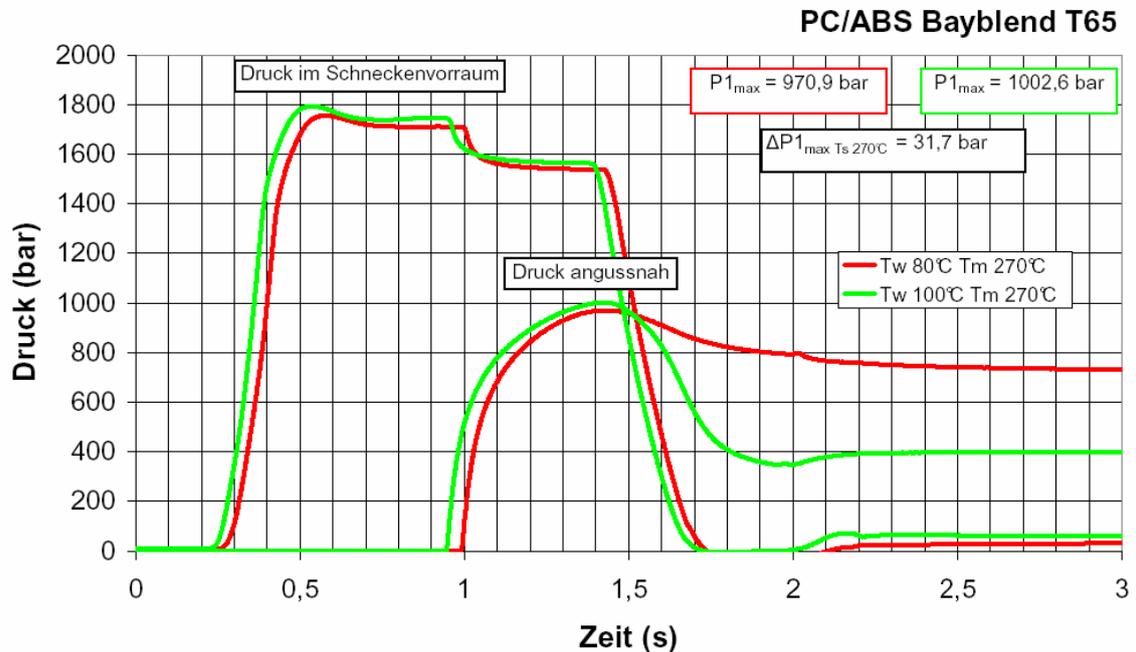


Abb. 51: Darstellung der gemessenen Drücke für PC/ABS Bayblend T65; Kompressionsdruck 1800 bar, Werkzeugtemperaturen  $T_w$  80 °C bzw. 100 °C, Massetemperatur  $T_M$  270 °C

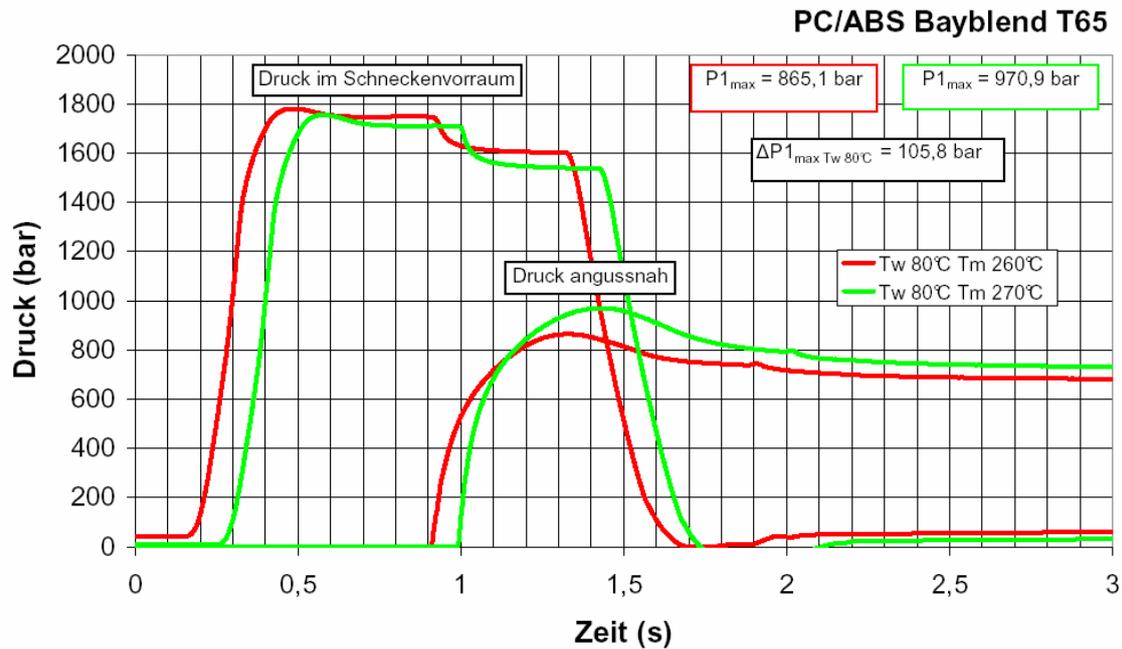


Abb. 52: Darstellung der gemessenen Drücke für PC/ABS Bayblend T65; Kompressionsdruck 1800 bar, Werkzeugtemperaturen  $T_w 80^\circ\text{C}$ , Massetemperatur  $T_M 260^\circ\text{C}$  bzw.  $270^\circ\text{C}$

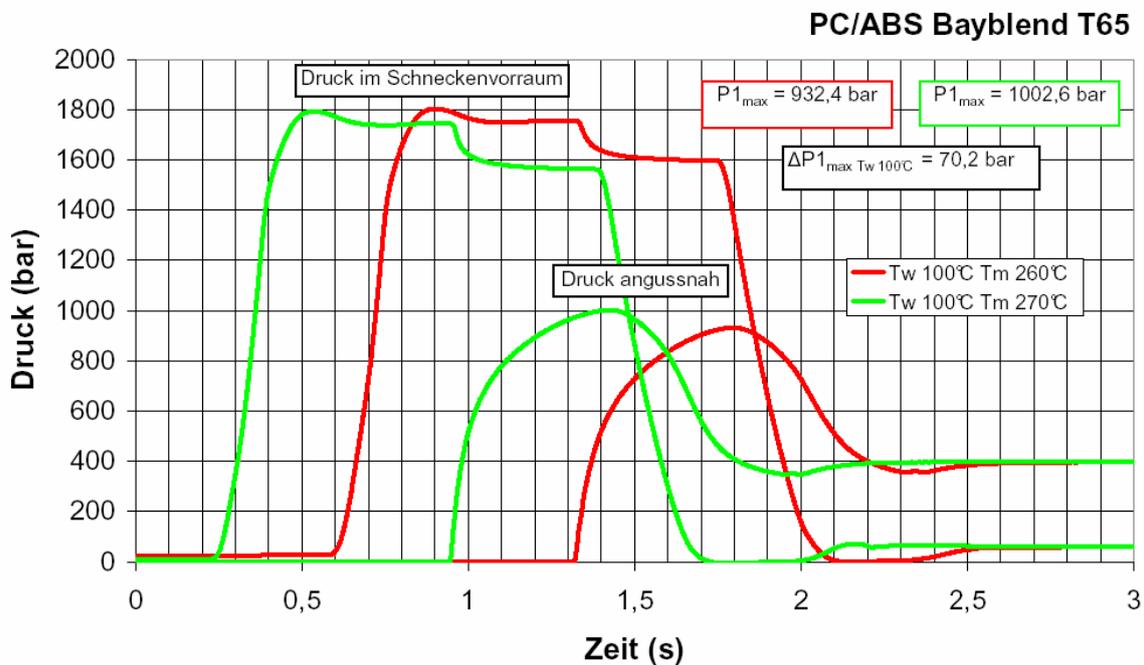


Abb. 53: Darstellung der gemessenen Drücke für PC/ABS Bayblend T65; Kompressionsdruck 1800 bar, Werkzeugtemperaturen  $T_w 100^\circ\text{C}$ , Massetemperatur  $T_M 260^\circ\text{C}$  bzw.  $270^\circ\text{C}$

In Tabelle 19, 20 und 21 sind nochmals zusammenfassend die wichtigsten ermittelten Daten bei unterschiedlichen Einstellparametern aufgelistet. Es kann gezeigt werden, dass bei zunehmendem Vorkompressionsdruck  $p_k$  die Formteilmasse und die Fließlänge steigen, die Kompressionsgeschwindigkeit kaum Einfluss hat und die Temperatur maßgeblich für die Formteilmasse ist.

*Tabelle 19: Ergebnisse für PC/ABS bei unterschiedlichen Einstellparametern*

Vorkompressionsdruck (bar)	Kompressionsgeschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	T <sub>M</sub> (°C) u. T <sub>w</sub> (°C)	Masse (g)	Fließweglänge (mm)
1200	150	260 u. 80	0,703	22,00
1500	150	260 u. 80	1,030	28,00
1800	150	260 u. 80	1,287	34,90
1800	50	260 u. 80	1,304	35,00
1800	100	260 u. 80	1,306	35,80
1800	150	260 u. 100	1,431	38,60

*Tabelle 20: Ergebnisse für PC/ABS bei unterschiedlichen Einstellparametern*

Vorkompressionsdruck (bar)	Kompressionsgeschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	T <sub>M</sub> (°C) u. T <sub>w</sub> (°C)	Masse (g)	Fließweglänge (mm)
1800	50	260 u. 80	1,304	35,00
1800	100	260 u. 80	1,306	35,80
1800	150	260 u. 80	1,287	34,90

*Tabelle 21: Ergebnisse für PC/ABS bei unterschiedlichen Einstellparametern*

Vorkompressionsdruck (bar)	Kompressionsgeschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	T <sub>M</sub> (°C) u. T <sub>w</sub> (°C)	Masse (g)	Fließweglänge (mm)
1800	150	270 u. 80	1,566	42,50
1800	150	270 u. 100	1,665	45,20

#### 4.5.5 Versuchsergebnisse von PC Makrolon 2405

Wie bei den zuvor behandelten Materialien wurde auch für Polycarbonat PC Makrolon 2405 eine Reihe verschiedener Einstellungen getestet. Trotz Variation des Vorkompressionsdrucks, der Kompressionsgeschwindigkeit und der Werkzeug- und Masstemperatur war es nicht möglich, den Formteil zu füllen. Ein Grund ist sicher die hohe Viskosität, welche schon bei PC/ABS Bayblend T65 verhinderte, brauchbare Spritzlinge zu formen.

Die Füllstudie für Polycarbonat PC Makrolon 2405 wurde für acht verschiedene Vorkompressionsdrücke durchgeführt (1200 bar, 1300 bar, 1400 bar, 1500 bar, 1600 bar, 1700 bar, 1900 bar und 2000 bar), wobei die Masstemperatur  $T_M$  300 °C und die Werkzeugtemperatur  $T_w$  80 °C betrug. Um diese hohen Werkzeugtemperaturen realisieren zu können, wurde ein Öltemperiergerät verwendet. Das Dosiervolumen  $V$  betrug 80 cm<sup>3</sup>, die Umschaltzeit  $t_{Um}$  0,5 s und die Kompressionsgeschwindigkeit 150 cm<sup>3</sup>/s.

Die Abbildung 54 zeigt, dass der Formteil nicht gefüllt werden konnte, obwohl durch die erhöhten Temperaturen des Werkzeugs und vor allem der Schmelze deutlich höhere Massen und Fließlängen erzielt werden konnten. Da schon am Beispiel PC/ABS Bayblend T65 die Kurven- und Temperaturverläufe bei nicht gefüllten Teilen gezeigt wurden, werden die Ergebnisse der Messung von PC nicht noch einmal abgebildet.

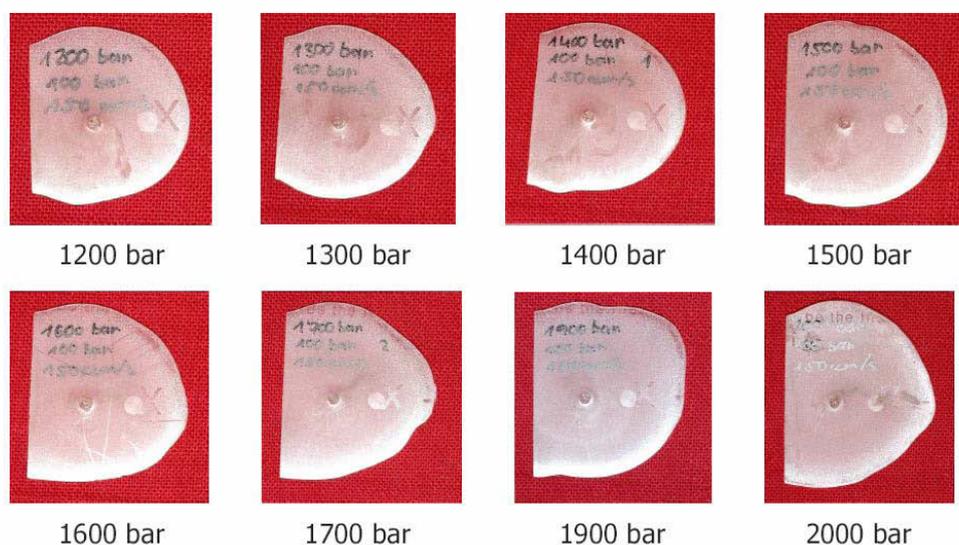


Abb. 54: Füllstudie für Polycarbonat PC Makrolon 2405

#### 4.6 Batteriegehäusewerkzeug und Probekörper

Zusätzlich zum Modellbauteil „Scheckkarte“ wurde das Praxisbauteil „Batteriegehäuse“ untersucht. Das Werkzeug, welches die Batteriegehäuse herstellt, ist ein Vier-Kavitäten Werkzeug (Abb. 55). Angespritzt werden die Formteile über vier Tunnelangüsse mit Unterverteiler und einem Heißkanalsystem mit Nadelverschlussdüse. Drucksensoren im Schneckenorraum und im Werkzeug zeichnen die Druckverläufe auf und ermöglichen eine genaue Beurteilung des Spritzzyklus. Die Abmessungen des Batteriegehäuses betragen 52 mm x 38 mm x 0,17 mm (Abb. 56).

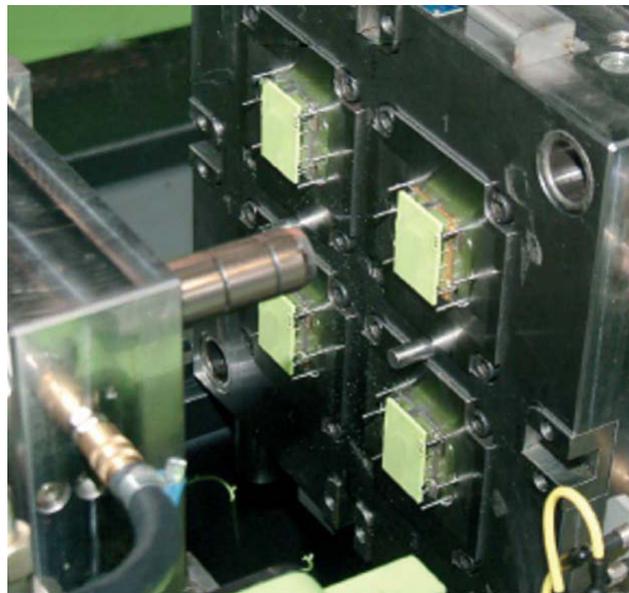


Abb. 55: Batteriegehäusewerkzeug mit vier Kavitäten

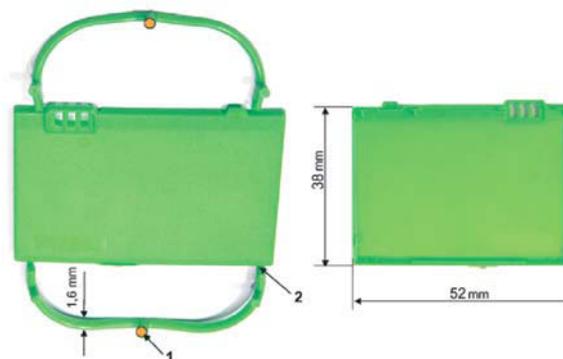


Abb. 56: Batteriegehäuseformteil mit Abmessungen, Verteilersystem und Anspritzpunkt (1)

#### 4.7 Materialien für die Versuche mit dem Batteriegehäuse

In Tabelle 22 sind die untersuchten Polymertypen des Batteriegehäuses zusammengestellt. Die Tabelle umfasst den Materialtyp, die Melt Flow Rate (MFR) nach ISO 1133, den Verarbeitungsbereich, den Restfeuchtegehalt F und den Handelsnamen [10, 23].

Tabelle 22: Zusammenstellung der verwendeten Polymere

Materialtyp	MFR (g/10 min)	Verarbeitungsbereich (°C)	Restfeuchtegehalt F (%)	Handelsname/ Hersteller
PP	30 (230°C/2,16kg)	210 – 250	-	HG 313 MO Borealis
PS	8 (200°C/5,0 kg)	180 – 280	-	PS 495 F Bayer

##### 4.7.1 Messpläne für Polypropylen PP HG 313 MO

Die Messpläne für die Batteriegehäuseversuche mit Polypropylen sind in den Tabellen 23 und 24 dargestellt. Die Verdichtungszeit betrug wie bei den Messungen der Scheckkarte 0,5 s und das Dosiervolumen wurde auf 80 cm<sup>3</sup> eingestellt.

Tabelle 23: Messplan des Batteriegehäuses für Polypropylen PP HG 313 MO

Masstemperatur (°C)	Werkzeugtemperatur (°C)	Vorkompressionsdruck (bar)	Kompressionsgeschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	Umschaltzeit (s)
230	50	550	60	0,5
		750		
		950		
		1000		
		1100		

Tabelle 24: Messplan des Batteriegehäuses für Polypropylen PP HG 313 MO

Masse- temperatur (°C)	Werkzeug- temperatur (°C)	Vorkompressions- druck (bar)	Kompressions- geschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	Umschalt- zeit (s)
230	50	950	30	0,5
			60	
			120	

## 4.7.2 Versuchsergebnisse von Polypropylen PP HG 313 MO

### 4.7.2.1 Füllstudie

Die Füllstudie für Polypropylen PP HG 313 MO wurde für fünf verschiedene Vorkompressionsdrücke durchgeführt (550 bar, 750 bar, 950 bar, 1000 bar und 1100 bar), wobei die Massetemperatur  $T_M$  230 °C und die Werkzeugtemperatur  $T_w$  50 °C betrug. In Abbildung 57 ist deutlich erkennbar, dass alle vier Formteile erst bei 1100 bar vollkommen gefüllt sind. Bereits bei 950 bar ist die Kavität eins gefüllt und bei 1000 bar sind die Formen eins und drei ausgefüllt. Gründe für die ungleichmäßige Füllung sind, dass jede Heißkanaldüse separat temperaturgeregelt wird und darum unregelmäßige Temperaturen und dem zufolge nicht einheitliche Viskositäten vorherrschen. Aus diesen Gründen wird der optimale Vorkompressionsdruck auf 1100 bar gesetzt.

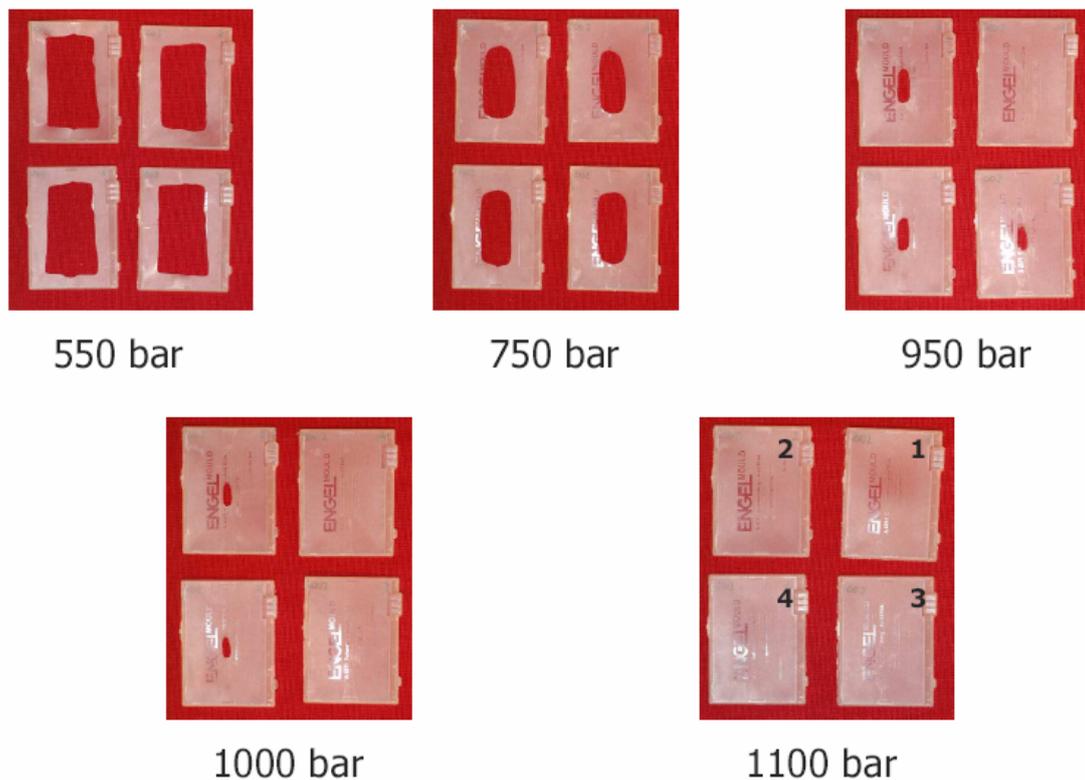


Abb. 57: Füllstudie des Batteriegehäuses aus Polypropylen PP HG 313 MO

In Abb. 58 bis 62 sind im Schneckenorraum gemessene Druckprofile für den Werkstoff Polystyrol PS 495F dargestellt. Die Messungen wurden mit einer einheitlichen Massetemperatur  $T_M$  von 230 °C, einer Werkzeugtemperatur  $T_w$  von 50 °C, einer Umschaltzeit  $t_{Um}$  von 0,5 s und einem Dosiervolumen von 80 cm<sup>3</sup> durchgeführt.

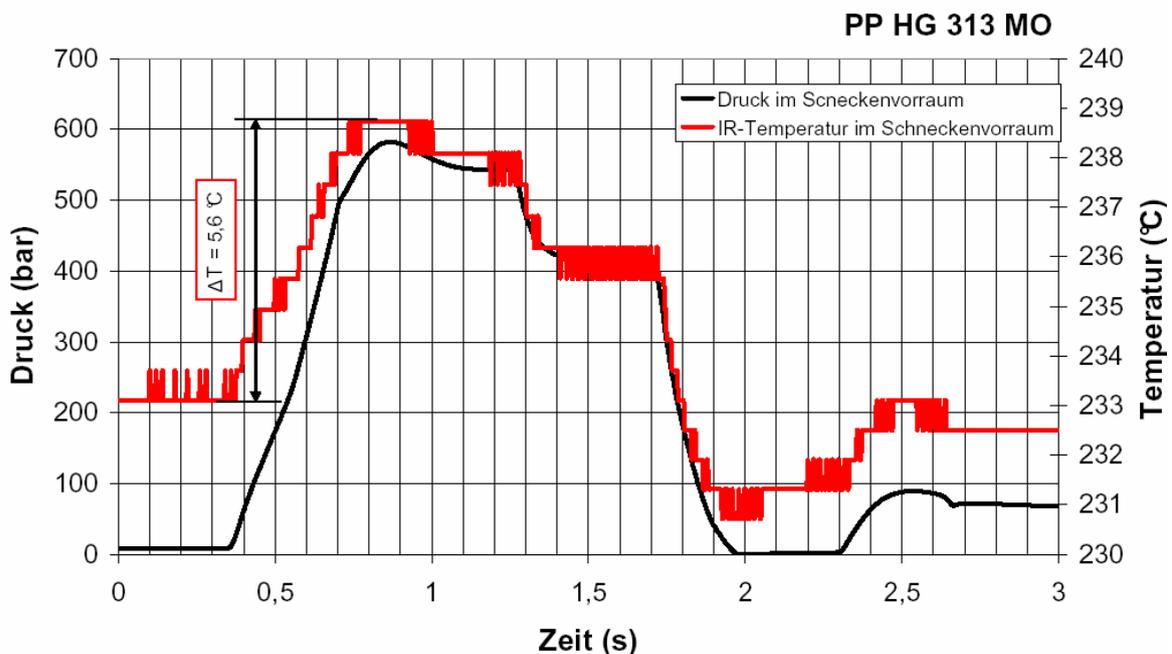
Die Abbildung 58 zeigt den Druckverlauf im Schneckenorraum, sowie den Temperaturanstieg, welcher sich durch den Vorkompressionsdruck (550 bar) und die gewählte Kompressionsgeschwindigkeit von 60 cm<sup>3</sup>/s ergibt. Die Druckspitze  $p_{max}$  im Schneckenorraum beträgt 582 bar und die Druckaufnehmer in Kavität eins und vier detektierten keinen Druckanstieg.

Die Abbildung 59 zeigt den Druckverlauf im Schneckenorraum und die Druckkurven der beiden Druckaufnehmer, welche sich durch einen Vorkompressionsdruck von 750 bar ergibt. Die Druckspitze  $p_{max}$  im Schneckenorraum beträgt 790 bar und der Druckaufnehmer in Kavität eins detektierte einen Druckanstieg von 33 bar und in Kavität vier von 28 bar. Diese Werte wirken sich natürlich auf das Formteilgewicht aus und die Abbildung 63 spiegelt diese Ergebnisse ebenfalls wider.

Die Abbildung 60 zeigt den Druckverlauf im Schneckenorraum und die Druckkurven der beiden Druckaufnehmer in den Kavitäten eins und vier, welche sich durch den Vorkompressionsdruck von 950 bar ergeben. Die Druckspitze  $p_{\max}$  im Schneckenorraum beträgt 1006 bar und der Druckaufnehmer in Kavität eins detektierte einen Druckanstieg von 96 bar und in Kavität vier von 81 bar.

Die Abbildung 61 zeigt den Druckverlauf im Schneckenorraum und die Druckkurven in den Kavitäten eins und vier, sowie den Temperaturanstieg, welcher sich durch den Vorkompressionsdruck (1000 bar) ergibt. Die Druckspitze  $p_{\max}$  im Schneckenorraum beträgt 1052 bar und der Druckaufnehmer in Kavität eins detektierte einen Druckanstieg von 107 bar und in Kavität vier von 89 bar.

Die Abbildung 62 zeigt den Druckverlauf im Schneckenorraum und die Druckkurven der Druckaufnehmer in den Kavitäten eins und vier, sowie den Temperaturanstieg, welcher sich durch den Vorkompressionsdruck 1100 bar ergibt. Die Druckspitze  $p_{\max}$  im Schneckenorraum beträgt 1122 bar und der Druckaufnehmer in Kavität eins detektierte einen Druckanstieg von 137 bar und in Kavität vier von 126 bar. Erneut ist ein Anstieg der Temperatur mit Erhöhung des Vorkompressionsdrucks feststellbar.



**Abb. 58:** Darstellung des gemessenen Druck und Temperaturanstiegs für Polypropylen PP HG 313 MO; Vorkompressionsdruck 550 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 60 cm<sup>3</sup>/s

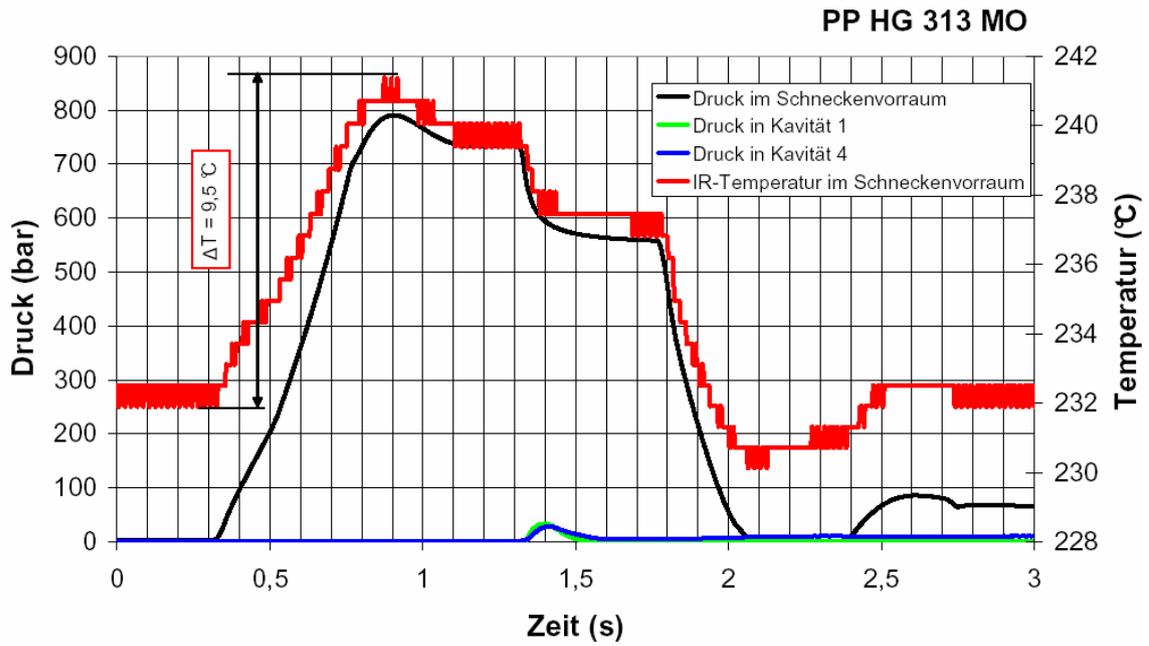


Abb. 59: Darstellung des gemessenen Druck und Temperaturanstiegs für Polypropylen PP HG 313 MO; Vorkompressionsdruck 750 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 60 cm<sup>3</sup>/s

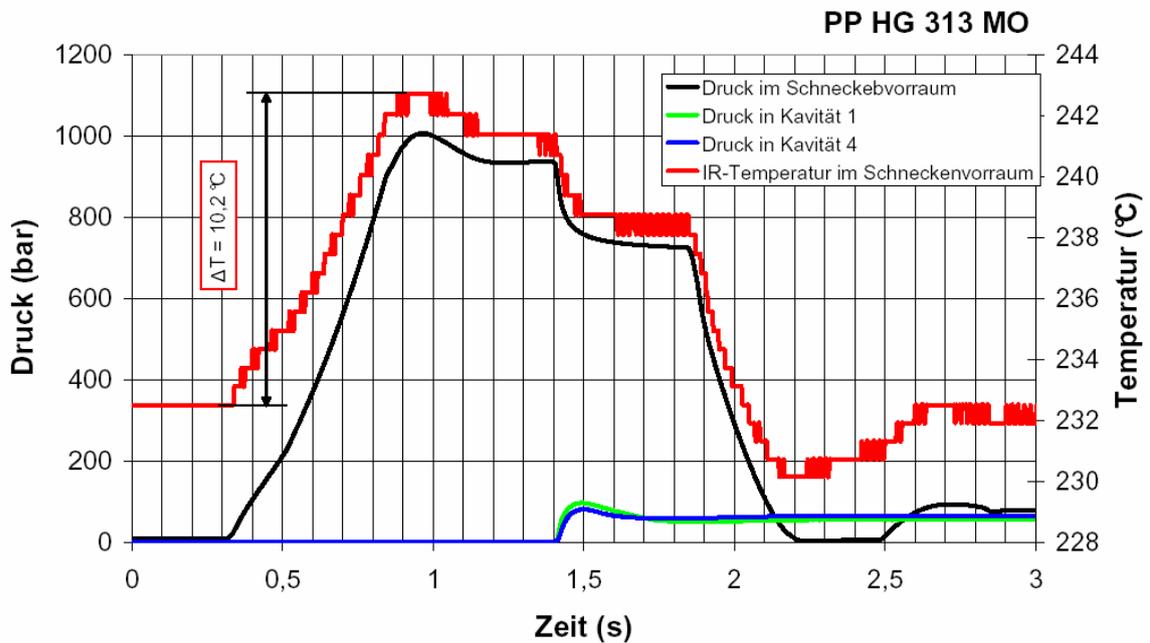


Abb. 60: Darstellung des gemessenen Druck und Temperaturanstiegs für Polypropylen PP HG 313 MO; Vorkompressionsdruck 950 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 60 cm<sup>3</sup>/s

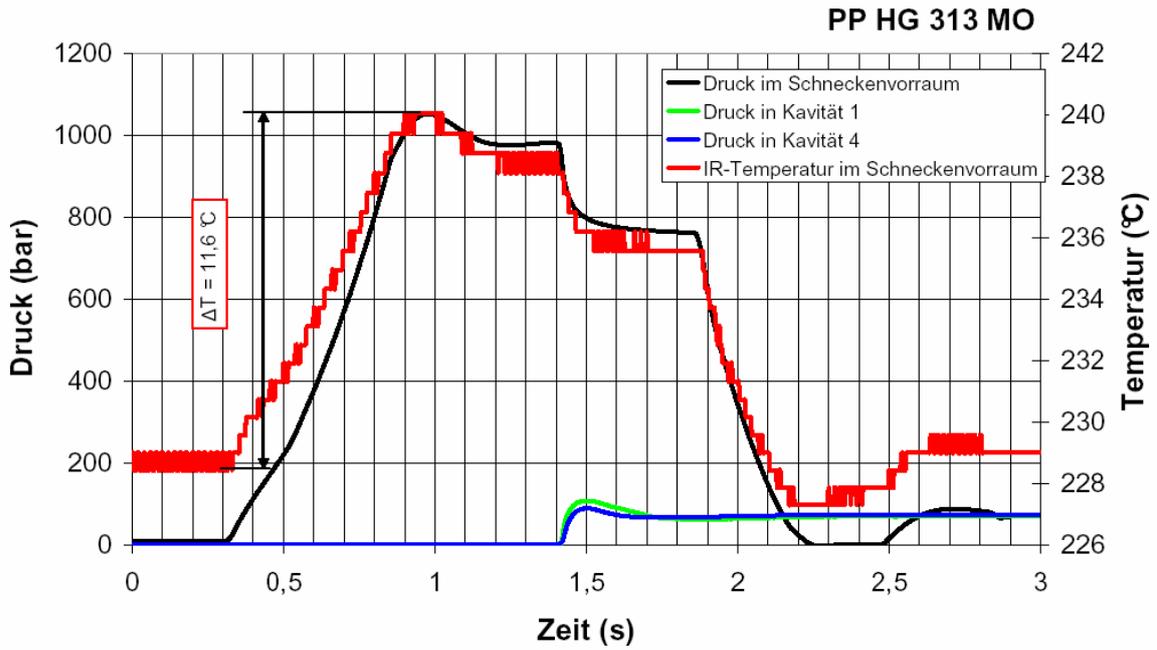


Abb. 61: Darstellung des gemessenen Druck und Temperaturanstiegs für Polypropylen PP HG 313 MO; Vorkompressionsdruck 1000 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 60 cm<sup>3</sup>/s

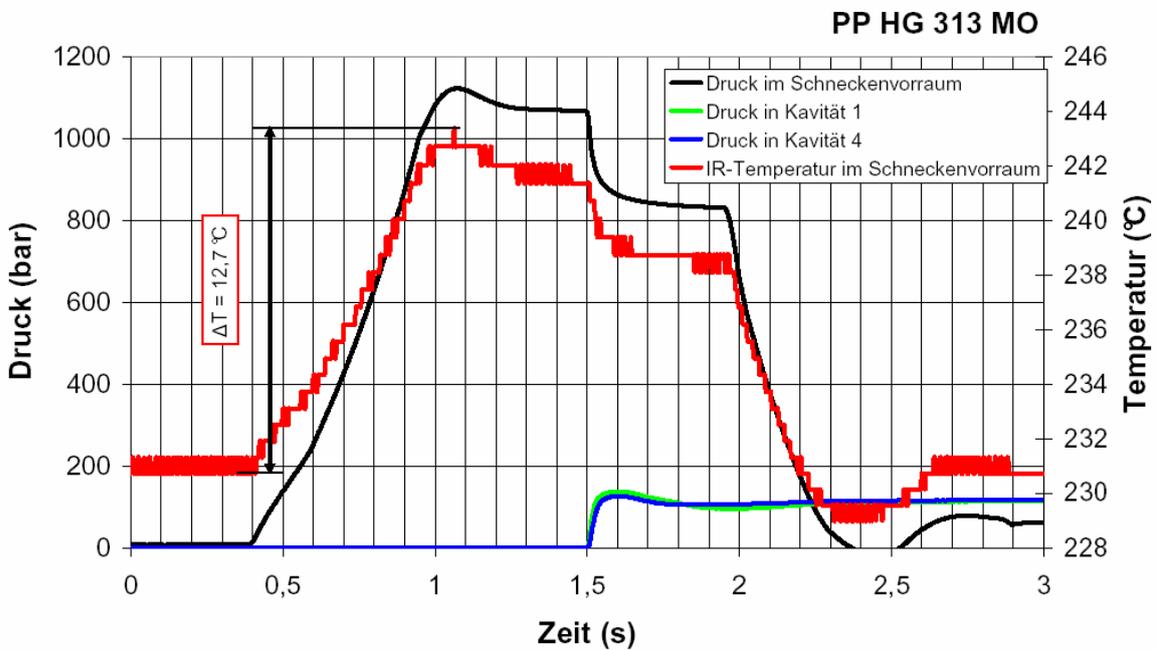


Abb. 62: Darstellung des gemessenen Druck und Temperaturanstiegs für Polypropylen PP HG 313 MO; Vorkompressionsdruck 1100 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 60 cm<sup>3</sup>/s

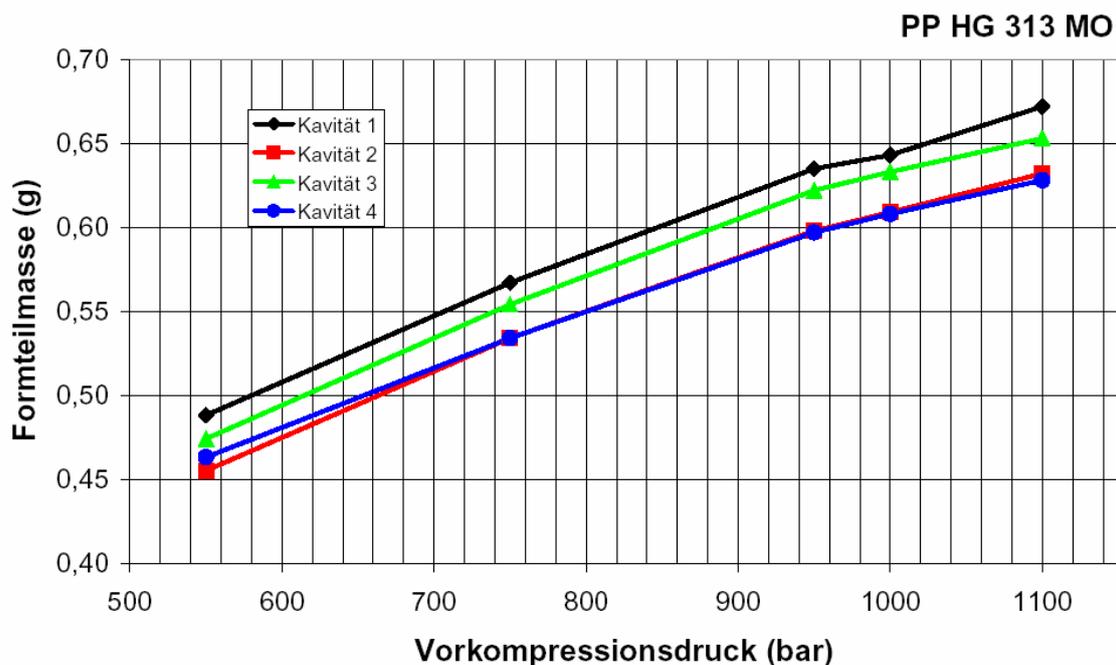


Abb. 63: Mittelwert der Formteilmassen von Polypropylen PP HG 313 MO; Kompressionsgeschwindigkeit  $60 \text{ cm}^3/\text{s}$

#### 4.7.2.2 Variation der Kompressionsgeschwindigkeit

Zusätzlich zu den Untersuchungen mit unterschiedlichen Vorkompressionsdrücken wurde auch der Einfluss der Kompressionsgeschwindigkeit getestet. In Abb. 64 sind Temperaturverläufe für den eingestellten Vorkompressionsdruck von 950 bar dargestellt. Die Messungen wurden mit einer einheitlichen Massetemperatur  $T_M$  von  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ , einer Werkzeugtemperatur  $T_w$  von  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , einer Umschaltzeit  $t_{Um}$  von  $0,5 \text{ s}$  und einem Dosiervolumen von  $80 \text{ cm}^3$  durchgeführt.

Die Abbildung 64 zeigt, dass die Kompressionsgeschwindigkeit bei sonst konstant gehaltenen Einstellparametern kaum Einfluss auf die Druckverläufe und die Formfüllung hat. Auffallend ist, dass die besten Ergebnisse mit  $60 \text{ cm}^3/\text{s}$  Kompressionsgeschwindigkeit erzielt wurden. Bei einer weiteren Erhöhung der Geschwindigkeit fiel der Druck  $p_{max}$  und jener der Kavitäten um bis zu 25 bar ab. Es wurde auch der Temperaturanstieg untersucht. Da dieser tendenziell stieg, aber relativ gering ausfiel, wird er in dieser Arbeit nicht weiter behandelt.

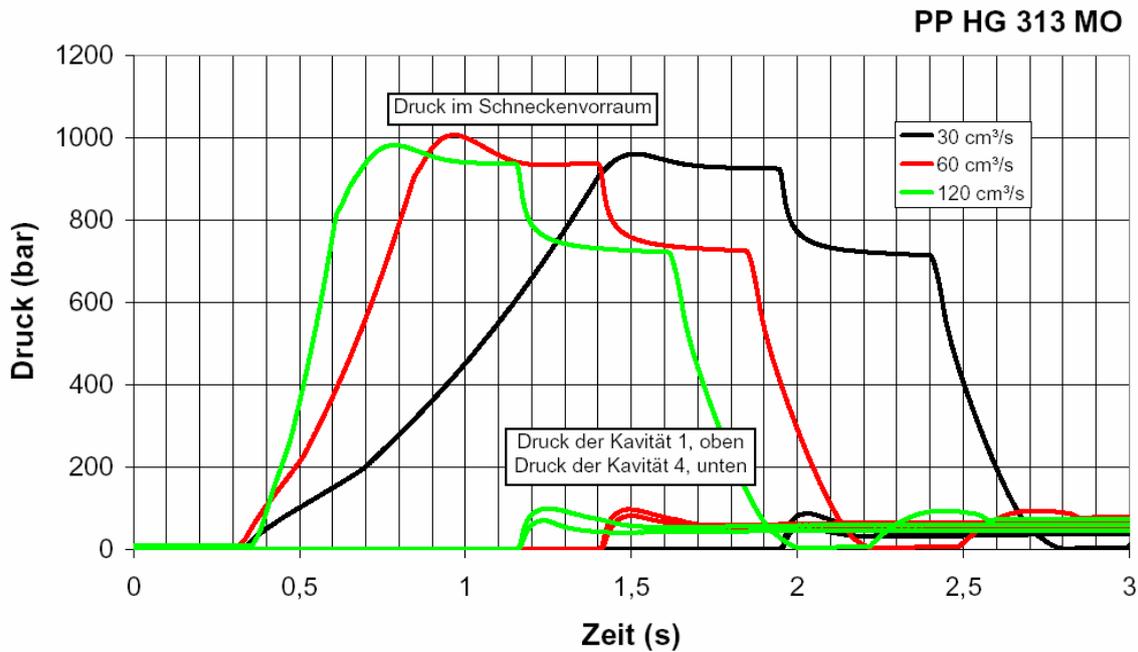


Abb. 64: Vergleich der gemessenen Drücke für Polypropylen PP HG 313 MO; Kompressionsgeschwindigkeiten von 30 cm<sup>3</sup>/s, 60 cm<sup>3</sup>/s und 120 cm<sup>3</sup>/s

In Tabelle 25 sind nochmals zusammenfassend die Temperaturerhöhungen aufgrund der unterschiedlichen Vorkompressionsdrücke aufgelistet. Es kann damit eindeutig gezeigt werden, dass der Druck einen starken Einfluss auf die Erwärmung der Polymerschmelze hat. Die Temperatur nimmt kontinuierlich bei Steigerung des Vorkompressionsdrucks zu und wenn sie mit 100 bar normiert wird, beträgt die Temperaturerhöhung im Mittel 1,1 °C, unabhängig vom gewählten Vorkompressionsdruck  $p_k$ , was mit den berechneten Werten recht gut übereinstimmt.

Tabelle 25: Temperaturerhöhung aufgrund des Vorkompressionsdrucks für Polypropylen PP HG 313 MO

Vorkompressionsdruck (bar)	$\Delta T_{\text{gem}}$ (°C)	$\Delta T_{\text{gem}}/100$ bar (°C/bar)	$\Delta T_{\text{ber}}/100$ bar (°C/bar)
550	5,6	1,0	1,1
750	9,5	1,3	1,0
950	10,2	1,1	0,9
1000	11,6	1,2	0,9
1100	12,7	1,2	0,9

### 4.7.3 Messplan für Polystyrol PS 495F

Mit Polystyrol wurde zusätzlich zum Modellbauteil „Scheckkarte“ das Praxisbauteil „Batteriegehäuse“ gespritzt. Die Untersuchungen wurden wieder am Institut für Kunststoffverarbeitung durchgeführt und der Messplan für den Batteriegehäuseversuch ist in Tabelle 26 dargestellt. Die Verdichtungszeit betrug wie bei den Messungen der Scheckkarte 0,5 s und das Dosiervolumen wurde auf 80 cm<sup>3</sup> eingestellt.

Tabelle 26: Messplan des Batteriegehäuse für Polystyrol PS 495F

Masse- temperatur (°C)	Werkzeug- temperatur (°C)	Vorkompressions- druck (bar)	Kompressions- geschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	Umschalt- zeit (s)
250	60	1500	60	0,5
		1600		
		1700		
		1800		

### 4.7.4 Versuchsergebnisse von Polystyrol PS 495F

Die Füllstudie für Polystyrol PS 495F wurde für vier verschiedene Vorkompressionsdrücke durchgeführt (1500 bar, 1600 bar, 1700 bar und 1800 bar), wobei die Massetemperatur  $T_M$  250 °C und die Werkzeugtemperatur  $T_W$  60 °C betrug. Die Kompressionsgeschwindigkeit betrug einheitlich 60 cm<sup>3</sup>/s. In Abb. 65 ist deutlich erkennbar, dass alle vier Formteile erst bei 1800 bar vollkommen gefüllt sind. Bereits bei 1600 bar sind die Kavitäten eins und drei gefüllt und bei 1700 bar ist nur mehr das Formteil der Kavität zwei nicht einwandfrei gefüllt. Grund für die ungleichmäßige Füllung ist neuerlich die Temperaturregelung der Heißkanaldüse und die dadurch erreichten unregelmäßigen Schmelzetemperaturen. Da deshalb keine einheitlichen Viskositäten herrschen, ist eine gleichmäßige Füllung der Bauteile unmöglich. Weiters können auch Fertigungsungenauigkeiten im Angussystem und im Anschnitt nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Auf Grund dieser Erkenntnisse wird der optimale Vorkompressionsdruck auf 1800 bar gesetzt.

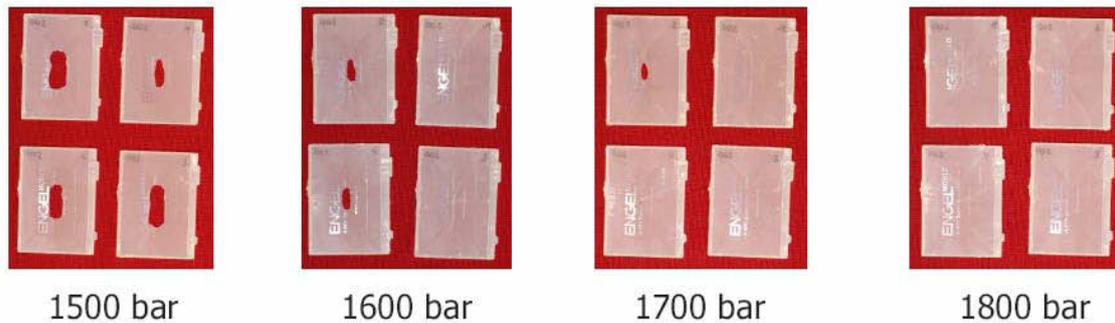


Abb. 65: Füllstudie des Batteriegehäuse aus Polystyrol PS 495F

In Abb. 66 bis 69 sind zeitliche Druckverläufe im Schneckenorraum für PS 495F dargestellt. Die Abbildung 66 zeigt den Druckverlauf im Schneckenorraum und die gemessenen Druckkurven der beiden Druckaufnehmer in den Kavitäten eins und vier, sowie den Temperaturanstieg, welcher sich durch den Vorkompressionsdruck (1500 bar) und die gewählte Kompressionsgeschwindigkeit von  $60 \text{ cm}^3/\text{s}$  ergibt. Die Druckspitze  $p_{\text{max}}$  im Schneckenorraum beträgt 1534 bar und der Druckaufnehmer in Kavität eins detektierte einen Druckanstieg von 106 bar und in Kavität vier von 79 bar.

Die Abbildung 67 zeigt den Druckverlauf im Schneckenorraum und die gemessenen Druckkurven in den Kavitäten eins und vier, welche sich durch einen Vorkompressionsdruck von 1600 bar und eine gewählte Kompressionsgeschwindigkeit von  $60 \text{ cm}^3/\text{s}$  ergeben. Die Druckspitze  $p_{\text{max}}$  im Schneckenorraum beträgt 1650 bar und der Druckaufnehmer in Kavität eins detektierte einen Druckanstieg von 127 bar und in Kavität vier von 103 bar. Wie schon bei der Scheckkarte kommt es auch bei diesen Versuchen zu einem deutlichen Überschwingen des Drucks um 50 bar, was besonders bei dieser Einstellung auffällt.

Die Abbildung 68 zeigt den Druckverlauf im Schneckenorraum und die Druckkurven zweier Druckaufnehmer in den Kavitäten eins und vier, welche sich durch den Vorkompressionsdruck 1700 bar ergeben. Die Druckspitze  $p_{\text{max}}$  im Schneckenorraum beträgt 1735 bar und der Druckaufnehmer in Kavität eins detektierte einen Druckanstieg von 158 bar und in Kavität vier von 123 bar.

Die Abbildung 69 zeigt den Druckverlauf im Schneckenorraum und die Druckkurven zweier Druckaufnehmer in den Kavitäten eins und vier, sowie den Temperaturanstieg, welcher sich durch den Vorkompressionsdruck (1800 bar) und die gewählte Kompressionsgeschwindigkeit von  $60 \text{ cm}^3/\text{s}$  ergibt. Die Druckspitze  $p_{\text{max}}$  im Schneckenorraum beträgt 1830 bar und der Druckaufnehmer in Kavität eins detektierte einen Druckanstieg von 161 bar und in Kavität vier von 151 bar. Diese Werte streuen bei diesen Einstellparametern am wenigsten, was darauf hinweist, dass die Kavitäten optimal gefüllt sind. Weiters kann festgestellt werden, dass die Temperatur ebenfalls mit steigendem Vorkompressionsdruck kontinuierlich erhöht wird.

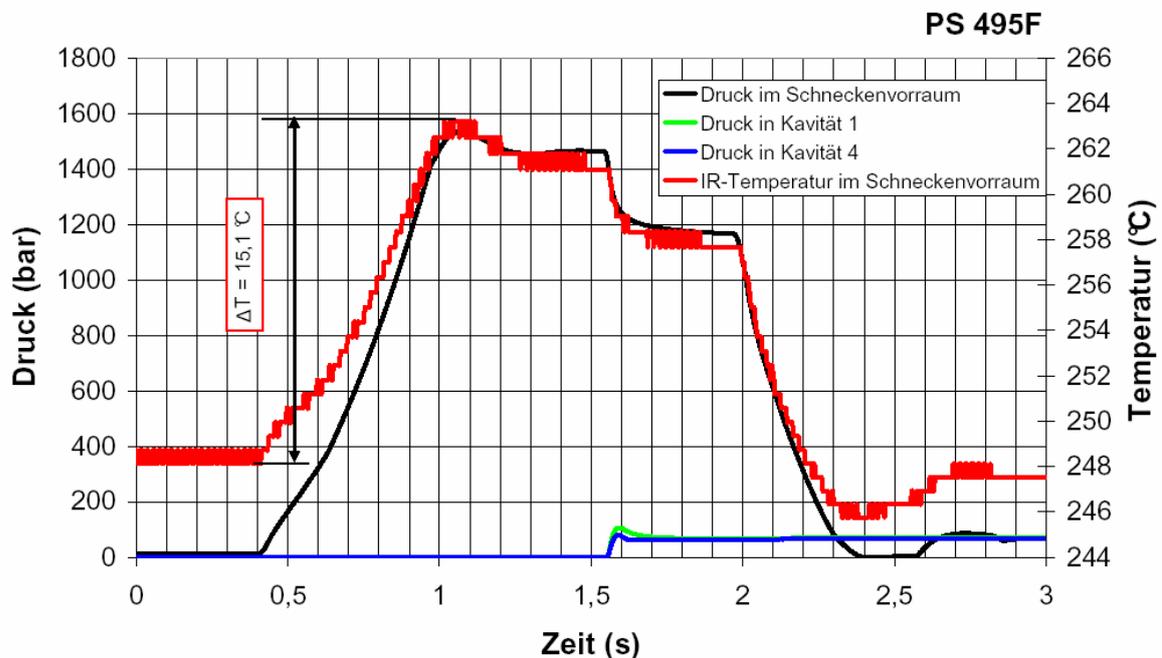


Abb. 66: Darstellung des gemessenen Druck und Temperaturanstiegs für Polystyrol PS 495F; Vorkompressionsdruck 1500 bar, Kompressionsgeschwindigkeit  $60 \text{ cm}^3/\text{s}$

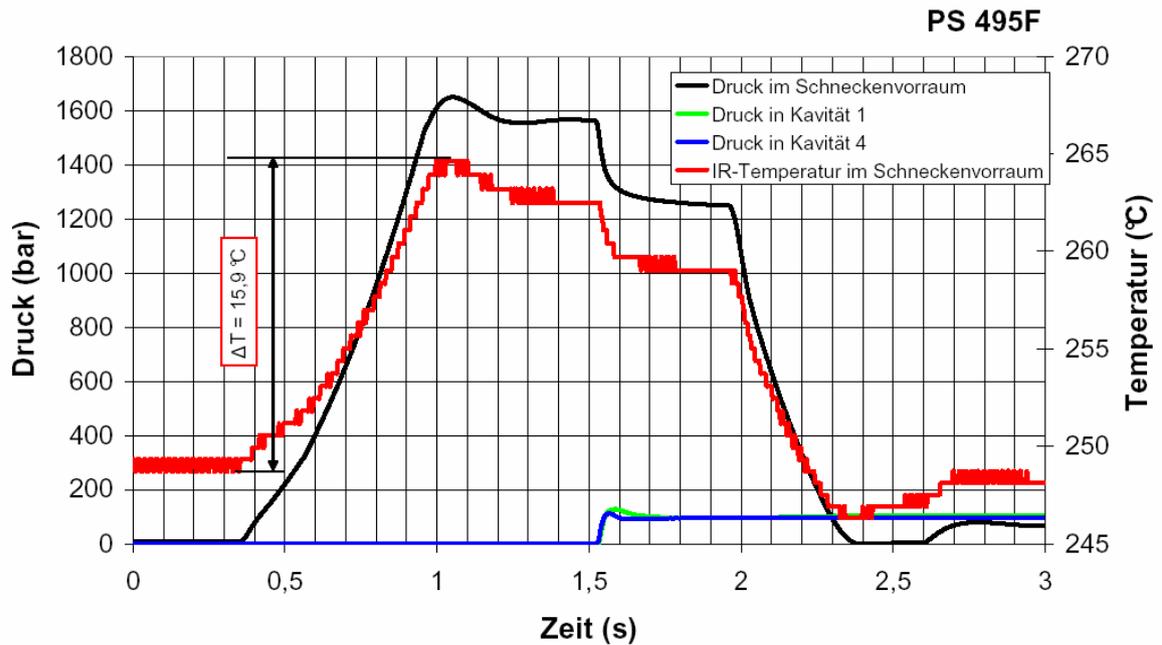


Abb. 67: Darstellung des gemessenen Druck und Temperaturanstiegs für Polystyrol PS 495F; Vorkompressionsdruck 1600 bar, Kompressionsgeschwindigkeit  $60 \text{ cm}^3/\text{s}$

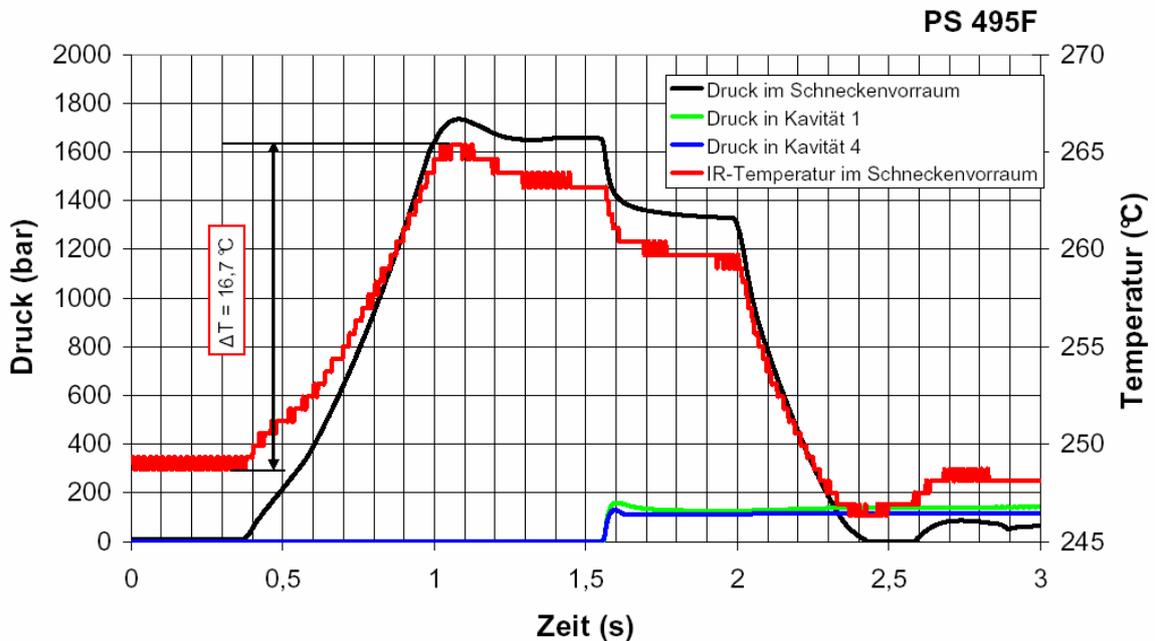


Abb. 68: Darstellung des gemessenen Druck und Temperaturanstiegs für Polystyrol PS 495F; Vorkompressionsdruck 1700 bar, Kompressionsgeschwindigkeit  $60 \text{ cm}^3/\text{s}$

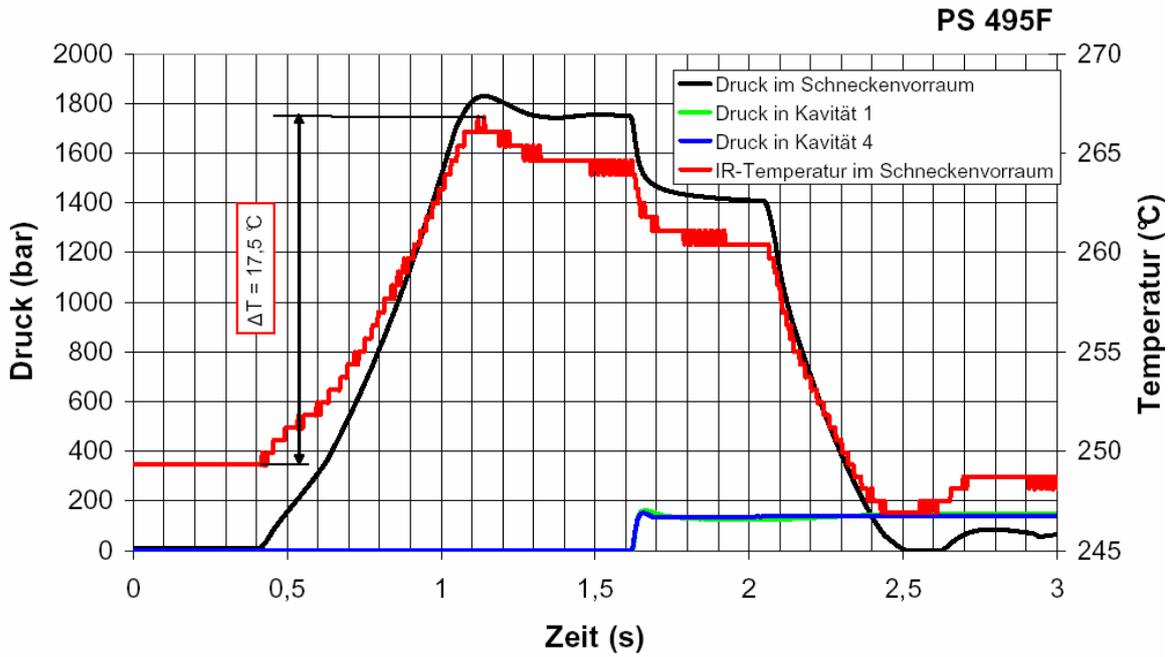


Abb. 69: Darstellung des gemessenen Druck und Temperaturanstiegs für Polystyrol PS 495F; Vorkompressionsdruck 1800 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 60 cm<sup>3</sup>/s

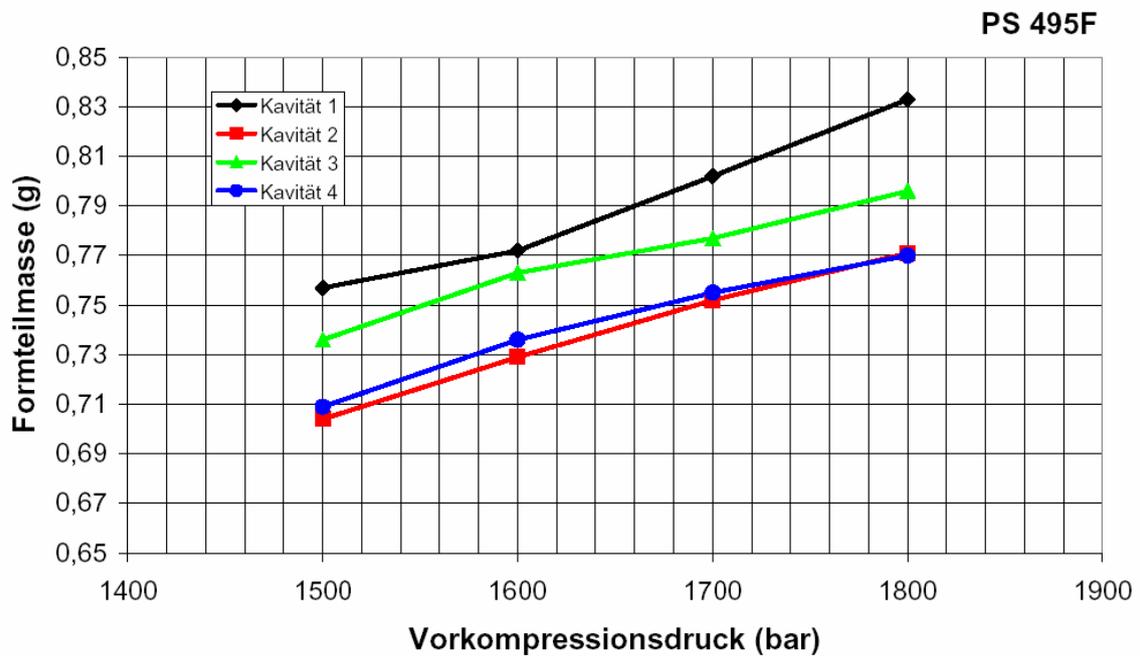


Abb. 70: Mittelwert der Formteilmassen von Polystyrol PS 495F ; Kompressionsgeschwindigkeit 60 cm<sup>3</sup>/s

In Tabelle 27 sind nochmals zusammenfassend die Temperaturerhöhungen aufgrund der unterschiedlichen Vorkompressionsdrücke für den Werkstoff Polystyrol PS 495F aufgelistet. Gleich wie bei dem Kunststoff Polypropylen, kann gezeigt werden, dass der Druck einen starken Einfluss auf die Erwärmung der Polymerschmelze hat. Die Temperatur nimmt kontinuierlich bei Steigerung des Vorkompressionsdrucks zu und wenn sie mit 100 bar normiert wird beträgt die Temperaturerhöhung 1 °C was um 0,4 °C höher liegt als der berechnete Wert. Wie schon bei Polypropylen ist diese Erhöhung unabhängig vom gewählten Vorkompressionsdruck  $p_k$ .

Tabelle 27: Temperaturerhöhung aufgrund des Vorkompressionsdrucks für PS 495F

Vorkompressionsdruck (bar)	$\Delta T_{\text{gem}}$ (°C)	$\Delta T_{\text{gem}}/100 \text{ bar}$ (°C/bar)	$\Delta T_{\text{ber}}/100 \text{ bar}$ (°C/bar)
1500	15,1	1,0	0,6
1600	15,9		
1700	16,7		
1800	17,5		

#### 4.8 Grundlagen des Faktorenversuchs

Um zusätzliche Erkenntnisse im Hinblick auf den Einfluss und vor allem auf den Zusammenhang zwischen verschiedenen Einstellparametern zu bekommen, wurden für das Batteriegehäuse zusätzlich Faktorenversuche durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen wurde die Masse als Qualitätskriterium gewählt.

Technische Prozesse gehören häufig zu den diffusen Systemen. Erscheinungen und Variableneinflüsse sind nicht vollständig abzugrenzen und es treten Störeinflüsse auf. Eine Möglichkeit, diffuse Systeme zu behandeln, ist die Analyse der Einflussgrößen mittels der mathematischen Statistik. Die Ursache-Wirkung-Beziehung kann teilweise oder ganz unbekannt sein. Ziele der mathematischen Statistik in technischen Anwendungen sind vor allem das Bilden von statistischen Modellen und das Prüfen von Hypothesen auf der Basis der gewonnenen Experimentalergebnisse.

Die wesentlichen Prinzipien der Versuchsplanung sind Wiederholungen beziehungsweise Mehrfachrealisierungen von Versuchspunkten (Mittelwerte sind sicher genauer als Einzelwerte), Randomisierung, was besonders für die Untersuchung von Systemen mit Störeinflüssen notwendig ist, Blockbildung bei Chargenuneinheitlichkeiten und das sequentielle Experimentieren, womit man das stufenweise Planen einzelner Versuchspläne (Beginn mit Aussonderungsversuchsplänen zur Reduzierung der Einflussgrößen und weiterfolgende Faktorenversuchspläne) meint. Für Untersuchungen wird die Unabhängigkeit der Einflussgrößen angestrebt. Sind  $n$  Einflussgrößen zu untersuchen, ist der Versuchsbereich  $n$  dimensional.

Die Antwortfunktion ist ein mathematischer Ausdruck für die Wirkungsfläche zwischen Einflussgrößen und Antwortgröße. Soll die Funktion den Einfluss mehrerer Faktoren auf eine Antwortgröße ausdrücken, liegt der multiple Fall vor. Der Haupteffekt oder die Maßzahl für die direkte Wirkung eines Faktors ist die Zustandsänderung der Zielgröße durch Veränderung eines Einflussparameters. Bei einem  $2^n$ -Versuchsplan wird er aus der Hälfte der Unterschiede zwischen dem Mittelwert der Messungen bei hohem Niveau und dem Mittelwert der Messungen bei niedrigem Niveau berechnet (Glg. 39). Die Wechselwirkung oder die Maßzahl für die Wechselwirkung zweier Faktoren ist die Beeinflussung der Wirkung eines Faktors durch die Einstellung eines oder mehrerer Faktoren, das heißt, sie ist die Zustandsänderung der Zielgröße durch gemeinsames Wirken zweier oder mehrerer Faktoren. Die Wechselwirkung  $AB$  wird ermittelt aus der Hälfte der Differenz zwischen der Wirkung von  $A$  bei hohem Niveau von  $B$  und der Wirkung von  $A$  bei tiefem Niveau von  $B$  (Glg. 40). Im  $2^n$ -Faktorenversuch werden für  $n$  Einflussgrößen zwei Stufen gewählt. Diese Stufenwahl darf innerhalb des gesamten  $2^n$ -Faktorenversuches nicht geändert werden, um die Orthogonalität zu wahren [22].

$$A = \frac{a - (1) + ab - b + ac - c + abc - bc}{8} \quad (39)$$

$$AB = \frac{(1) - a - b + ab + c - ac - bc + abc}{8} \quad (40)$$

#### 4.8.1 Ergebnisse des Faktorenversuchs von PP HG 313 MO

Im Folgenden werden die Erkenntnisse des Faktorenversuchsplans vorgestellt. In Tabelle 28 sind die unterschiedlichen Versuchsparameter aufgelistet. In diesem Fall kennzeichnet (o) die Mittelstufe, (-) die untere Stufe und (+) die höhere Stufe. Das Hauptziel dieser Untersuchung war, festzustellen, welche Einstellparameter den größten Einfluss auf die Formteilqualität (Masse) haben und welche Parameter sich gegenseitig beeinflussen.

Tabelle 28: Faktorenversuchsplan für Polypropylen PP HG 313MO

Massetemperatur $T_M$ (°C)	Werkzeugtemperatur $T_w$ (°C)	Vorkompressions- druck $p_k$ (bar)	Umschaltzeit $t_{Um}$ (s)
230 (o)	50 (o)	1100 (o)	0,25 (o)
210 (-)	45 (-)	1000 (-)	0,05 (-)
250 (+)	55 (+)	1200 (+)	0,45 (+)

Bei allen Versuchsnummern wurden fünfzehn Schüsse produziert und von den letzten drei Schüssen bzw. zwölf Formteilen der Mittelwert gebildet. Mit Fortlauf der Versuche war es trotz langen Wartens nicht mehr möglich, die Werkzeugtemperatur der Spritzseite unter 55 °C abzukühlen, da die Heißkanaldüse zu viel Wärme abstrahlte. Es ist daher möglich, dass der Einfluss der Werkzeugtemperatur ein wenig zu tief berechnet wurde. Weiters tritt bei den meisten Teilen relativ starker Verzug auf, und obwohl die Kühlzeit kontinuierlich von drei auf bis zu zehn Sekunden erhöht wurde, konnte keine Verbesserung erzielt werden.

Die Auswertung des Faktorenversuchs ergab, dass bei Polypropylen der Druck und nicht die Schmelztemperatur  $T_M$ , wie bei Polystyrol, den größten Einfluss auf die Masse und damit auf die Füllung des Formteils hat. Die Werkzeugtemperatur  $T_w$  spielt nur eine untergeordnete Rolle und zusätzlich zur Schmelztemperatur  $T_M$  ist die Nadelöffnungszeit ein wichtiger Parameter. Der Einfluss des Faktors A kann so interpretiert werden, dass bei einer Umstellung der Massetemperatur von 230°C auf 250°C (Tab. 28) die Masse eines Formteiles um 0,024g erhöht wird. Der Einfluss des Faktors AB bedeutet, dass bei einer Anhebung der Massetemperatur  $T_M$  und der Werkzeugtemperatur  $T_w$  vom mittleren Niveau auf das höhere, zusätzlich zu der

Massezunahme des Faktors A (0,024g) und des Faktors B (0,001g), eine weitere Steigerung des Gewichts um den Faktor AB (0,001g) eintritt (Tab. 29).

Tabelle 29: Einfluss der Prozessparameter auf die Formteilmasse für Polypropylen PP HG 313 MO

Einfluss der Prozessparameter auf die Formteilmasse (g)				
A	B	C	D	AB
$T_M$ (A)	$T_W$ (B)	$P_E$ (C)	$t_{Um}$ (D)	
0,024	0,001	0,027	0,015	0,001
Einfluss der Prozessparameter auf die Formteilmasse (g)				
AC	AD	BC	BD	CD
-	0,003	0,001	-	0,003

Prozentueller Einfluss der Prozessparameter auf die Formteilmasse (%)				
A	B	C	D	AB
$T_M$ (A)	$T_W$ (B)	$P_E$ (C)	$t_{Um}$ (D)	
3,86	0,1	4,24	2,37	0,19
Prozentueller Einfluss der Prozessparameter auf die Formteilmasse (%)				
AC	AD	BC	BD	CD
0,03	0,42	0,18	0,08	0,45

#### 4.8.2 Ergebnisse des Faktorenversuchs von PS 495F

Im Folgenden werden die Ergebnisse des Faktorenversuchsplans für Polystyrol PS 495F vorgestellt. In Tabelle 30 sind die unterschiedlichen Versuchsparemeter aufgelistet. Das Hauptziel dieser Untersuchung war wiederum, festzustellen, welche Einstellparameter den größten Einfluss auf die Formteilqualität haben und welche Parameter sich gegenseitig beeinflussen.

Tabelle 30: Faktorenversuchsplan für Polystyrol PS 495F

<b>Massetemperatur</b> <b><math>T_M</math> (°C)</b>	<b>Werkzeugtemperatur</b> <b><math>T_w</math> (°C)</b>	<b>Vorkompressions-</b> <b>druck <math>p_k</math> (bar)</b>	<b>Umschaltzeit</b> <b><math>t_{um}</math> (s)</b>
250 (o)	60 (o)	1800 (o)	0,25 (o)
240 (-)	50 (-)	1700 (-)	0,05 (-)
260 (+)	70 (+)	1900 (+)	0,45 (+)

Bei allen Versuchsnummern wurden erneut die letzten drei Schüsse bzw. zwölf Formteile der Serie ausgewählt und davon der Mittelwert gebildet. Mit Fortlauf der Versuche war es nicht mehr möglich, die Werkzeugtemperatur der Spritzseite unter 60 °C abzukühlen, da die Heißkanaldüse zu viel Wärme abstrahlte. Es ist daher möglich, dass der Einfluss der Werkzeugtemperatur zu gering berechnet wurde. Weiters tritt bei den meisten Teilen Verzug auf und nach Anhebung der Kühlzeit von drei auf fünf Sekunden konnte eine leichte Besserung erzielt werden.

Die Auswertung des Faktorenversuchs ergab, dass die Schmelzetemperatur  $T_M$  den größten Einfluss auf die Teilmasse und damit auf die Füllung des Spritzlings hat. Außerdem haben Druck und Umschaltzeitpunkt Einfluss auf die Masse. Die Wandtemperatur  $T_M$  hat bei diesem amorphen Kunststoff hingegen nur eine untergeordnete Rolle. Der Einfluss des Faktors A kann neuerlich so interpretiert werden, dass bei einer Umstellung der Massetemperatur von 240°C auf 260°C (Tab. 30) die Masse eines Formteiles um 0,034g erhöht wird. Der Einfluss des Faktors AB bedeutet, dass bei einer Anhebung der Massetemperatur  $T_M$  und der Werkzeugtemperatur  $T_w$  vom mittleren auf höheres Niveau, zusätzlich zu der Massezunahme des Faktors A (0,034g) und des Faktors B (0,003g) eine minimale Änderung des Gewichts um den Faktor AB (0,003g) stattfindet (Tab. 31).

Tabelle 31: Einfluss der Prozessparameter auf die Formteilmasse für PS 495F

<b>Einfluss der Prozessparameter auf die Formteilmasse (g)</b>				
A	B	C	D	AB
$T_M$ (A)	$T_W$ (B)	$P_E$ (C)	$t_{Um}$ (D)	
0,034	0,003	0,019	0,024	-0,003
<b>Einfluss der Prozessparameter auf die Formteilmasse (g)</b>				
AC	AD	BC	BD	CD
-0,003	-0,005	0,001	-0,003	0,001

<b>Prozentueller Einfluss der Prozessparameter auf die Formteilmasse (%)</b>				
A	B	C	D	AB
$T_M$ (A)	$T_W$ (B)	$P_E$ (C)	$t_{Um}$ (D)	
4,59	0,44	2,56	3,17	-0,35
<b>Prozentueller Einfluss der Prozessparameter auf die Formteilmasse (%)</b>				
AC	AD	BC	BD	CD
0,42	0,69	0,12	0,35	0,16

## 5 Messungen zum verarbeitungsbedingten Materialabbau

Zur Aufklärung des Abbaus von Kunststoffen infolge einer thermo-oxidativen oder mechanischen Belastung haben sich mehrere technologische Methoden entwickelt. Dabei werden Eigenschaften wie Molmassenverteilung oder Glasübergangs- und Kristallisationsbereiche untersucht. Messmethoden wie die Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry DSC) oder die Größenausschluss-Chromatographie (engl.: Size Exclusion Chromatography SEC) sind bedeutsame Analysemethoden dafür.

### 5.1 Grundlagen der Differential Scanning Calorimetry

Mit Hilfe der Kalorimetrie wird die Wärmemenge bestimmt, welche bei einer physikalischen oder chemischen Umwandlung eines Stoffs benötigt wird oder entsteht. Dementsprechend ändert sich die innere Energie des Stoffs, die bei konstantem Druck als Enthalpie  $H$  bezeichnet wird [5].

$$\Delta H = \int c_p \cdot dT \quad (41)$$

Die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  einer Probe ändert sich beim Erreichen der Glasübergangstemperatur sprunghaft, hervorgerufen durch die eingetretene physikalische Strukturänderung. Schmelz- und Verdampfungsvorgänge sind endothermer Natur. Eine Probe benötigt zusätzliche Energie, um aufgeschmolzen bzw. verdampft werden zu können, oder um molekulare Ordnungszustände zu verändern oder aufzulösen (Enthalpielaxation am Glasübergang). Kristallisationsvorgänge bedeuten eine Zunahme im molekularen Ordnungszustand der polymeren Werkstoffe und verlaufen daher exotherm (Abb. 71) [24].

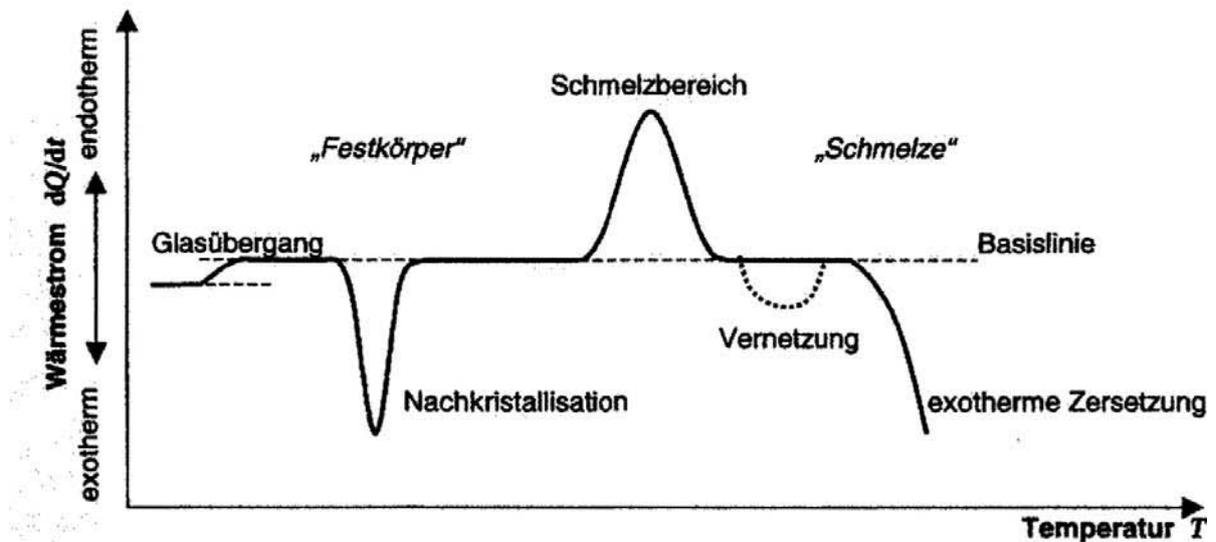


Abb. 71: Schematische Darstellung der kalorischen Effekte bei Kunststoffen [24]

### 5.1.1 Messprinzip

Die Dynamische Differenzkalorimetrie ist ein Verfahren der thermischen Analyse, welche die spezifische Wärme einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur misst. Kalorimetrie bedeutet die Messung von Wärmemengen und befasst sich mit den Energiebeträgen, die als Wärme  $Q$  in einer Probe umgesetzt werden. Bei chemischen oder physikalischen Umwandlungen eines Stoffs, wie im Falle von Schmelz- oder Kristallisationsvorgängen, wird Energie  $H$  aufgenommen (endothermer Prozess) oder abgegeben (exothermer Prozess). Die zugehörigen Wärmeströme werden als Funktion der Temperatur  $T$  oder der Zeit  $t$  gemessen. Dafür wird im einfachsten Fall die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen der Probe und einer Referenz bestimmt, während beide ein vorgegebenes Temperatur-Zeit-Programm mit konstanter Heizrate durchlaufen [24].

Bei einem dynamischen Differenzkalorimeter besteht die Messzelle aus einem Ofen mit einer integrierten, gut wärmeleitenden Metallscheibe, in welcher wiederum Temperatursensoren an den Tiegelpositionen für Probe und Referenz integriert sind. Der gesamte Ofenraum kann gezielt mit Gas gespült werden, um eine definierte, inerte oder reaktive Ofenatmosphäre zu erreichen. Die Temperaturen der beiden Tiegel werden im Verlauf einer DSC-Prüfung kontinuierlich gemessen. Findet während der

Messung eine Differenz zwischen den Wärmeströmen statt, so findet eine physikalische oder chemische Umwandlung in der Probe statt [24].

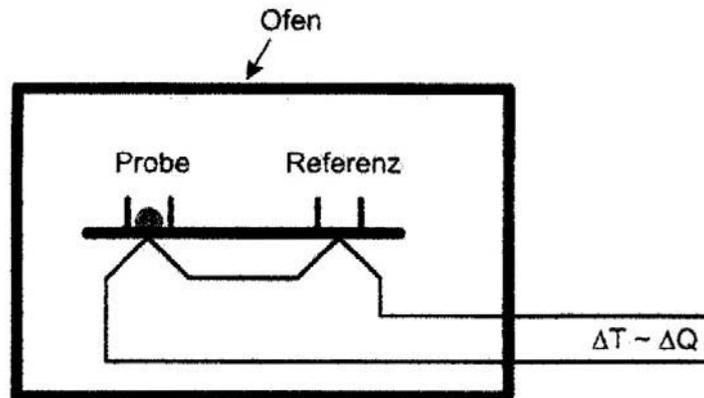


Abb. 72: Schematische Darstellung des Grundprinzips der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) [24]

### 5.1.2 Messmethodik

Um die spezifischen Materialeigenschaften und die thermische Vorgeschichte einer Probe zu untersuchen, wird die Probe üblicherweise zweimal mit einer definierten Heizrate über den Schmelzpunkt aufgeheizt und einmal abgekühlt.

Um den Schmelz- beziehungsweise den Kristallisationsvorgang eines teilkristallinen Polymers vollständig erfassen und beobachten zu können, sollte die Probe mindestens 20 °C über den erwartenden thermischen Effekt aufgeheizt werden und die Starttemperatur mindestens 50 °C unterhalb des ersten Effekts liegen. Im einfachsten Fall wird die Endtemperatur bei bekannter Kunststoffart gleich der Schmelztemperatur gewählt (Abb. 73) [24].

Bei amorphen Kunststoffen tritt kein Schmelzen von kristallinen Strukturen auf und dementsprechend besitzen amorphe Polymere auch keine definierte Schmelztemperatur. Es ist ausreichend, die Probe ca. 50 °C über ihre Glasübergangstemperatur zu erhitzen und die Starttemperatur sollte, wie bei teilkristallinen Polymeren, 50 °C unterhalb des ersten Effekts liegen (Abb. 74) [24].

Die Verschiebung zwischen der Kristallschmelztemperatur  $T_K$  bei teilkristallinen Kunststoffen bzw. der Glasübergangstemperatur  $T_G$  bei amorphen Polymeren im Aufheiz- und im Abkühlmodus kommt dadurch zustande, dass die Polymere etwas Zeit für diese Umlagerungsprozesse benötigen und dieser Bereich zu schnell „überfahren“ wird.

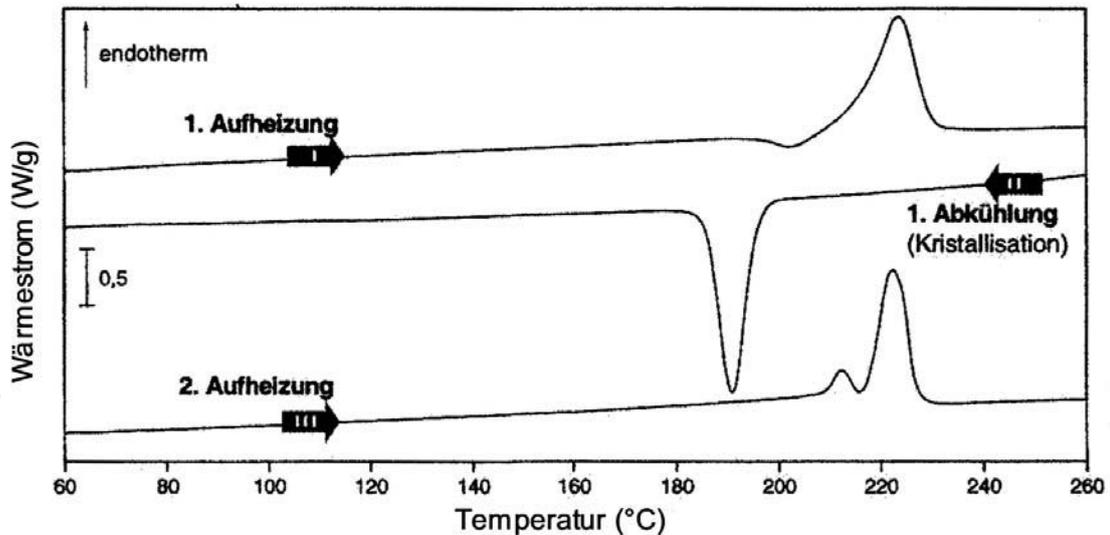


Abb. 73: Thermogramm der DSC-Untersuchung einer teilkristallinen Kunststoffprobe [24]

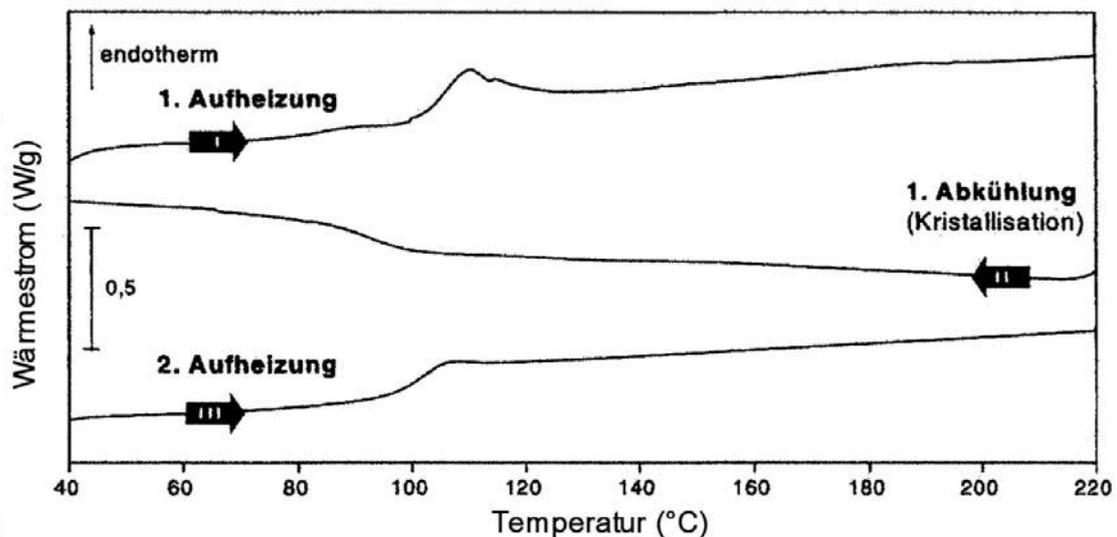


Abb. 74: Thermogramm der DSC-Untersuchung einer amorphen Kunststoffprobe [24]

### 5.1.3 Experimentelles der DSC-Messung

Die Untersuchungen im Rahmen dieser DSC-Messung wurden an vier Polymertypen (Polypropylen, Polystyrol, Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol Blend, Polycarbonat) durchgeführt. In diesem Kapitel werden die Messapparatur, die Probenvorbereitung und die Auswertung der Untersuchung erklärt.

#### 5.1.3.1 Messapparatur

Die DSC-Untersuchungen wurden in einer Stickstoffatmosphäre mit einem Differential-Scanning-Kalorimeter des Typs: DSC 1, (Mettler Toledo GmbH, Greifensee, CH) durchgeführt (Abb. 75). Die Versuche wurden am Institut für Kunststoffverarbeitung mit den in Tabelle 32 aufgelisteten Einstellparametern durchgeführt.



Abb. 75: DSC 1 (Mettler Toledo GmbH)

Tabelle 32: Parameter der DSC-Messung

Spülgas	Stickstoff N <sub>2</sub>
Aufheizrate (K/min)	10
Abkühlrate (K/min)	5
Starttemperatur (°C)	25
Endtemperatur (°C)	Verarbeitungsbereich

### **5.1.3.2 Auswertung**

Das DSC-Thermogramm einer Probe zeigt den Wärmestrom des untersuchten Materials im betrachteten Temperaturbereich als Funktion der Temperatur. Sprungartige Änderungen in der Messkurve werden durch Glasübergänge hervorgerufen, wobei sich die spezifische Wärmekapazität der Probe schlagartig ändert. Die DSC-Prüfung erlaubt die Identifizierung und Charakterisierung von amorphen und teilkristallinen Kunststoffen durch die Bestimmung der thermischen Vorgeschichte und ihrer spezifischen Materialkennwerte. Aussagen über die thermische Vorgeschichte lassen sich aus dem quantitativen Vergleich der kalorischen Ergebnisse der ersten und zweiten Aufheizung treffen. Die zweite Aufheizung und die Abkühlung beschreiben die werkstoffspezifischen Eigenschaften nach einheitlicher thermischer Vorgeschichte [24].

Während der spritzgießtechnischen Verarbeitung einer Formmasse zum Formteil wird das Polymer thermomechanisch belastet und möglicherweise geschädigt. Eine molekulare Schädigung eines Polymers kann eine Verkürzung seiner Polymerketten oder aber einen Aufbau durch Vernetzungen oder Verzweigungen der Ketten bewirken. Beide Schädigungsmechanismen führen bei der DSC-Untersuchung entsprechender Proben zu einem veränderten Schmelz- und Kristallisationsverhalten gegenüber dem Ausgangsstoff. Das Formteil kristallisiert im Gegensatz zum Granulat bei höheren Temperaturen. Weiters verringert sich der Temperaturbereich und somit die Peakweite bei der Abkühlung der Formmasse. Einen weiteren massiven Einfluss auf die Formteilqualität hat die Verweilzeit der Polymerschmelze im Plastifizieraggregat und der damit verbundenen höheren thermischen Belastung. Besonders beim neuen innovativen Expansionsspritzgießen kann diese thermisch-oxidative Belastung zu einer deutlichen Einbuße der Formteilqualität beitragen. Die längere Zeit bei hohen Temperaturen abgebauten Proben beginnen wesentlich schneller zu erstarren und haben ihre Kristallisationsphase bereits bei höheren Temperaturen abgeschlossen. Die Peakweiten verringern sich wieder und die Peakhöhen wachsen [24].

### **5.1.4 Materialien für die Versuche mit der Scheckkarte**

In Tabelle 33 sind die untersuchten Polymertypen zusammengestellt. Die Tabelle umfasst den Materialtyp, die Schmelze-Volumenfließrate (MVR) nach ISO 1133, den

Verarbeitungsbereich, den Restfeuchtegehalt F und den Handelsnamen. Bei der DSC-Messung wurden alle Materialien, welche zur Scheckkartenerzeugung benutzt wurden, analysiert.

Tabelle 33: Zusammenstellung der verwendeten Polymere

Materialtyp	MVR (g/10 min)	Verarbeitungs- bereich (°C)	Restfeuchte- gehalt F (%)	Handelsname/ Hersteller
PS	9,5 (200°C/5,0 kg)	180 – 280	-	PS 495 F BASF
ABS/PC	12 (260°C/5,0 kg)	240 – 280	<0,02	Bayblend T65 Bayer
PC	19 (300°C/1,2 kg)	280 – 320	<0,02	Makrolon 2405 Bayer

### 5.1.5 Probenvorbereitung der Scheckkarte für die DSC

Die Probenentnahme für die DSC-Messungen gestaltete sich für die Scheckkarte relativ einfach. Mit Hilfe eines Stanzeisens wurde aus dem Scheckkartenformteil einmal oberhalb (Probe 1) und einmal unterhalb (Probe 2) des Angusspunktes und bei den Proben aus Polystyrol, sofern es möglich war, auch am Fließwegende jeweils eine Probe entnommen (Abb. 76).



Abb. 76: Scheckkarte mit Probeentnahmestellen für die DSC-Messungen; angussnah und angussfern; Angusspunkt (blau)

### 5.1.5.1 Messplan für Polystyrol PS 495F

In Tabelle 34 ist der Messplan für die DSC-Messungen des Werkstoffs Polystyrol PS 495F aufgelistet. Es wurden zwei Vorkompressionsdrücke (1450 bar und 1600 bar) und zwei Kompressionsgeschwindigkeiten (90 cm<sup>3</sup>/s und 150 cm<sup>3</sup>/s) gewählt. Um den Einfluss der Verweilzeit des Polymers im Plastifizieraggregat zu analysieren, wurden jeweils der erste und der fünfte Teil angussnah und angussfern untersucht. Die Aufheizrate von 10 K/min von 25°C auf 240°C wurde für beide Aufheizvorgänge gewählt, wobei vor dem zweiten Mal eine stationäre Phase von fünf Minuten eingerichtet wurde, um stabile Verhältnisse im Probenraum garantieren zu können.

Tabelle 34: Messplan der DSC- Messung für die Scheckkarte aus Polystyrol PS 495F

Vor- kompressions- druck (bar)	Kompressions- geschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	Formteile		
		Teil	angussnah angussfern	Probe 1 Probe 2
1450	90	Teil 1	angussnah	Probe 1
				Probe 2
		angussfern	Probe 1	
			Probe 2	
Teil 5	angussnah	Probe 1		
		Probe 2		
	angussfern	Probe 1		
		Probe 2		
1600	90	Teil 1	angussnah	Probe 1
				Probe 2
		angussfern	Probe 1	
			Probe 2	
Teil 5	angussnah	Probe 1		
		Probe 2		
	angussfern	Probe 1		
		Probe 2		

Vor- kompressions- druck (bar)	Kompressions- geschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	Formteile		
1600	150	Teil 1	angussnah	Probe 1
			angussnah	Probe 2
			angussfern	Probe 1
			angussfern	Probe 2
		Teil 5	angussnah	Probe 1
			angussnah	Probe 2
			angussfern	Probe 1
			angussfern	Probe 2

### 5.1.5.2 Versuchsergebnisse von Polystyrol PS 495F

In Abb. 77 bis 79 sind Thermogramme vom Werkstoff Polystyrol PS 495F dargestellt, welcher bei einem Vorkompressionsdruck von 1450 bar und einer Kompressionsgeschwindigkeit von 90 cm<sup>3</sup>/s verarbeitet wurde. Die Messungen wurden mit einem einheitlichen Messprogramm mit zwei Aufheizungen bei je 10 K/min und einer Abkühlung von 5 K/min durchgeführt. Der Temperaturbereich lag zwischen 25 °C und 240 °C.

Die Abbildung 77 zeigt die Kurvenverläufe des Granulates und die Messungen vom ersten Teil angussnah und angussfern. Durch die Lage des Glasübergangs, welcher ein Indikator für den thermo-oxidativen Abbau ist, kann auf den Abbau des amorphen Polymers geschlossen werden. Da keine Verschiebung des Glasübergangs feststellbar ist, dürfte kein Materialabbau vorliegen. Beim Granulat befindet sich  $T_G$  bei 94,1 °C, bei der angussnahen Probe bei 94,5 °C und bei der angussfernen Probe bei 94,2 °C. Diese geringen Unterschiede lassen keine Rückschlüsse auf Materialabbau zu und könnten auch durch Einflussfaktoren wie Probenmasse, Probenaufgabe und Probenebenheit hervorgerufen worden sein. Abb. 78, welche die Kurvenverläufe des Granulates und die Messungen des fünften Teils zeigt, ergibt ebenfalls keine Unterschiede. Der Einfluss der Verweilzeit, welcher in Abb. 79 dargestellt ist, kann mittels DSC-Messungen ebenfalls nur vage festgestellt werden.

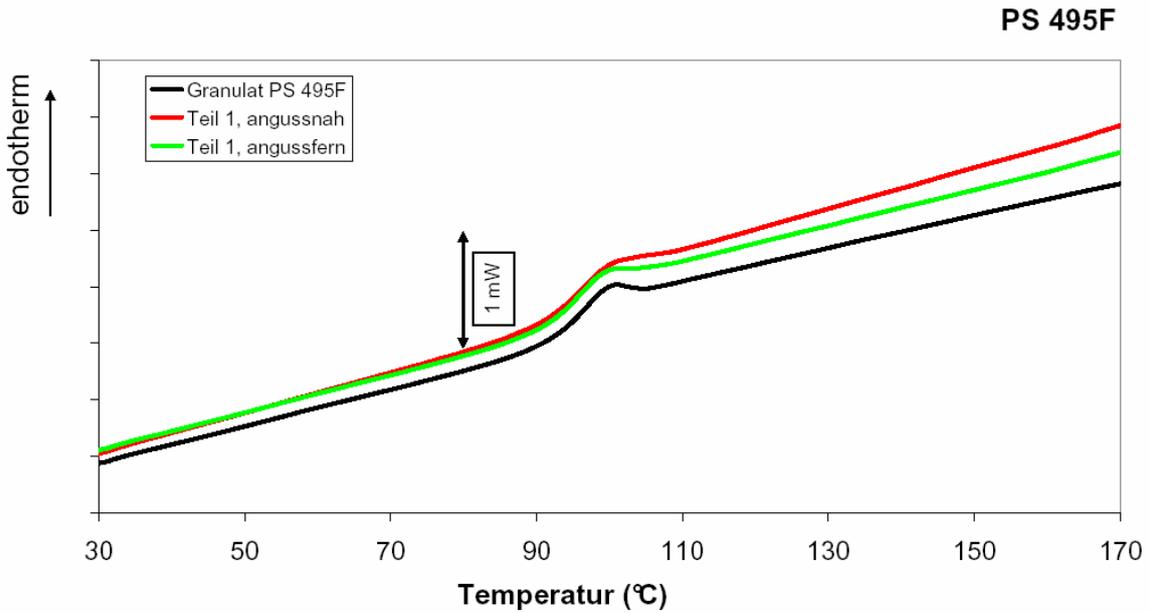


Abb. 77: Gemessene DSC-Kurven; Granulat und Teil 1 angussnah bzw. angussfern; Vorkompressionsdruck 1450 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 90 cm<sup>3</sup>/s; Polystyrol PS 495F

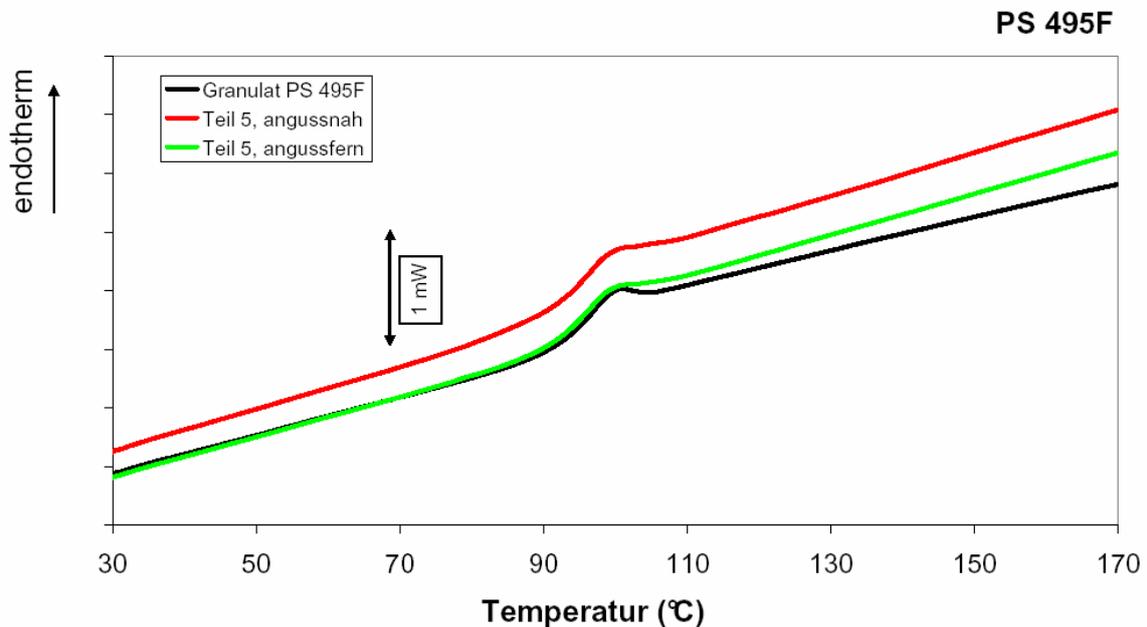


Abb. 78: Gemessene DSC-Kurven; Granulat und Teil 5 angussnah bzw. angussfern; Vorkompressionsdruck 1450 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 90 cm<sup>3</sup>/s; Polystyrol PS 495F

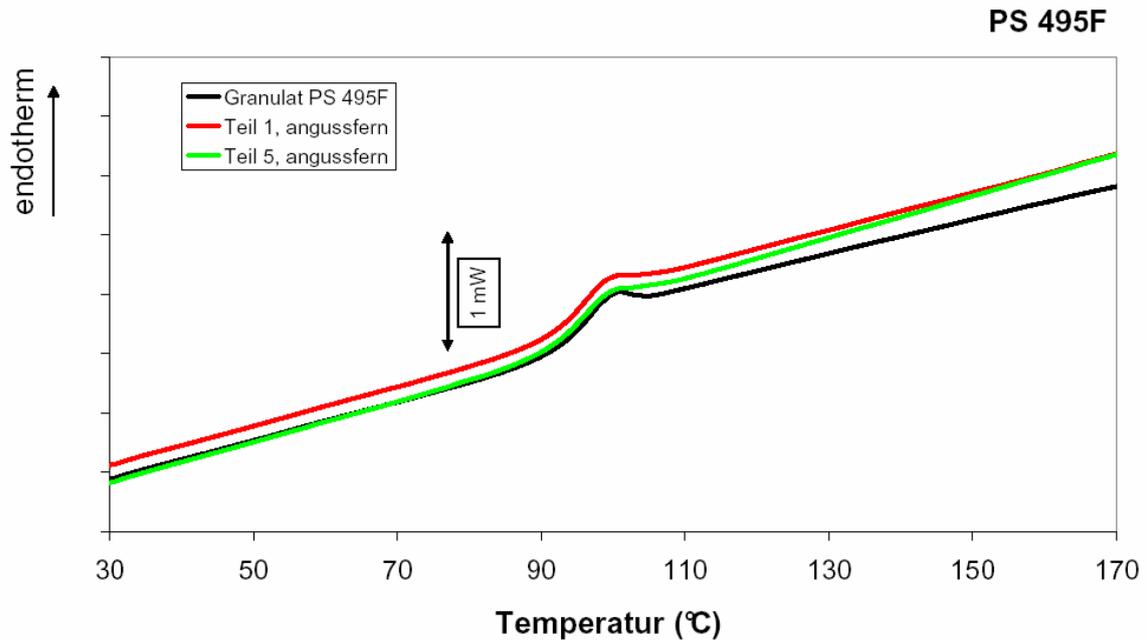


Abb. 79: Gemessene DSC-Kurven; Granulat, Teil 1 und Teil 5 anguss fern; Vorkompressionsdruck 1450 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 90 cm<sup>3</sup>/s; Polystyrol PS 495F

In Abb. 80 bis 82 sind Thermogramme für den Werkstoff Polystyrol PS 495F dargestellt, welcher bei einem Vorkompressionsdruck von 1600 bar und einer Kompressionsgeschwindigkeit von 90 cm<sup>3</sup>/s verarbeitet wurde.

Wie schon bei den Einstellparametern zuvor sind bei diesen Versuchen abermals keine eindeutigen Trends erkennbar. Abbildung 80 stellt die Kurvenverläufe des Granulates und die Messungen vom ersten Teil angussnah und angussfern dar. Beim Granulat findet man den Glasübergang bei 94,1 °C, bei der angussnahen Probe bei 94,0 °C und bei der angussfernen Probe bei 92,6 °C. Abb. 81 zeigt die Kurvenverläufe des Granulates und die Messungen des fünften Teils. Abb. 82 zeigt den Vergleich zwischen erstem und fünftem Teil, sowie die Referenzmessung des Granulats. Die geringen Unterschiede ermöglichen kaum Rückschlüsse auf Materialabbau und könnten durch Einflussfaktoren wie Probenmasse, Probenauflagefläche und Probenebenheit verursacht worden sein.

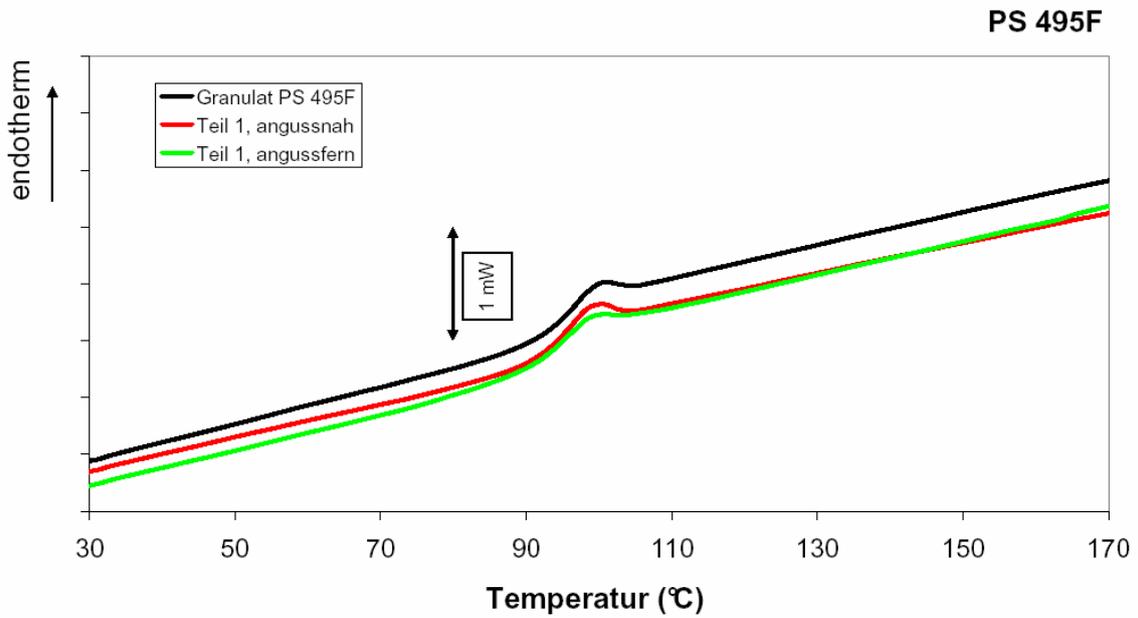


Abb. 80: Gemessene DSC-Kurven; Granulat und Teil 1 angussnah bzw. angussfern; Vorkompressionsdruck 1600 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 90 cm<sup>3</sup>/s; Polystyrol PS 495F

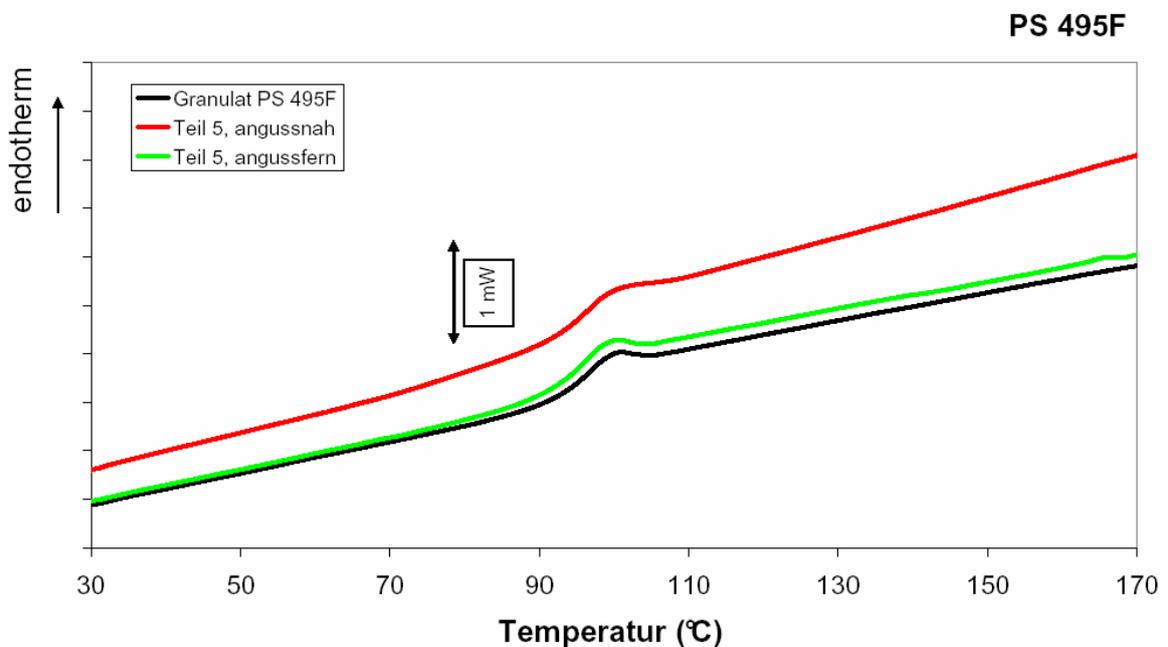
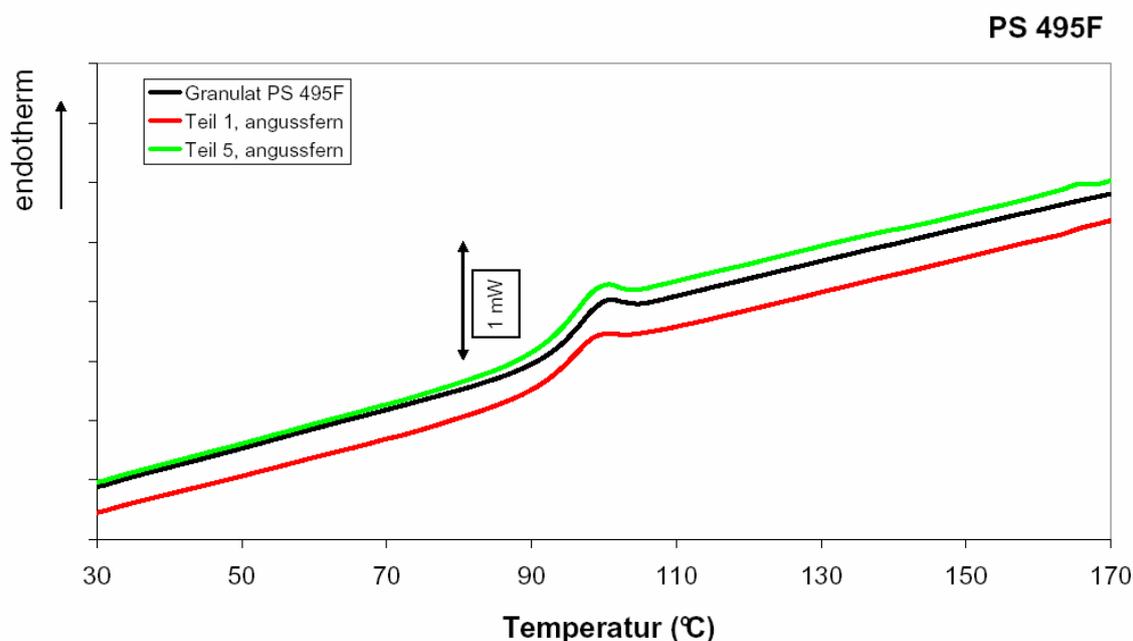
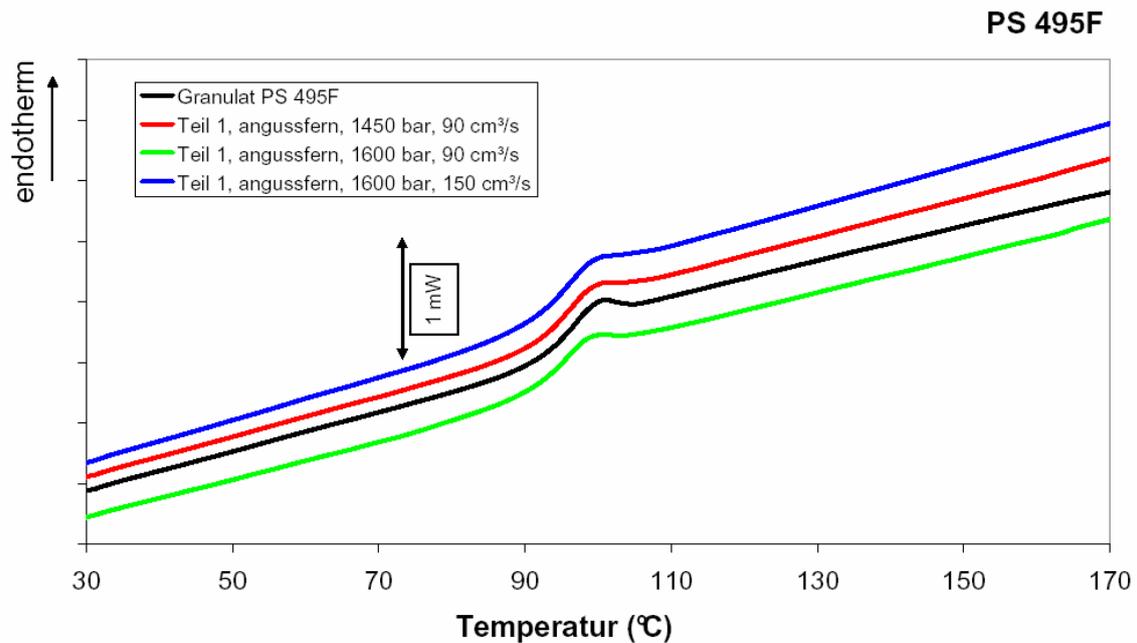


Abb. 81: Gemessene DSC-Kurven; Granulat und Teil 5 angussnah bzw. angussfern; Vorkompressionsdruck 1600 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 90 cm<sup>3</sup>/s; Polystyrol PS 495F



*Abb. 82: Gemessene DSC-Kurven; Granulat, Teil 1 und Teil 5 angussfern; Vorkompressionsdruck 1600 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 90 cm<sup>3</sup>/s; Polystyrol PS 495F*

Bei den Thermogrammen des Werkstoffs Polystyrol PS 495F mit Vorkompressionsdruck von 1600 bar und einer Kompressionsgeschwindigkeit von 150 cm<sup>3</sup>/s sind erneut keine eindeutigen Zusammenhänge zwischen Glasübergang  $T_G$  und Materialabbau feststellbar. Aus diesem Grund werden in Abb. 83 die Kurvenverläufe des Granulates und jene vom ersten Teil angussfern bei den drei verschiedenen Verarbeitungsprozessen dargestellt. Die Glasübergangstemperatur beim Granulat befindet sich bei 94,1 °C, beim Teil mit 1450 bar und 90 cm<sup>3</sup>/s bei 94,2 °C, beim Teil mit 1600 bar und 90 cm<sup>3</sup>/s bei 92,6 °C und beim Teil mit 1600 bar und 150 cm<sup>3</sup>/s bei 93,7 °C. Somit erlaubt auch diese DSC-Messung keine eindeutigen Rückschlüsse auf den Materialabbau.



*Abb. 83: Gemessene DSC-Kurven; Granulat und Teil 1 angussfern; Vorkompressionsdruck 1450 bar und 1600 bar, Kompressionsgeschwindigkeit 90 cm<sup>3</sup>/s und 150 cm<sup>3</sup>/s; Polystyrol PS 495F*

### 5.1.5.3 Messplan für PC/ABS Bayblend T65

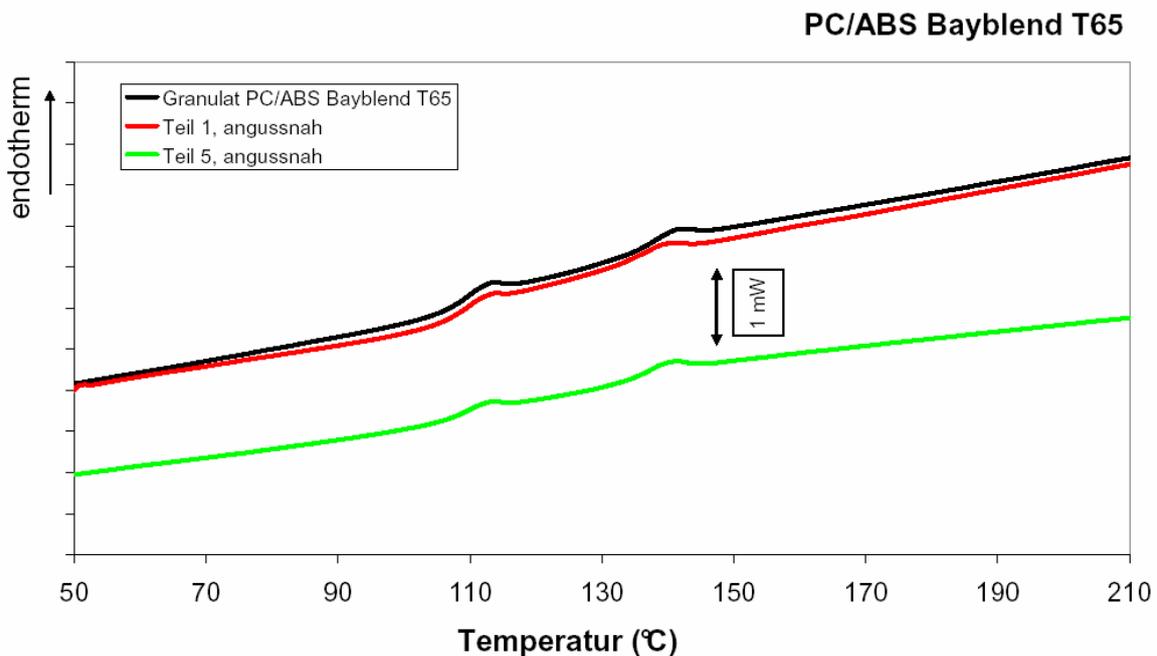
In Tabelle 35 ist der Messplan für die DSC-Messungen des Werkstoffs PC/ABS Bayblend T65 aufgelistet. Es wurden zwei Massetemperaturen (260 °C und 270 °C) und zwei Werkzeugtemperaturen (80 °C und 100 °C) gewählt. Der Vorkompressionsdruck betrug 1800 bar und die Kompressionsgeschwindigkeit 150 cm<sup>3</sup>/s. Um den Einfluss der Verweilzeit des Polymers im Plastifizieraggregat zu analysieren, wurden jeweils der erste und der fünfte Teil angussnah untersucht. Da es, wie schon in Kapitel vier erläutert, nicht möglich war, das Formteil vollständig zu füllen, waren bei diesem Material keine Messungen angussfern möglich. Die Aufheizrate des DSC-Geräts betrug 10 K/min von 25°C auf 250°C, wobei vor dem zweiten Aufheizzyklus eine stationäre Phase von fünf Minuten eingerichtet wurde, um stabile Verhältnisse im Probenraum garantieren zu können.

Tabelle 35: Messplan für die DSC-Messung der Scheckkarte aus PC/ABS Bayblend T65

Massetemperatur (°C)	Werkzeugtemperatur (°C)	Formteile		
260	80	Teil 1	angussnah	Probe 1
				Probe 2
		Teil 5	angussnah	Probe 1
				Probe 2
270	80	Teil 1	angussnah	Probe 1
				Probe 2
		Teil 5	angussnah	Probe 1
				Probe 2
270	100	Teil 1	angussnah	Probe 1
				Probe 2
		Teil 5	angussnah	Probe 1
				Probe 2

#### 5.1.5.4 Versuchsergebnisse von PC/ABS Bayblend T65

Die Abbildung 84 zeigt das Thermogramm vom Werkstoff PC/ABS Bayblend T65, welcher bei einer Massetemperatur von 260 °C und einer Werkzeugtemperatur von 80 °C verarbeitet wurde. Der Vorkompressionsdruck betrug 1800 bar und die Kompressionsgeschwindigkeit 150 cm<sup>3</sup>/s. Der Messbereich lag zwischen 25 °C und 250 °C und als Spülgas wurde Stickstoff N<sub>2</sub> verwendet. Beim Granulat findet man den Glasübergang des ABS bei 109,8 °C und des Polycarbonats bei 136,0 °C. Beim ersten und fünften Teil unterscheiden sich die Messwerte für den Glasübergang des Polycarbonats kaum. Die Messwerte des ABS-Anteils des Blends liegen bei höheren Temperaturen (109,9 °C bei Teil 1 und 110,9 °C bei Teil 5) als jene des Granulats und sind daher auf einen möglichen thermo-oxidativen Abbau zurückzuführen.



*Abb. 84: Gemessene DSC-Kurven; Granulat, Teil 1 und Teil 5 angussnah; Vorkompressionsdruck 1800 bar, Masstemperatur 260 °C, Werkzeugtemperatur 80 °C; PC/ABS Bayblend T65*

Die Abbildungen 85 und 86 zeigen die Thermogramme vom Werkstoff PC/ABS Bayblend T65, welcher bei einer Masstemperatur von 270 °C und einer Werkzeugtemperatur von 80 °C beziehungsweise 100 °C verarbeitet wurde. Der Vorkompressionsdruck betrug 1800 bar und die Kompressionsgeschwindigkeit 150 cm<sup>3</sup>/s. Der Messbereich lag zwischen 25 °C und 250 °C. Die Kurvenverläufe des Granulats und die Messung vom ersten und fünften Teil angussnah ergeben erneut sehr ähnliche Glasübergangstemperaturen. Die geringe Variation der Verarbeitungsparameter lässt keinen thermo-oxidativen Abbau mit Hilfe des Glasübergangs erkennen. Beim ersten und fünften Teil schwanken die Messwerte des Glasübergangs des Polycarbonat-Anteils. Die Messwerte des ABS-Anteils liegen bei höheren Temperaturen (110,0 °C bis 110,7 °C) als jene des Granulats und sind daher auf den thermo-oxidativen Abbau zurückzuführen. Der Glasübergang beim ABS-Anteil im Blend verschiebt sich bei allen Proben einheitlich zu höheren Temperaturen, sowohl bei Erhöhung der Schusszahl als auch bei Erhöhung der Masse- und Werkzeugtemperatur. Er kann daher als Indikator für einen Materialabbau des Polymers identifiziert werden.

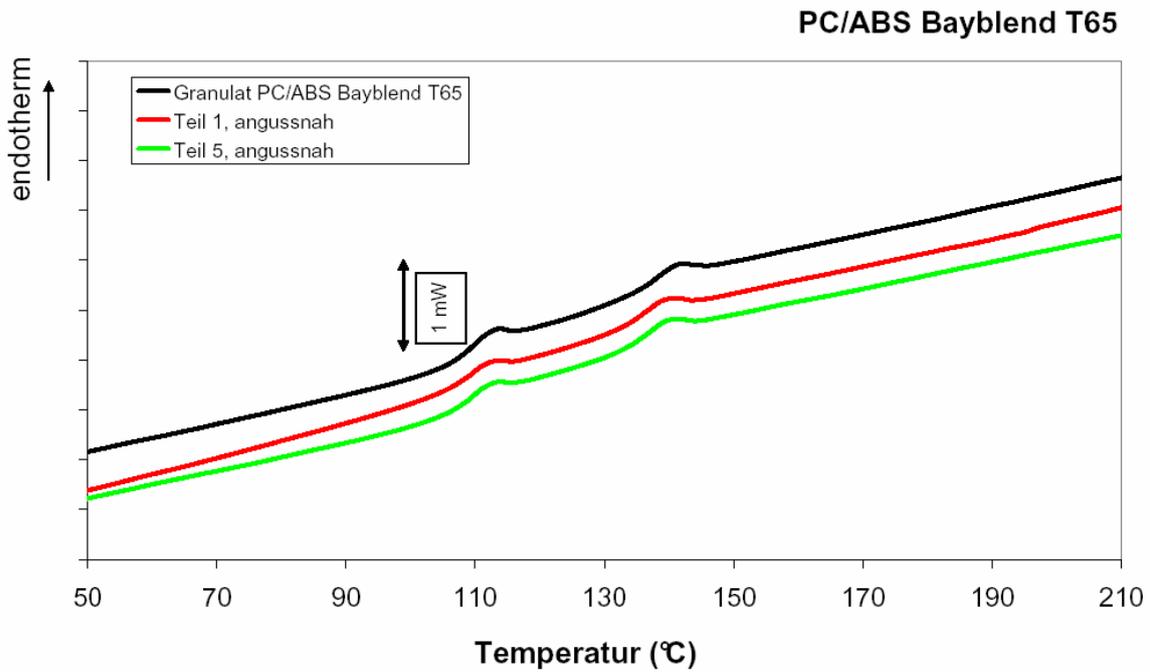


Abb. 85: Gemessene DSC-Kurven; Granulat, Teil 1 und Teil 5 angussnah; Vorkompressionsdruck 1800 bar, Masstemperatur 270 °C, Werkzeugtemperatur 80 °C; PC/ABS Bayblend T65

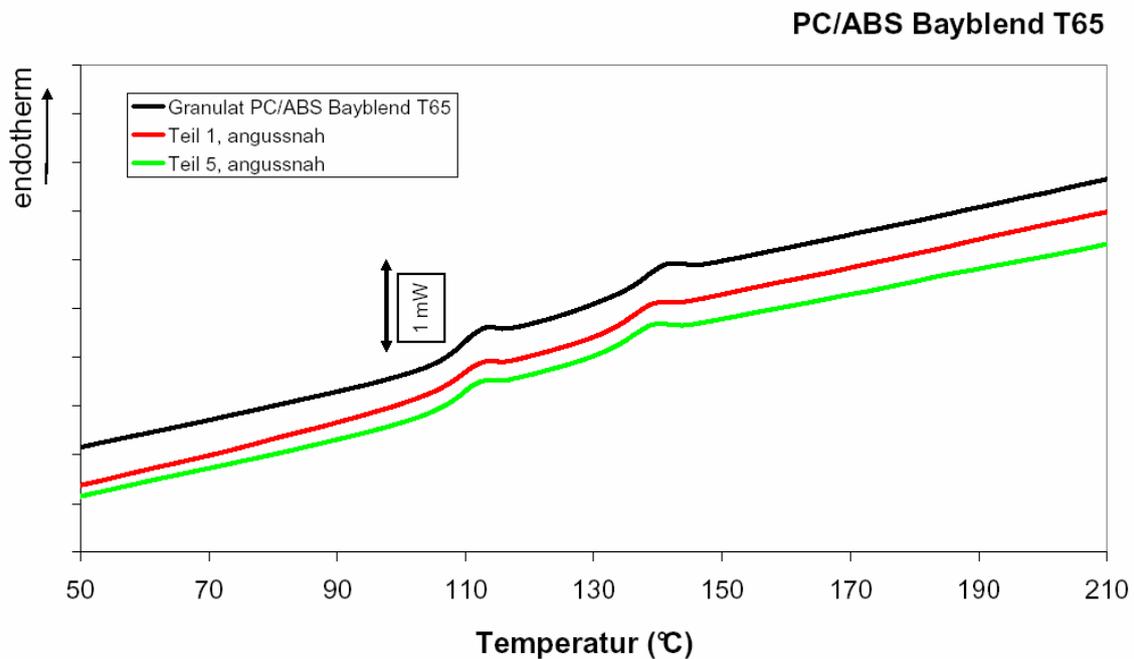


Abb. 86: Gemessene DSC-Kurven; Granulat, Teil 1 und Teil 5 angussnah; Vorkompressionsdruck 1800 bar, Masstemperatur 270 °C, Werkzeugtemperatur 100 °C; PC/ABS Bayblend T65

Für den Werkstoff Polycarbonat PC Makrolon 2405 wurden ebenfalls DSC-Messungen durchgeführt. Die Versuche wurden für zwei Werkzeugtemperaturen (80 °C und 100 °C) und zwei Kompressionsgeschwindigkeiten (150 cm<sup>3</sup>/s und 250 cm<sup>3</sup>/s) durchgeführt. Der Vorkompressionsdruck betrug 1800 bar und die Massetemperatur 300 °C. Um den Einfluss der Verweilzeit des Polymers im Plastifizieraggregat zu analysieren, wurden wiederum der erste und der fünfte Teil angussnah untersucht. Da nur minimale Unterschiede im Glasübergangsbereich gefunden wurden, werden diese in dieser Arbeit nicht genauer beschrieben.

### 5.1.6 Materialien für die Versuche mit dem Batteriegehäuse

In Tabelle 36 sind die untersuchten Polymertypen zusammengestellt. Die Tabelle umfasst den Materialtyp, die Melt Flow Rate (MFR) nach ISO 1133, den Verarbeitungsbereich, den Restfeuchtegehalt F und den Handelsnamen.

Tabelle 36: Zusammenstellung der verwendeten Polymere

Materialtyp	MFR (g/10 min)	Verarbeitungsbereich (°C)	Restfeuchtegehalt F (%)	Handelsname/ Hersteller
PP	30 (230°C/2,16kg)	210 – 250	-	HG 313 MO Borealis
PS	8 (200°C/5,0 kg)	180 – 280	-	PS 495 F BASF

### 5.1.7 Probenvorbereitung des Batteriegehäuse für die DSC

Die Probenentnahme bei dem Batteriegehäuse verursacht, wie bei der Scheckkarte, keine großen Probleme. Mittels Stanzeisen wurde eine Probe im Bereich der Bindenähte entnommen, um den höchsten Gehalt des Materialabbaus zu bestimmen.



Abb. 87: Batteriegehäuse mit Probeentnahmestellen der DSC-Messungen

### 5.1.7.1 Messplan für Polypropylen PP HG 313 MO

In Tabelle 37 ist der Messplan für die DSC-Analysen des Werkstoffs Polypropylen PP HG 313 MO aufgelistet. Diese Formteile wurden mit einem Vorkompressionsdruck von 1100 bar, einer Kompressionsgeschwindigkeit von 60 cm<sup>3</sup>/s und einer Masstemperatur von 230 °C hergestellt. Um den Einfluss der Verweilzeit des Polymers im Plastifizieraggregat zu analysieren, wurde das Granulat mit dem ersten, fünften, zehnten, fünfzehnten und zwanzigsten Teil verglichen. Die Aufheizrate betrug 10 K/min von 25°C auf 250°C und die Abkühlrate wurde auf 5 K/min eingestellt. Als Spülgas diente neuerlich Stickstoff N<sub>2</sub>.

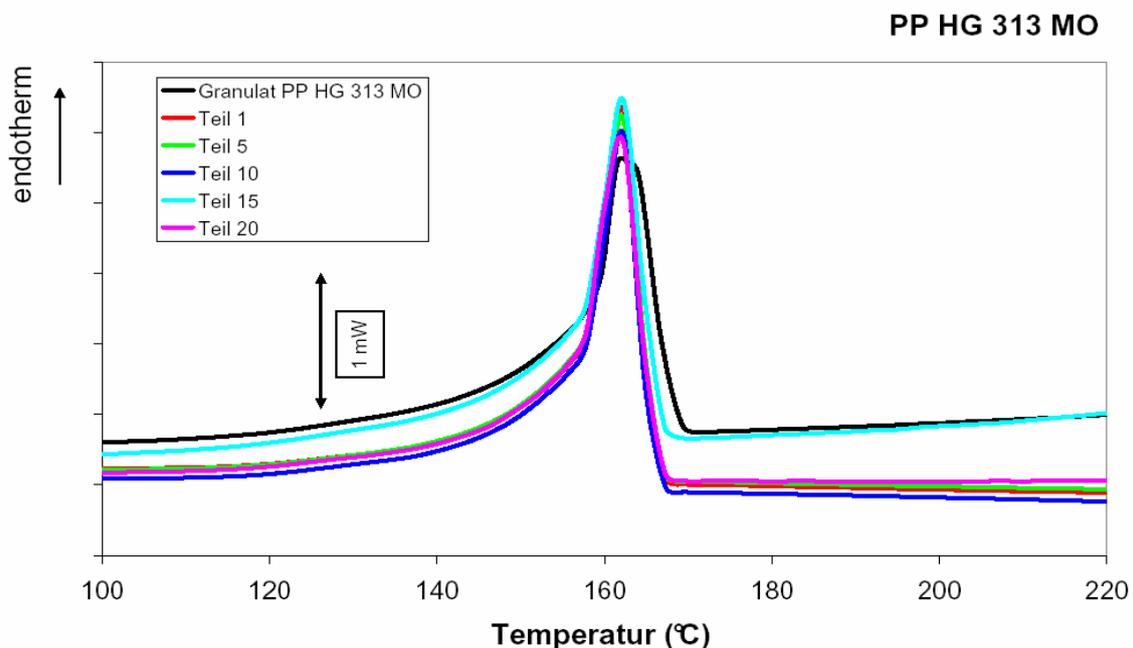
Tabelle 37: Messplan für die DSC-Messung des Batteriegehäus es aus  
Polypropylen PP HG 313 MO

Vorkompressionsdruck (bar)	Kompressionsgeschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	Kavität	Formteilnummer
1100	60	3	1
			5
			10
			15
			20

### 5.1.7.2 Versuchsergebnisse von Polypropylen PP HG 313 MO

Die Abbildung 88 zeigt die Kurvenverläufe des Granulates und die Messungen vom ersten, fünften, zehnten, fünfzehnten und zwanzigsten Teil. Aus der Lage der ge-

messenen Kristallitschmelztemperatur  $T_K$ , welche einen Hinweis auf möglichen Abbau von teilkristallinen Polymeren liefert, kann eine Degradation des untersuchten Polypropylens nicht abgeleitet werden. Beim Granulat findet man die Kristallitschmelztemperatur bei 162,6 °C und alle anderen Formteile liegen im Bereich zwischen 161,5 °C bis 161,8 °C. Zusätzlich zur Kristallitschmelztemperatur kann bei teilkristallinen Kunststoffen noch die Wärmestrommenge, welche der Fläche unterhalb der Kristallisationskurve entspricht, und die Form der Kurve untersucht werden. Dabei ist eine deutlich engere und spitzere Verteilung sichtbar. Weiters nehmen die normalisierten Wärmestrommengen bei den Formteilen (148,8 mJ/g bis 157,4 mJ/g) gegenüber dem Granulat (142,8 mJ/g) zu.



*Abb. 88: Gemessene DSC-Kurven; Granulat, Teil 1, Teil 5, Teil 10, Teil 15 und Teil 20; Kompressionsgeschwindigkeit 60 cm<sup>3</sup>/s, Massetemperatur 230 °C; Polypropylen PP HG 313 MO*

### 5.1.7.3 Messplan für Polystyrol PS 495F

In Tabelle 39 ist der Messplan für die DSC-Analysen des Werkstoffs Polystyrol PS 495F aufgelistet. Diese Formteile wurden mit einem Vorkompressionsdruck von 1800 bar, einer Kompressionsgeschwindigkeit von 60 cm<sup>3</sup>/s und einer Massetemperatur von 250 °C hergestellt. Um den Einfluss der Verweilzeit des Polymers im Plastifizieraggregat zu analysieren, wurde das Granulat mit dem ersten, fünften, zehnten, fünfzehnten und zwanzigsten Teil verglichen.

Tabelle 39: Messplan für die DSC-Messung des Batteriegehäuse aus PS 495F

Vorkompressionsdruck (bar)	Kompressionsgeschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	Kavität	Formteilnummer
1800	60	3	1
			5
			10
			15
			20

#### 5.1.7.4 Versuchsergebnisse von Polystyrol PS 495F

Die Abbildung 89 zeigt die Kurvenverläufe des Granulates und die Messungen vom ersten, fünften, zehnten, fünfzehnten und zwanzigsten Teil. Durch die geringen Unterschiede in der Position des Glasübergangs ist erneut keine eindeutige Aussage über das Abbauverhalten der amorphen Formteile möglich.

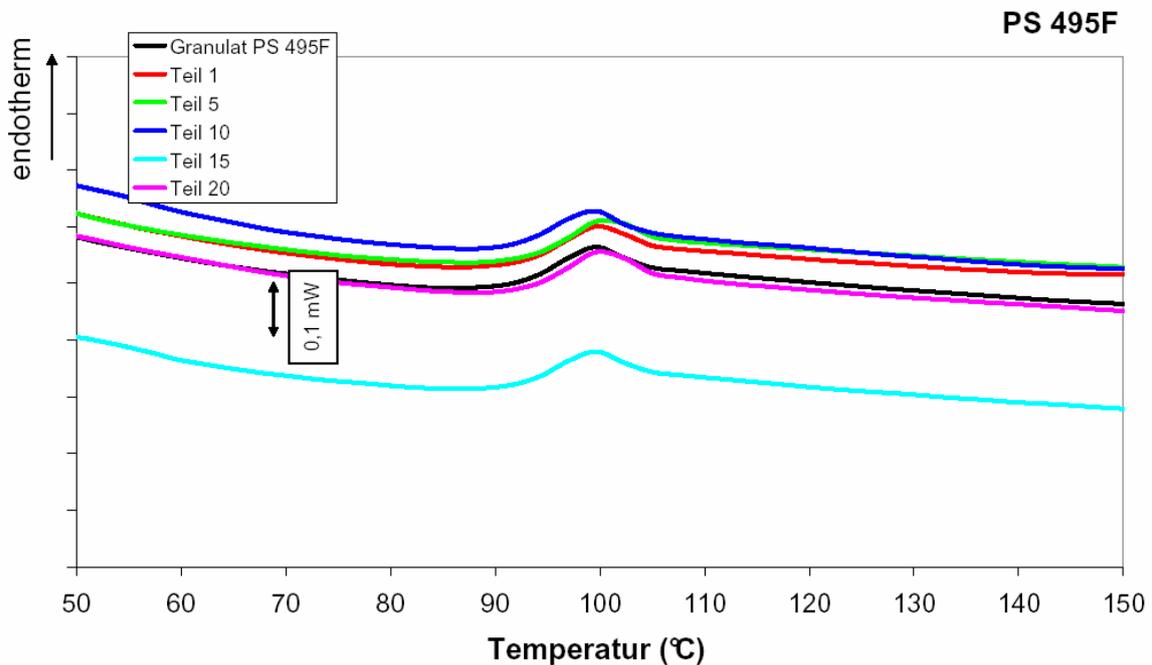


Abb. 89: Gemessene DSC-Kurven; Granulat, Teil 1, Teil 5, Teil 10, Teil 15 und Teil 20; Kompressionsgeschwindigkeit 60 cm<sup>3</sup>/s, Massetemperatur 230 °C; Polystyrol PS 495F

Abschließend kann festgestellt werden, dass die Untersuchungen mittels DSC nur sehr vage Informationen über den thermisch-oxidativen Abbauprozess der Polymere liefern, da zu geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Ergebnissen der Temperatur und der Wärmestrommenge vorhanden sind. Einzig und allein der Einfluss der Verweilzeit konnte durch Messungen des Glasübergangs beziehungsweise der Kristallitschmelztemperatur erahnt werden. Eine Vermutung, warum es zu keinen eindeutigen Resultaten bei den DSC-Messungen kam, ist, dass bei diesen Analysen ein Durchschnittswert über alle Lagen des Bauteils untersucht wurde. Es ist aufgrund der hohen Belastungen anzunehmen, dass obere Schichten stärker beschädigt sind und daher in diesen Bereichen die Zersetzung weiter fortgeschritten ist. Deshalb wurde bei der Scheckkarte, die Außen-, Ober- und Mittelschicht unabhängig voneinander untersucht. Da diese Probenvorbereitung sehr zeitintensiv ist und nur geringe Materialmengen erzeugt werden können, wurden diese Proben ausschließlich mit der Größenausschluss-Chromatographie (SEC) untersucht.

Grundsätzlich ist darauf hinzuweisen, dass die Analysemethode mittels DSC für Untersuchungen des Degradationsverhaltens, von den in dieser Arbeit verwendeten Polymeren bei diesen Einstellparametern, nicht gut geeignet ist. Sie ist daher nur als unterstützendes Mittel für die nachfolgende Prüfung mittels Größenausschluss-Chromatographie zu verstehen.

## **5.2 Grundlagen der Größenausschluss-Chromatographie**

Die Größenausschluss-Chromatographie (engl.: Size Exclusion Chromatography SEC) stellt eine zweite und sehr genaue Methode zur Untersuchung des Abbauverhaltens von Polymeren dar. Sie erlaubt die Fraktionierung eines Polymers sowie die Bestimmung der Molmassenverteilung.

### **5.2.1 Messprinzip**

Der wichtigste Teil der Größenausschluss-Chromatographie ist die Säule, welche mit einem kugelförmigen, hochvernetzten Polystyrol mit einer definierten Porengrößenverteilung ( $10^1$ - $10^5$  nm) gefüllt ist. Die Füllung wird als stationäre Phase und das kontinuierlich strömende Lösungsmittel als mobile Phase bezeichnet [25].

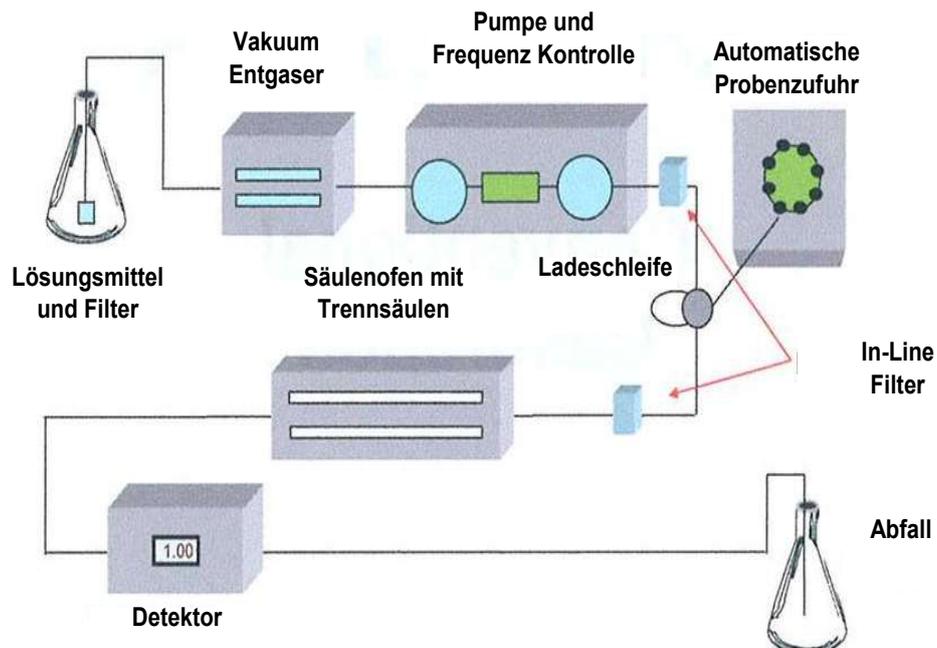


Abb. 90: Schematischer Aufbau einer Größenausschluss-Chromatographie Anlage [26]

Die Trennung erfolgt, da kleine Polymermoleküle in der stationären Phase länger als die größeren Moleküle verweilen können (sie haben mehrere Poren zur Auswahl), weshalb diese Methode als Size Exclusion Chromatography (SEC) bezeichnet wird. Wegen ihrer kürzeren Verweilzeit werden zunächst die Teilchen mit größerem hydrodynamischen Volumen und später jene mit kleinerem Volumen eluiert. Die Detektion erfolgt in der Regel durch Messung des Brechungsindex oder der UV-Absorption des Eluats. Im Chromatogramm wird das Detektionssignal als Funktion des Elutionsvolumens  $V_e$  aufgetragen [25].

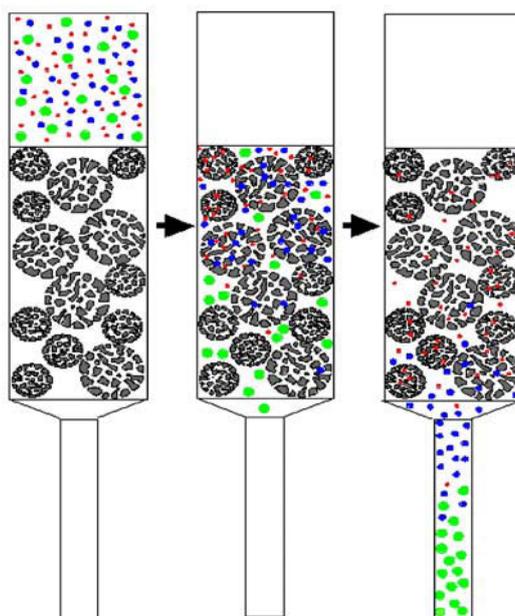


Abb. 91: Schematische Darstellung der Trennsäule in einer SEC

Die SEC ist keine Absolutmethode und setzt eine Eichung mit Polymeren enger Molmassenverteilung voraus. Für ein Polymer-Lösungsmittel-System steht  $V_e$  in Bezug zur Molmasse  $M$  über die Gleichung 42, wobei  $a$  und  $b$  Konstanten sind und die Gleichung den linearen Bereich der Eichkurve beschreibt.

$$\log M = a - b \cdot V_e \quad (42)$$

Aus dem gemessenen  $V_e$  lässt sich über eine Eichkurve ( $b$ )  $\log M$  ermitteln. Mit  $\log M$  kann die Elutionskurve schließlich in die Verteilungskurve ( $c$ ) umgerechnet werden (Abb. 92). Aus der Flory-Fox-Theorie der Lösungsviskosität folgt, dass die Größe des Polymerknäuels mit der Grenzviskosität  $[\eta] \cdot M$  in Beziehung steht. Daher ist es möglich, eine universelle Kalibrierung einer SEC-Säule durchzuführen, indem man  $\log([\eta] \cdot M)$  gegen  $V_e$  aufträgt. Der obere Teil der Kurve, wo die Linearität beginnt abubrechen, wird als Ausschlussgrenze und der untere Teil als Trennschwelle bezeichnet. Hier beginnt die Kurve parallel zur  $y$ -Achse zu verlaufen und kennzeichnet damit den Bereich, wo keine weitere Unterscheidung der Teilchengrößen möglich ist [25].

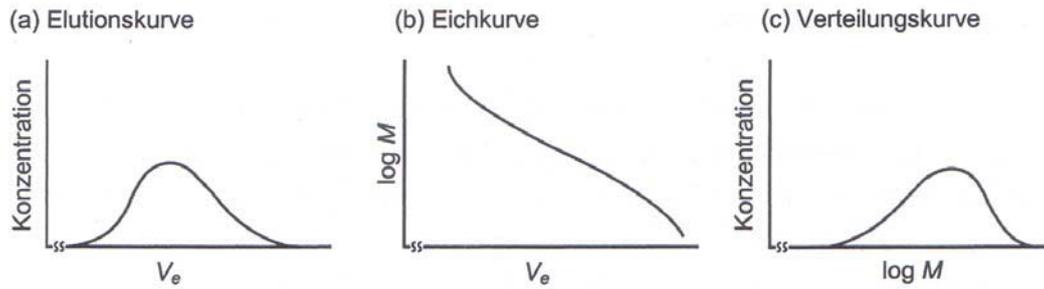


Abb. 92: SEC-Elutionskurve (a) und Umwandlung mittels Eichkurve (b) in Verteilungskurve (c) [25]

Die Qualität der Säule ist umso höher, je enger beziehungsweise spitzer die Verteilung der Kurve ist. Die Güte wird von verschiedenen Einflussfaktoren, wie der Viskosität der mobilen Phase, der Form, der Größe und der Packungsdichte der stationären Phase bestimmt. Zusätzlich kann es passieren, dass die Teilchen nicht den schnellsten Weg durch die Säule wählen, sondern dass es zu Rück- und Axialdiffusion kommt, wodurch sich der Peak verbreitert. Die Anzahl der theoretischen Böden  $N$  erhöht ebenfalls die Qualität der Chromatogramme und ist verknüpft mit der halben Höhe des Peaks  $b_{0,5}$  und der Retardationszeit  $t_R$  [26].

$$N = 5,54 \cdot \left( \frac{t_R}{b_{0,5}} \right)^2 \quad (43)$$

Die Abbildung 93 zeigt schematisch eine Molmassenverteilung eines Polymeren, wo lange und kurze Molekülketten sichtbar sind. Die Molmasse setzt sich aus der Summe der Molmassen der Wiederholungseinheiten zusammen. Eine enge Molmassenverteilung bedeutet eine geringe Anzahl von Fraktionen (hohe Einheitlichkeit). Eine breite Verteilung weist hingegen auf viele Fraktionen und kleine Anzahl der Moleküle pro Fraktion oder unregelmäßige Verteilung der Moleküle hin. Da Polymere nicht einheitlich in ihrer Molmasse sind, kann ein Mittelwert angegeben werden. Man unterscheidet zwischen der zahlengemittelten Molmasse  $M_n$ , der gewichtsgemittelten Molmasse  $M_w$  und dem zentrifugalen Molmassenmittelwert  $M_z$ . Der Polydispersitätsparameter stellt den Quotienten von  $M_w$  und  $M_n$  dar.

Wird das Polymer durch hohe Temperaturen abgebaut, verschiebt sich die Verteilung zu niedrigerer Molmasse. Im Falle eines statistischen Abbaus nehmen die gewichtsgemittelte Molmasse  $M_w$  sowie der zentrifugale Molmassenmittelwert  $M_z$  ab, wobei die zahlengemittelte Molmasse  $M_n$  zunimmt. Der Polydispersitätsparameter nimmt bei einer thermischen Zersetzung ab, wobei die Messungenauigkeit bei ungefähr fünf Prozent liegt.

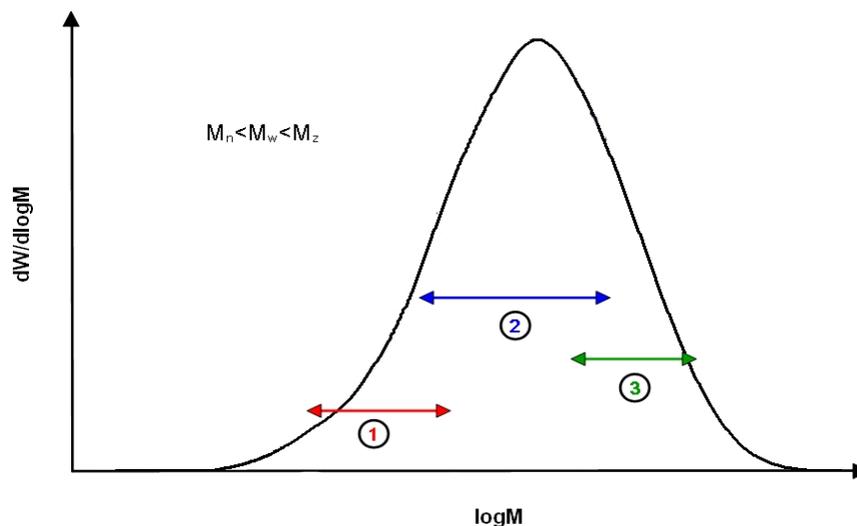


Abb. 93: Molmassenverteilung eines Polymeren; 1: Bereich in dem  $M_n$  üblicherweise liegt, 2: Bereich in dem  $M_w$  üblicherweise liegt, 3: Bereich in dem  $M_z$  üblicherweise liegt

## 5.2.2 Experimentelles zur SEC-Messung

Wie bei den DSC Messungen werden Teile des Batteriegehäuses bei unterschiedlichen Verweilzeiten und Teile der Scheckkarte angussnah bzw. angussfern untersucht. Zusätzlich werden Mittel-, Ober- (hohe Scherraten) und Außenschicht gemessen, um Aufschlüsse über die unterschiedlichen Schichten zu erlangen.

### 5.2.2.1 Messapparatur

Für die SEC-Untersuchungen war, im Fall des Batteriegehäuses, keine spezielle Behandlung notwendig. Bei den Scheckkarten-Versuchen wurden die Mittel-, Ober- und die Außenschicht geprüft, wodurch zusätzliche Vorbereitungen nötig waren. Die Messungen sind mit einem Chromatographen des Typs SEC 220 beziehungsweise SEC 50, (Polymer Laboratories, Church Stretton, UK) durchgeführt worden

(Abb. 94). Diese Analysen wurden am Institut für Chemie der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben durchgeführt.



Abb. 94: SEC 220 (Polymer Laboratories)

### 5.2.2.2 Auswertungen

Die Molmassenverteilung der Polypropylenproben wurden bei  $135 \pm 0,02$  °C mit einem SEC Chromatographen 220 der Firma Polymer Laboratories gemessen. Nachfolgend war ein Differenzialbrechungsindex (DRI) Detektor (Polymer Laboratories) und ein Differenzialviskosimeter des Typs: 210 R (Viscotek, Houston, USA) angeschlossen. Die Trennung erfolgte mit zwei Säulen, welche mit Styrol-divinylbenzol (PLgel® Mixed-A LS, Teilchengröße: 20  $\mu$ m, Länge: 300 mm,  $\varnothing$  7 mm) gefüllt waren.

1,2,4-Trichlorobenzene (Acros Organics, Geel, Belgien) mit 0,0125 prozentiger (W/V) 2,6 Di-tert-Butyl (4-methylphenol) (BHT) wurde als Lösungsmittel und nach durchgeführter Filtration durch einen 0,45- $\mu$ m PTFE-Filter als Eluat verwendet. Vor dem Eintritt in die Pumpe wurde es mit einem On-Line-Entgaser PL-DG2 entgast (Erc Inc., Kawaguchi, Japan). Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 0,5 ml/min.

Die Molmassenverteilung der Polystyrole wurde mit einem SEC 50 Chromatograph der Firma Polymer Laboratories, welcher mit der gleichen Art von Detektoren wie

der SEC 220 ausgerüstet war, getestet. Das Tetrahydrofuran mit 0,0125 prozentiger (W/V) 2,6 Di-tert-Butyl (4-methylphenol) (BHT) diente als Lösungsmittel und Eluationsmittel. Die Trennung erfolgte wieder mit zwei Säulen, die mit Styrol-divinylbenzol (PLgel® Mixed-C LS, Teilchengröße: 5  $\mu\text{m}$ , Länge: 300 mm,  $\varnothing$  7 mm) gefüllt waren. Die Messtemperatur betrug 30 °C und die Strömungsgeschwindigkeit 0,5 ml/min.

Die Lösungsmittelvorbereitung erfolgte mit 8 bis 20 mg des Polymers (in Abhängigkeit des verfügbaren Materials) in 10 ml des Lösungsmittels, um Konzentrationen von 0,8 bis 2 mg/ml zu erhalten. Diese wurden fünfzehn Minuten lang mit Stickstoff bei Zimmertemperatur gespült, um oxidativen Abbau während der Auflösung zu vermeiden. Der Stickstoff wurde mit einem Oxisorb® Gasreinigungssystem (Linde AG, Höllriegelskreuth, D) gereinigt und enthielt weniger als 0,0001 % Sauerstoff. Die Proben wurden danach bei 160 °C im Falle des Polypropylens und bei 30 °C im Falle des Polystyrols zwei Stunden lang geschüttelt und anschließend durch einen 0,2  $\mu\text{m}$  Filter vor der Einspritzung filtriert.

Die Berechnung der gewichtsgemittelten Molmasse  $M_w$ , des zentrifugalen Molmassenmittelwertes, der zahlengemittelten Molmasse  $M_n$  und des Polydispersitätsparameters erfolgte entsprechend der Methode der Universalkalibrierung [27].

### 5.2.3 Probenvorbereitung der Scheckkarte für die SEC

Da, wie schon zuvor erwähnt, ein einfaches Ausstanzen der Probekörper keine ausreichende Genauigkeit bei der DSC-Messung ergab (Verteilung über die Dicke des Bauteils), wurden für die Scheckkarte Polymerlösungen zur Analyse mittels SEC erstellt (voriger Abschnitt). Diese Lösungen wurden einerseits mit der Mittelschicht und andererseits mit der Oberschicht (30 $\mu\text{m}$  unter der Außenschicht) der Scheckkarte hergestellt. Zusätzlich wurde auch die Außenschicht, welche der eingefrorenen Randschicht entspricht (Abb. 95), zur Lösungsherstellung verwendet. In Abb. 96 sind die angussnahen und angussfernen Bereiche markiert, welche für das Mikrotomschneiden verwendet wurden.

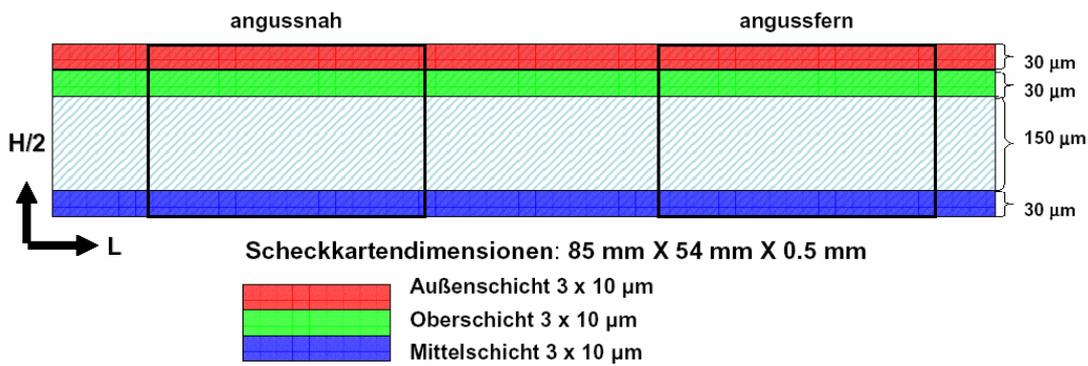


Abb. 95: Mittel-, Ober- und Außenschicht der Scheckkarte

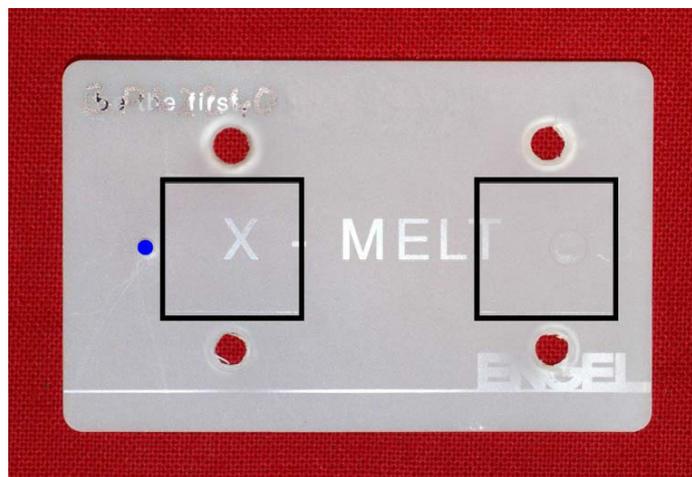


Abb. 96: Scheckkarte mit Entnahmestellen der DSC-Messungen; angezeichneter Bereich für die SEC-Messungen; angussnah und angussfern, Angusspunkt (blau)

Um an die Mittelschicht des Bauteils zu kommen, musste die Dicke von 0,5 mm auf 0,25 mm mittels eines Mikrotomschneiders reduziert werden (Abb. 99). Schichten zwischen 10 µm bis 30 µm wurden abgetragen und dabei die Mittel-, Ober- und Außenschicht zur Lösungsmittelherstellung genutzt. Dazu wird die Probe mit einem flüssigen Kunstharz eingebettet, um es in weiterer Folge schneiden zu können [28].

Diese Technik konnte für die Proben der Scheckkarte teilweise angewendet werden, wobei zylindrische Epoxidharzproben hergestellt wurden (Abb. 97). Die ausgeschnittenen Probekörper wurden danach auf den Kunstharzkörper aufgeklebt, wobei weitere Probleme auftraten. Es erwies sich als überaus schwierig, die Proben ohne

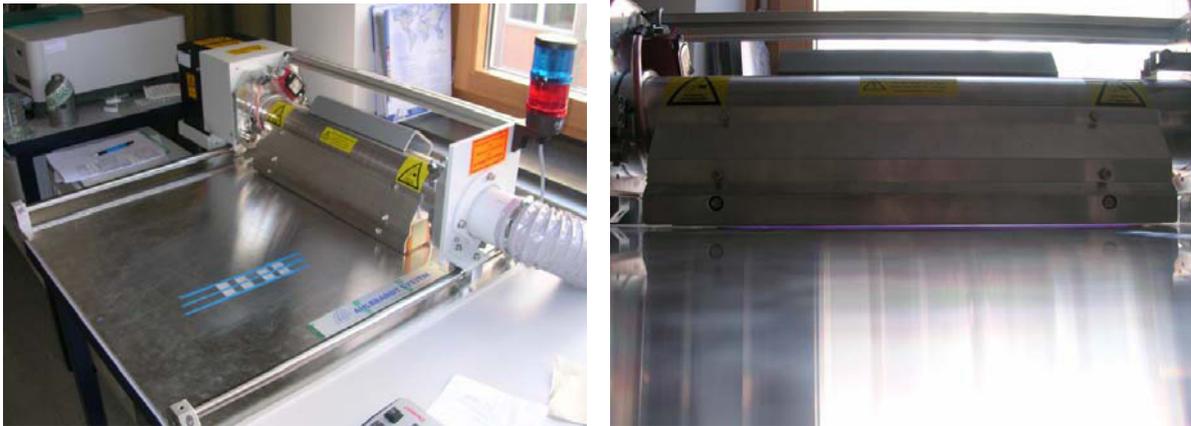
Lufteinschlüsse aufzukleben, wodurch sich die tragende Fläche verringerte und die Festigkeit dramatisch abnahm.



Abb. 97: Aufgeklebte Probekörper auf K unsthazylinder; Poly styrol und Polycarbonat

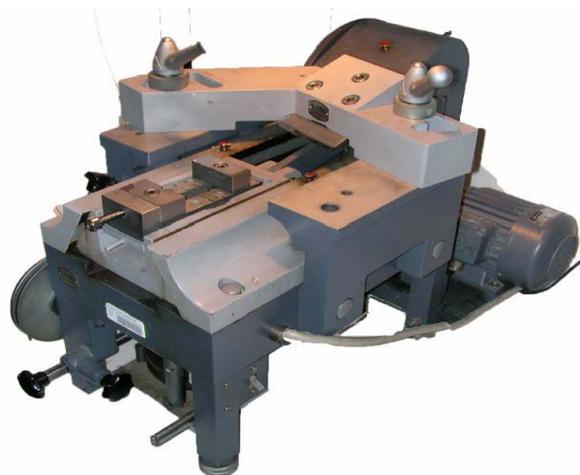
Trotz guter Klebung kam es zu Problemen mit der Haftung der Probe auf dem Gießkörper. Daraufhin wurde eine Oberflächenaktivierung der Polymere durchgeführt, wobei sich nach mehreren Tests die Behandlung mittels Coronagas als erfolgreich zeigte. Grundsätzlich wird bei der Coronabehandlung ein zwischen zwei Elektroden hochfrequentes Wechselfeld (Frequenz  $f = 10 \text{ Hz}$  bis  $40 \text{ Hz}$ , Spannung  $U = 1 \text{ kV}$  bis  $25 \text{ kV}$ ) mit einem Generator erzeugt. Aufgrund der hohen elektrischen Feldstärke werden Elektronen, welche sich in der Atmosphäre befinden, beschleunigt und kollidieren mit Molekülen im Luftspalt. Hierbei entstehen mit Sauerstoff- oder Stickstoffmolekülen der Luft positive und negative Ionen sowie angeregte Atome oder Moleküle (z.B.: Radikale). Dieses ionisierte Gas wird auch als „Kaltes Plasma“ oder „Coronagas“ bezeichnet. Es kann mit der zu behandelten Polymeroberfläche reagieren und zu einer Funktionalisierung der Moleküle führen [29].

Die Coronabehandlung der Polymere erfolgte mit einem Gerät der Firma Ahlbrandt System GmbH (Lautenbach, D), wo die zu behandelnde Probe auf einer rechteckigen Elektrode befestigt wird. Diese ist unbeweglich und in einem definierten Abstand wird die Gegenelektrode mit einer Geschwindigkeit von  $0,5 \text{ m/s}$  bei einer Spannung von  $800 \text{ V}$  über die Probenoberfläche gezogen (Abb. 98).



*Abb. 98: Gerät zur Coronabehandlung (Ahlbrandt System G mbH; Probenbefestigung auf Elektrode (links); ionisiertes Gas bei m Überfahren der Probe (rechts)*

Das Mikrotom der Firma R. Jung GmbH (Heidelberg, D) mit seinen wesentlichen Komponenten, wie zum Beispiel Schneidmesser und Probeneinspannung, ist in Abb. 99 dargestellt. Die Probenaufnahme führt mittels eines Übersetzungshebels eine ebene, horizontale Bewegung auf einer Schiene durch. Die Dickeneinstellung erfolgt über eine Kurbel, wodurch verschieden dicke Schichten abgeschabt werden können. Eine große Fehlerquelle stellt die Einspannung der zylindrischen Probe dar, da die quadratische 20 mm Probe bzw. der Harzkörper nicht planparallel auf der Probeneinspannung eingestellt werden kann. Aus diesem Grund werden gewisse Teile des Polymerblättchens früher als der Rest der Probe abgeschabt und es ist nicht möglich, genau vorherzusagen, welche Schichttiefe bereits erreicht wurde.



*Abb. 99: Mikrotomschneider der Firma R. Jung GmbH*

### 5.2.3.1 Messplan der Scheckkarte

In Tabelle 40 ist der Messplan der Scheckkarte für die SEC-Messungen des Werkstoffs Polystyrol PS 495F aufgelistet. Zwei Vorkompressionsdrücke (1450 bar und 1600 bar) und zwei Kompressionsgeschwindigkeiten (90 cm<sup>3</sup>/s und 150 cm<sup>3</sup>/s) standen bei dieser Messserie im Mittelpunkt. Um den Einfluss der Verweilzeit und der Scherrate des Polymers im Plastifizieraggregat zu analysieren, wurden jeweils der erste und der fünfte Teil angussnah und angussfern untersucht.

Tabelle 40: Messplan für die SEC-Messung der Scheckkarte aus Polystyrol PS 495F

Vorkompressionsdruck (bar)	Kompressionsgeschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	Formteile		
		Teil	Abstand	Schicht
1450	90	Teil 1	angussnah	Oberschicht
				Mittelschicht
			angussfern	Oberschicht
				Mittelschicht
		Teil 5	angussnah	Oberschicht
				Mittelschicht
			angussfern	Oberschicht
				Mittelschicht
1600	90	Teil 1	angussnah	Außenschicht
				Oberschicht
				Mittelschicht
			angussfern	Außenschicht
				Oberschicht
				Mittelschicht
		Teil 5	angussnah	Oberschicht
				Mittelschicht
angussfern	Oberschicht			
	Mittelschicht			

Vorkompressionsdruck (bar)	Kompressionsgeschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	Formteile		
		Teil	angussnah	angussfern
1600	150	Teil 1	angussnah	Oberschicht
			angussnah	Mittelschicht
			angussfern	Oberschicht
			angussfern	Mittelschicht
		Teil 5	angussnah	Oberschicht
			angussnah	Mittelschicht
			angussfern	Oberschicht
			angussfern	Mittelschicht

### 5.2.3.2 Versuchsergebnisse

In Abb. 100 bis 102 sind Kurvenverläufe vom Werkstoff Polystyrol PS 495F dargestellt, welcher bei einem Vorkompressionsdruck von 1450 bar und einer Kompressionsgeschwindigkeit von 90 cm<sup>3</sup>/s verarbeitet wurde. Die Massetemperatur bei der Verarbeitung betrug 230°C und die Werkzeugtemperatur 40 °C. Die Messungen wurden für den ersten und den fünften Teil der Messserie angussnah und angussfern für die Mittel- und Oberschicht durchgeführt.

Die Abbildung 100 zeigt die Kurvenverläufe des Granulats, die Messungen vom ersten Teil angussnah für die Mittel- und Oberschicht und zusätzlich angussfern für die Oberschicht. Da es bei einigen Teilen Probleme mit der Haftung der Proben auf dem Epoxidharz gab, löste sich der erste Teil angussfern vorzeitig und damit war keine Entnahme der Mittelschicht möglich. Bei Betrachtung der Kurven ist auffallend, dass der Beginn dieser nahezu gleich verläuft und nur der angussferne Kurvenverlauf etwas abweicht. Die Kurven des Formteils liegen höher, was auf eine Zunahme der Häufigkeit der Polymerketten mit mittlerer Molmasse hinweist. Das Granulat besitzt eine breitere Verteilung mit einem höheren Anteil an langkettigen Polymeren und besonders die gewichtsgemittelte Molmasse  $M_w$  und vor allem der zentrifugale Molmassenmittelwert  $M_z$  des Granulats steigen deutlich an. Ein verhältnismäßig deutlicher Unterschied ergibt sich beim zahlengemittelten Molmassenwert  $M_n$ , welcher bei den verarbeitenden Bauteilen höher ist. Der

Polydispersitätsparameter ist bei den Messungen der Scheckkarte niedriger, was auf eine Degradation hinweist. Der Abbau der Oberschicht gegenüber der Mittelschicht ist beim ersten Formteil nicht sichtbar und einzig mit Hilfe des Zahlenmittels kann ein geringer Unterschied festgestellt werden (Tab. 41).

Die Abbildungen 101 und 102 zeigen die Kurvenverläufe des Granulats und die Messungen vom fünften Teil angussnah und angussfern für die Mittel- und Oberschicht. Wie bei Abb. 100 verläuft der Beginn der Kurven der Probekörper nahezu identisch, doch, im Gegensatz zum Granulat, steigt der zahlengemittelte Molmassenwert  $M_n$  deutlich an, was eine Zunahme der kurzen Molekülketten anzeigt und somit mit einem Materialabbau in Verbindung gebracht werden kann (Tab. 41). Durch die breitere Verteilungskurve für das Granulat ist besonders der zentrifugale Molmassenmittelwert  $M_z$  höher, welcher ein Indikator für die langen Molekülketten ist. Der Abbau der Oberschicht gegenüber der Mittelschicht ist beim fünften Formteil angussfern gut sichtbar. Der gewichtsgemittelte Molmassenwert  $M_w$  und der zentrifugale Molmassenmittelwert  $M_z$  zeigen die für eine Degradation typische Tendenz nach unten. Bei Betrachtung der Tabelle 41 ist der starke Abfall des zentrifugalen Molmassenmittelwerts  $M_z$  von den Formteilen gegenüber dem Granulat sichtbar. Weiters ist ein deutlicher Anstieg des zahlengemittelten Molmassenwertes  $M_n$  und ein Abfall des Polydispersitätsparameters erkennbar, welche beide starke Indizien für einen Abbau sind.

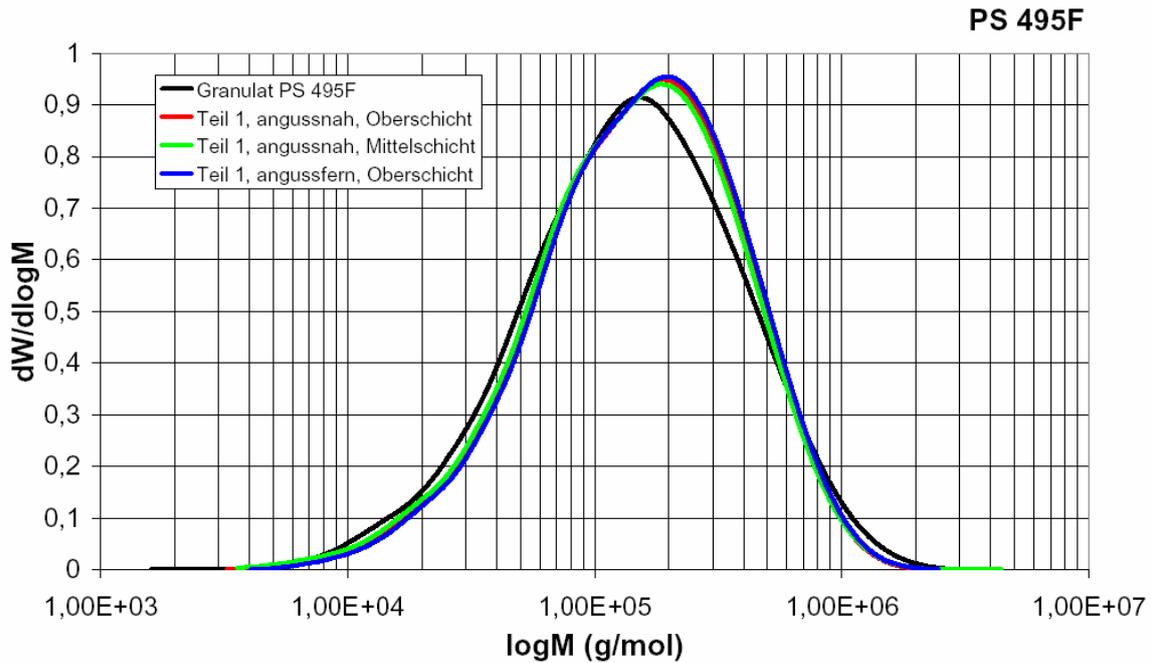


Abb. 100: Gemessene SEC-Kurven; Granulat, Teil 1, angussnah, Ober- und Mittelschicht und angussfern Oberschicht; Vorkompressionsdruck 1450 bar, Kompressionsgeschwindigkeit  $90 \text{ cm}^3/\text{s}$ , Masstemperatur  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Polystyrol PS 495F

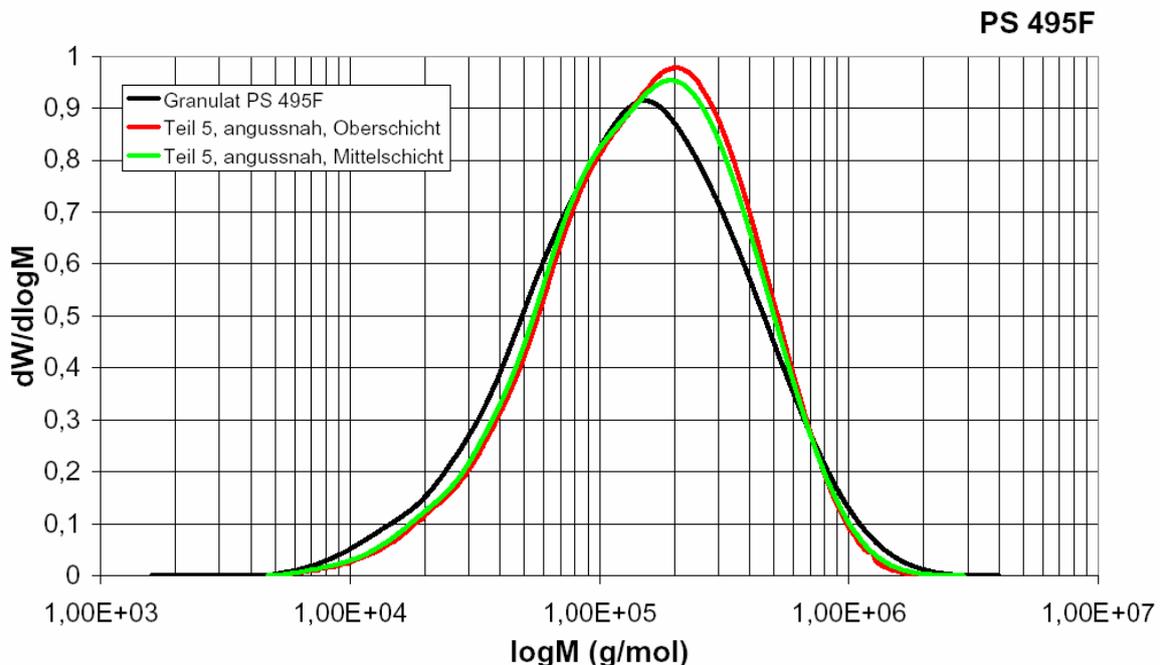


Abb. 101: Gemessene SEC-Kurven; Granulat, Teil 5, angussnah, Ober- und Mittelschicht; Vorkompressionsdruck 1450 bar, Kompressionsgeschwindigkeit  $90 \text{ cm}^3/\text{s}$ , Masstemperatur  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Polystyrol PS 495F

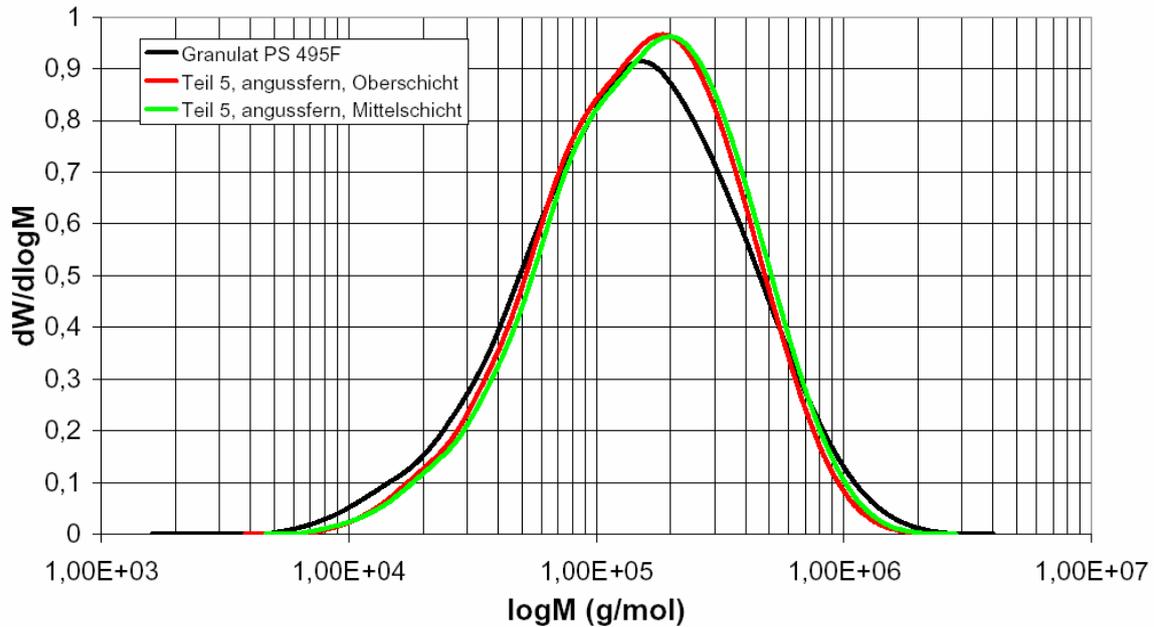


Abb. 102: Gemessene SEC-Kurven; Granulat, Teil 5, angussfern, Ober- und Mittelschicht; Vorkompressionsdruck 1450 bar, Kompressionsgeschwindigkeit  $90 \text{ cm}^3/\text{s}$ , Massetemperatur  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Polystyrol PS 495F

Tabelle 41: Zusammenfassung der Ergebnisse der SEC-Untersuchung für Polystyrol PS 495F; T Teilnummer, Ag N angussnah, AgF an gussfern, Os Oberschicht, Ms Mittelschicht

Bezeichnung	Granulat	T1.AgN.Os	T1.AgN.Ms	T1.AgF.Os
$M_n$ (g/mol)	81000	88700	84300	93200
$M_w$ (g/mol)	225500	220000	216900	226000
$M_z$ (g/mol)	472900	412000	418800	423100
$M_w/M_n$	2,8	2,5	2,6	2,5

Bezeichnung	Granulat	T5.AgN.Os	T5.AgN.Ms	T5.AgF.Os	T5.AgF.Ms
$M_n$ (g/mol)	81000	96800	93200	93400	97100
$M_w$ (g/mol)	225500	225400	223800	213400	226600
$M_z$ (g/mol)	472900	404000	421100	395100	420900
$M_w/M_n$	2,8	2,3	2,4	2,3	2,3

In Abb. 103 bis 106 sind Kurvenverläufe vom Werkstoff Polystyrol PS 495F dargestellt, welcher bei einem Vorkompressionsdruck von 1600 bar und einer Kompressionsgeschwindigkeit von 90 cm<sup>3</sup>/s verarbeitet wurde. Die Massetemperatur bei der Verarbeitung betrug 230°C und die Werkzeugtemperatur 40 °C. Die Messungen wurden für den ersten und den fünften Teil der Messserie angussnah und angussfern für die Mittel- und Oberschicht durchgeführt. Zusätzlich wurden für den ersten Teil noch Untersuchungen der Außenschicht, welche der eingefrorenen Randschicht entspricht, vorgenommen.

Die Abbildung 103 zeigt die Kurvenverläufe des Granulats und die Messungen vom ersten Teil angussnah für die Mittel-, Ober- und Außenschicht. Bei Betrachtung der Kurven ist auffallend, dass der Beginn der Kurven nahezu gleich verläuft, was auch der zahlengemittelte Molmassenwert  $M_n$  (Tab. 42) bestätigt. Lediglich die Außenschicht weist einen deutlich höheren Wert auf, welcher in diesem Ausmaß nicht verständlich ist. Das Granulat besitzt eine breitere Verteilung mit einem höheren Anteil an langkettigen Polymeren und besonders die gewichtsgemittelte Molmasse  $M_w$  und vor allem der zentrifugale Molmassenmittelwert  $M_z$  des Granulats steigen deutlich an. Ausnahmen bilden hier wieder die Messung der Außenschicht, welche ebenfalls hohe Werte aufweist. Der Polydispersitätsparameter ist bei allen Schichten der Scheckkarte tiefer, was auf eine Degradation hinweist. Der Abbau der Ober- und Außenschicht gegenüber der Mittelschicht fällt beim ersten Formteil sehr gering aus.

Die Abbildung 104 zeigt die Kurvenverläufe des Granulats und die Messungen vom ersten Teil angussfern für die Mittel-, Ober- und Außenschicht. Wie bei Abb. 103 verläuft der Kurvenbereich der niedrigen Molmassen von Mittel- und Oberschicht nahezu identisch und trotzdem sinkt der zahlengemittelte Molmassenwert  $M_n$ , was bei genauerer Betrachtung womöglich auf die breitere Ausbuchtung der Verteilungskurve beider Formteile zurückzuführen ist. Der Molmassenwert  $M_n$  der Außenschicht ist deutlich höher, was der Kurvenverlauf nicht wirklich verdeutlichen kann. Durch die breitere Verteilung des Granulats sind die gewichtsgemittelte Molmasse  $M_w$  und der zentrifugale Molmassenmittelwert  $M_z$  höher. Der Abbau der Oberschicht gegenüber der Mittelschicht ist beim ersten Formteil angussfern erneut nicht sichtbar. Die Außenschicht hingegen zeigt bessere Werte des gewichtsgemittelten Molmassenwertes  $M_w$  und des zentrifugalen Molmassenmittelwertes  $M_z$ ,

was auf die geringere Scherung der Außenschicht hinweist. Diese kühlt bei Wandkontakt mit dem Werkzeug sofort ab und zeigt daher den geringsten molekularen Abbau. Bei genauer Betrachtung der Tabelle 42 wird ersichtlich, dass ein starker Abfall des gewichtsgemittelten Molmassenwertes  $M_w$  und des zentrifugalen Molmassenmittelwerts  $M_z$  vom angussfernen Formteil gegenüber dem angussnahen stattfindet. Dies deutet auf die höhere Scherbelastung des Materials in Bereichen längerer Fließwege hin.

Die Abbildungen 105 und 106 zeigen die Kurvenverläufe des Granulats und die Messungen vom fünften Teil angussnah und angussfern der Mittel- und Oberschicht. Wie zuvor verläuft der Kurvenbereich der niedrigen Molmassen ähnlich und trotzdem sinkt der zahlengemittelte Molmassenwert  $M_n$ , was bei genauerer Betrachtung wieder auf die breitere Ausbuchtung der Verteilungskurve beider Formteile zurückzuführen ist. Das Granulat besitzt eine breitere Verteilung mit einem höheren Anteil an langkettigen Polymeren und besonders die gewichtsgemittelte Molmasse  $M_w$  und vor allem der zentrifugale Molmassenmittelwert  $M_z$  des Granulats steigen deutlich an. Der Abbau der Oberschicht gegenüber der Mittelschicht ist beim fünften Formteil angussnah und angussfern sichtbar. Dieses Phänomen kann mit der erhöhten Scherbelastung der Oberschicht gegenüber der Mittelschicht erklärt werden. Die Schergeschwindigkeit ist am Rand der eingefrorenen Randschicht, welche genau 30  $\mu\text{m}$  unterhalb der Oberfläche liegt, am höchsten und fällt dann zur Kanalmitte hin bis auf null ab. Der Polydispersitätsparameter der Proben aus den Scheckkarten ist ebenfalls tiefer als beim Granulat, was wieder auf einen Materialabbau hinweist.

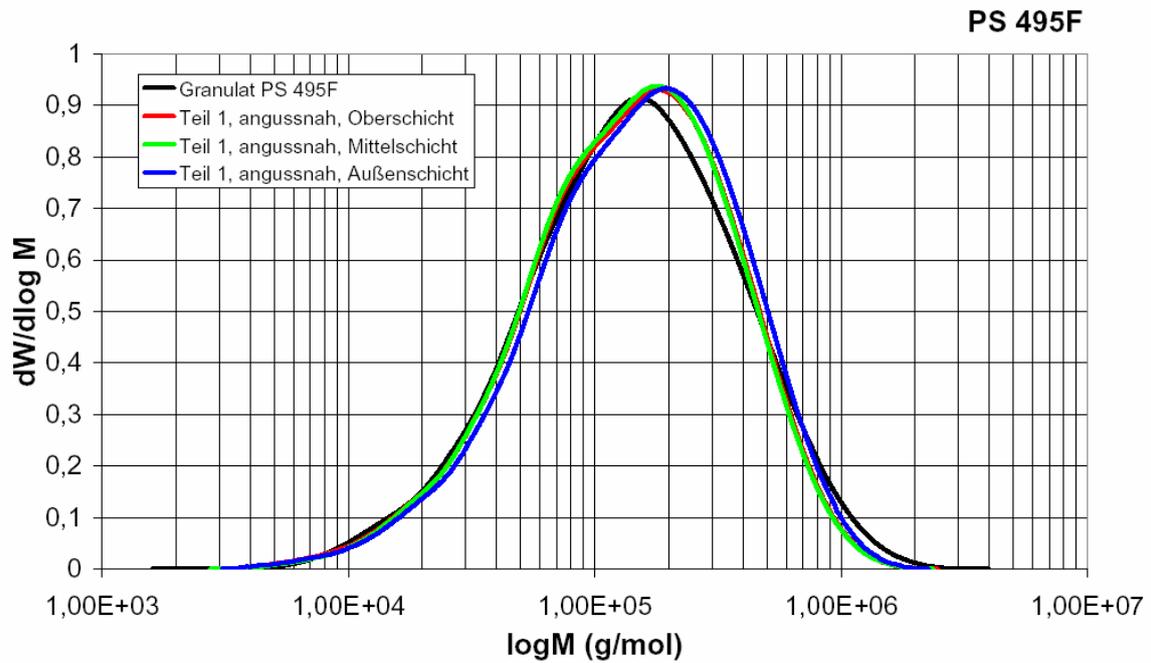


Abb. 103: Gemessene SEC-Kurven; Granulat, Teil 1, angussnah, Ober-, Mittel- und Außenschicht; Vorkompressionsdruck 1600 bar, Kompressionsgeschwindigkeit  $90 \text{ cm}^3/\text{s}$ , Masstemperatur  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Polystyrol PS 495F

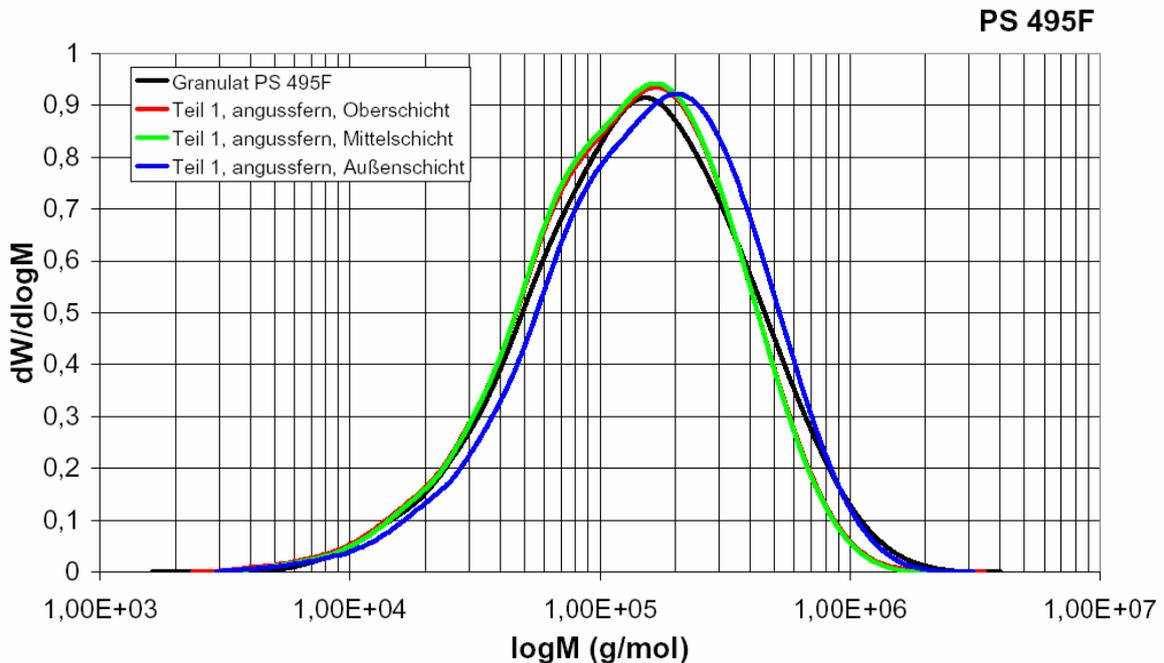


Abb. 104: Gemessene SEC-Kurven; Granulat, Teil 1, angussfern, Ober-, Mittel- und Außenschicht; Vorkompressionsdruck 1600 bar, Kompressionsgeschwindigkeit  $90 \text{ cm}^3/\text{s}$ , Masstemperatur  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Polystyrol PS 495F

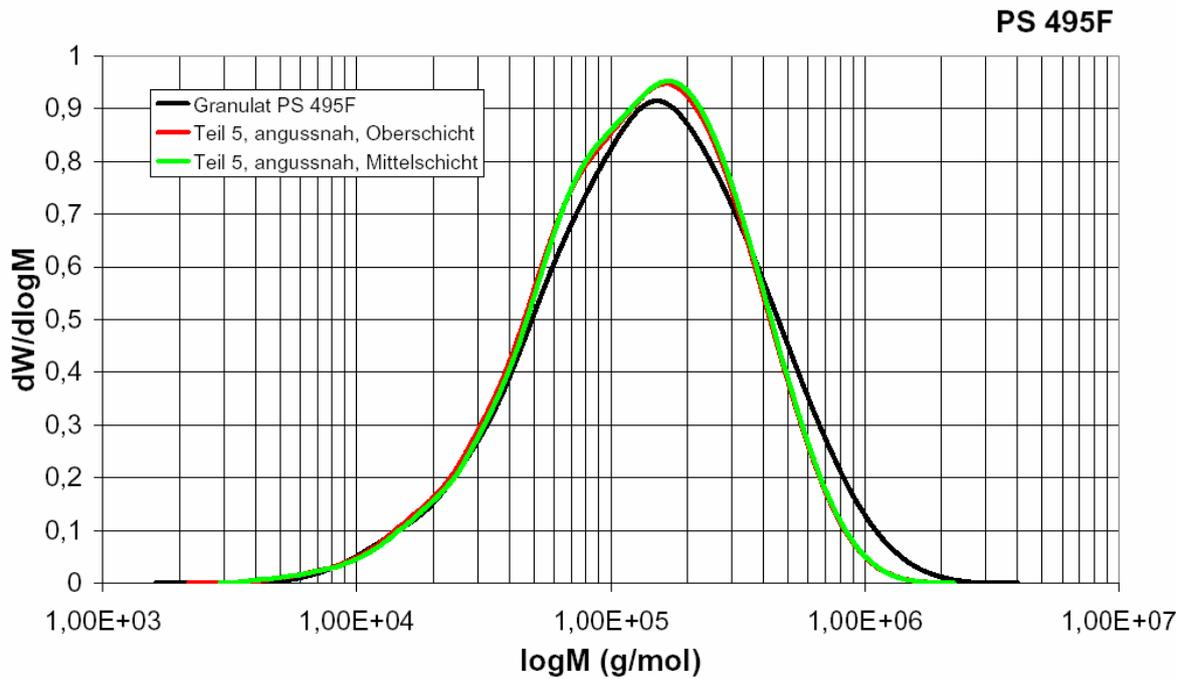


Abb. 105: Gemessene SEC-Kurven; Granulat, Teil 5, angussnah, Ober- und Mittelschicht; Vorkompressionsdruck 1600 bar, Kompressionsgeschwindigkeit  $90 \text{ cm}^3/\text{s}$ , Massetemperatur  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Polystyrol PS 495F

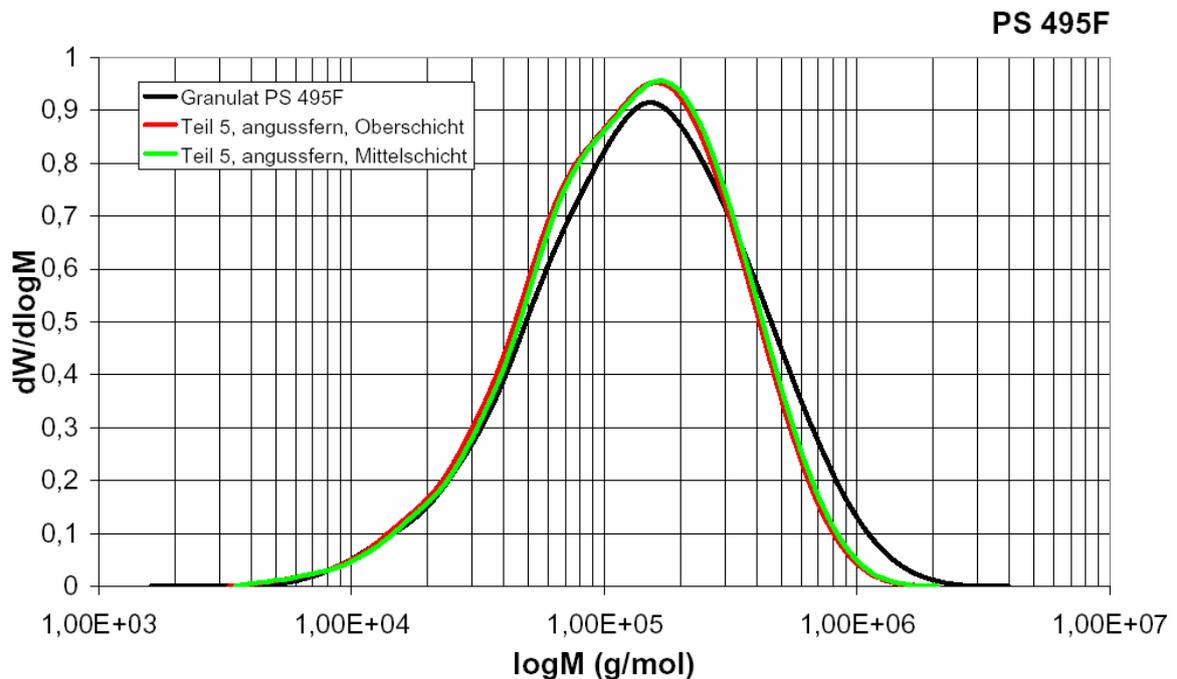


Abb. 106: Gemessene SEC-Kurven; Granulat, Teil 5, angussfern, Ober- und Mittelschicht; Vorkompressionsdruck 1600 bar, Kompressionsgeschwindigkeit  $90 \text{ cm}^3/\text{s}$ , Massetemperatur  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Polystyrol PS 495F

In Tabelle 42 sind nochmals zusammenfassend die Ergebnisse der Versuchsserie bei 1600 bar und 90 cm<sup>3</sup>/s dargestellt. Ein signifikanter Abbau der langen Molekülketten konnte durch die Ergebnisse von  $M_z$  festgestellt werden. Weiters ist der Materialabbau deutlicher in angussfernen als in angussnahen Regionen sichtbar und zwischen Ober- und Mittelschicht finden sich nur minimale Differenzen. Die Außenschicht (entspricht der eingefrorenen Randschicht) weist den geringsten Molmassenabbau auf.

*Tabelle 42: Zusammenfassung der Ergebnisse der SEC-Untersuchung für Polystyrol PS 495F; T Teilnummer, Ag N angussnah, AgF an gussfern, As Außenschicht, Os Oberschicht, Ms Mittelschicht*

Bezeichnung	Granulat	T1.AgN.As	T1.AgN.Os	T1.AgN.Ms
$M_n$ (g/mol)	81000	85200	80400	81900
$M_w$ (g/mol)	225500	221100	206100	204400
$M_z$ (g/mol)	472900	415800	391100	387300
$M_w/M_n$	2,8	2,6	2,6	2,5

Bezeichnung	Granulat	T1.AgF.As	T1.AgF.Os	T1.AgF.Ms
$M_n$ (g/mol)	81000	86800	73400	75600
$M_w$ (g/mol)	225500	232500	191200	189400
$M_z$ (g/mol)	472900	4490000	370300	356400
$M_w/M_n$	2,8	2,7	2,6	2,5

Bezeichnung	Granulat	T5.AgN.Os	T5.AgN.Ms	T5.AgF.Os	T5.AgF.Ms
$M_n$ (g/mol)	81000	75500	76700	74100	76100
$M_w$ (g/mol)	225500	186800	189000	180600	186400
$M_z$ (g/mol)	472900	349700	351400	335600	345300
$M_w/M_n$	2,8	2,5	2,5	2,4	2,5

In Abb. 107 bis 110 sind Kurvenverläufe vom Werkstoff Polystyrol PS 495F dargestellt, welcher bei einem Vorkompressionsdruck von 1600 bar und einer Kompressionsgeschwindigkeit von 150 cm<sup>3</sup>/s verarbeitet wurde. Die Masse-

temperatur bei der Verarbeitung betrug 230°C und die Werkzeugtemperatur 40 °C. Die Messungen wurden für den ersten und den fünften Teil der Messserie angussnah und angussfern für die Ober- und Mittelschicht durchgeführt.

Die Abbildung 107 zeigt die Kurvenverläufe des Granulats und die Messungen vom ersten Teil bei angussnaher Probennahme für die Mittel- und Oberschicht. Bei Betrachtung der Kurven ist auffallend, dass die Kurven für das Formteil nach rechts verschoben sind und der zahlengemittelte Molmassenwert  $M_n$  (Tab. 43) deutlich höher liegt, was auf eine vermehrte Anzahl von kürzeren Polymerketten schließen lässt. Das Granulat hat trotzdem eine breitere Molmassenverteilung und obwohl die Kurven für das Formteil höher sind, ist der zentrifugale Molmassenmittelwert  $M_z$  des Granulats deutlich größer. Der Polydispersitätsparameter ist bei den Schichten der Scheckkarte tiefer, was auf einen Materialabbau hinweist. Der Abbau der Oberschicht gegenüber der Mittelschicht ist beim ersten Formteil angussnah nicht sichtbar beziehungsweise fällt dieser relativ gering aus.

Die Abbildung 108 zeigt die Kurvenverläufe für das Granulat und die Messungen vom ersten Teil bei angussferner Probennahme für die Ober- und Mittelschicht. Wie bei Abb. 107 verläuft der Kurvenbereich der niedrigeren Molmassen von Ober- und Mittelschicht nahezu identisch und der zahlengemittelte Molmassenwert  $M_n$  steigt. Mit Ausnahme des Molmassenmittelwerts  $M_w$  der Mittelschicht ist die gewichtsgemittelte Molmasse  $M_w$  und der zentrifugale Molmassenmittelwert  $M_z$  des Granulats höher. Der Abbau der Oberschicht gegenüber der Mittelschicht ist beim ersten Formteil angussfern sichtbar. Ein Materialabbau der Formteile angussfern gegenüber angussnah ist bei dieser Messserie hingegen nicht feststellbar.

Die Abbildungen 109 und 110 zeigen die Molmassenverteilung für das Granulat und die Messungen vom fünften Teil bei angussnaher und angussferner Probennahme für die Mittel- und Oberschicht. Der zahlengemittelte Molmassenwert  $M_n$ , steigt bei diesen Messungen deutlich und kann daher mit der Anwesenheit von vielen kürzeren Molekülketten erklärt werden, die ein Indikator für Abbau sind. Die breitere Verteilung des Granulats spiegelt der zentrifugale Molmassenmittelwert  $M_z$  wider, welcher deutlich höher ist. Der Materialabbau der Oberschicht gegenüber der Mittelschicht ist beim fünften Formteil angussnah und angussfern erneut gut sichtbar. Dieses

Phänomen kann mit der erhöhten Scherbelastung der Oberschicht gegenüber der Mittelschicht erklärt werden. Der Polydispersitätsparameter der Scheckkarten ist ebenfalls tiefer als beim Granulat. Wenn die Tabelle 43 betrachtet wird, ist der Abbau der Formteile gegenüber dem Granulat erkennbar. Unterschiede zwischen den Bauteilen untereinander spielen hingegen nur eine untergeordnete Rolle.

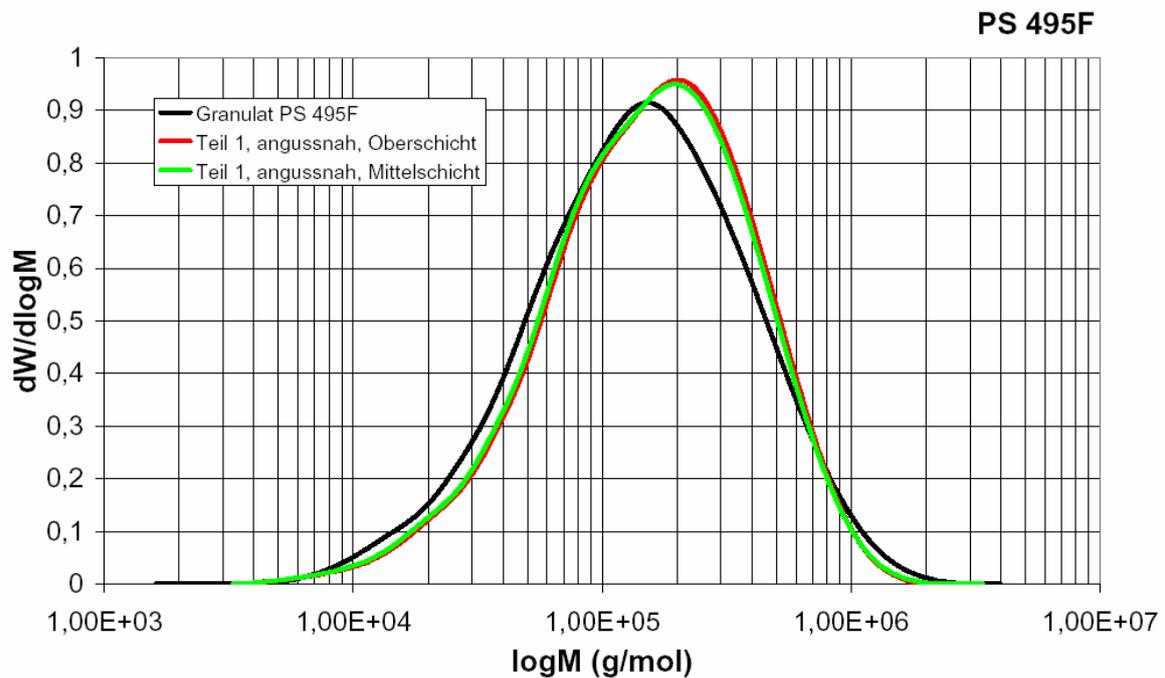


Abb. 107: Gemessene SEC-Kurven; Granulat, Teil 1, angussnah, Ober- und Mittelschicht; Vorkompressionsdruck 1600 bar, Kompressionsgeschwindigkeit  $150 \text{ cm}^3/\text{s}$ , Massetemperatur  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Polystyrol PS 495F

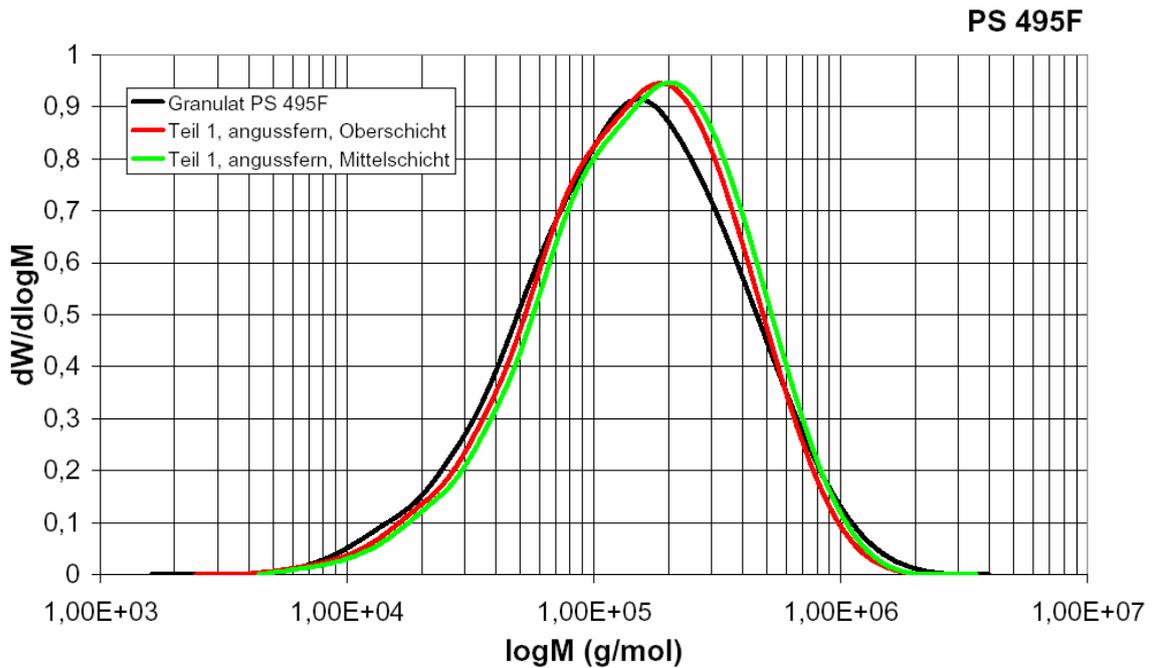


Abb. 108: Gemessene SEC-Kurven; Granulat, Teil 1, angussfern, Ober- und Mittelschicht; Vorkompressionsdruck 1600 bar, Kompressionsgeschwindigkeit  $150 \text{ cm}^3/\text{s}$ , Massetemperatur  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Polystyrol PS 495F

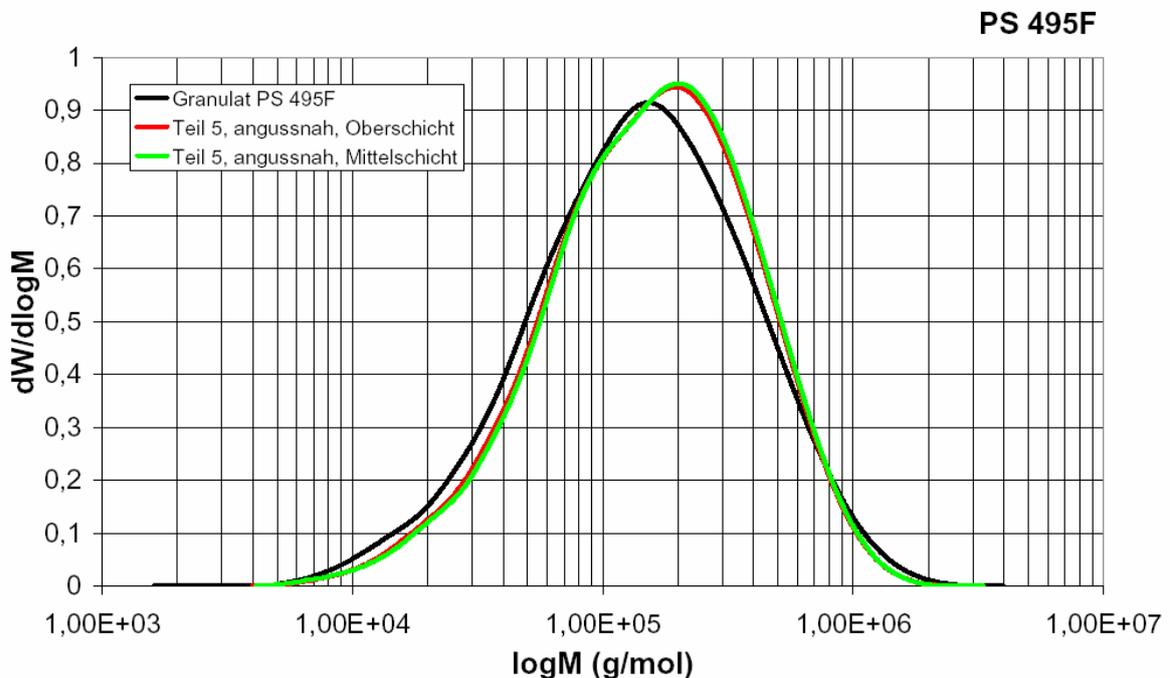


Abb. 109: Gemessene SEC-Kurven; Granulat, Teil 5, angussnah, Ober- und Mittelschicht; Vorkompressionsdruck 1600 bar, Kompressionsgeschwindigkeit  $150 \text{ cm}^3/\text{s}$ , Massetemperatur  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Polystyrol PS 495F

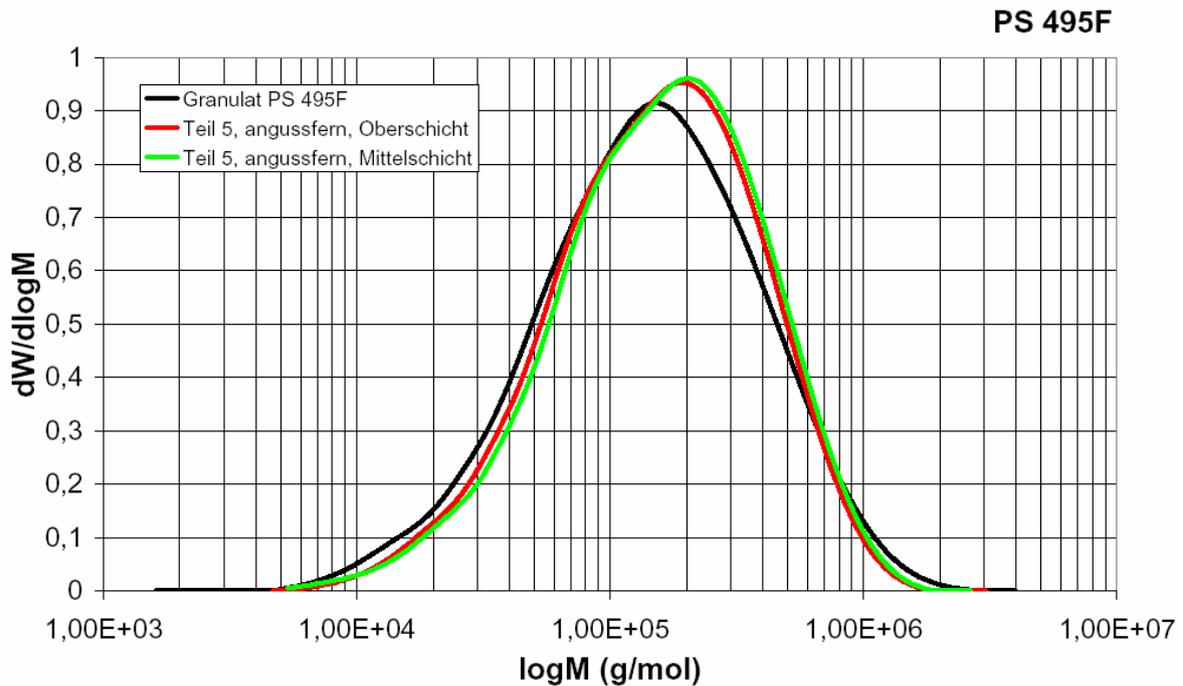


Abb. 110: Gemessene SEC-Kurven; Granulat, Teil 5, angussfern, Ober- und Mittelschicht; Vorkompressionsdruck 1600 bar, Kompressionsgeschwindigkeit  $150 \text{ cm}^3/\text{s}$ , Massetemperatur  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Polystyrol PS 495F

Tabelle 43: Zusammenfassung der Ergebnisse der SEC-Untersuchung für Polystyrol PS 495F; T Teilnummer, AgN angussnah, AgF angussfern, Os Oberschicht, Ms Mittelschicht

Bezeichnung	Granulat	T1.AgN.Os	T1.AgN.Ms	T1.AgF.Os	T1.AgF.Ms
$M_n$ (g/mol)	81000	92300	89700	86400	94000
$M_w$ (g/mol)	225500	227500	224300	215500	231800
$M_z$ (g/mol)	472900	417300	420600	407000	432100
$M_w/M_n$	2,8	2,5	2,5	2,5	2,5

Bezeichnung	Granulat	T5.AgN.Os	T5.AgN.Ms	T5.AgF.Os	T5.AgF.Ms
$M_n$ (g/mol)	81000	92700	94100	92500	95700
$M_w$ (g/mol)	225500	227100	229900	219500	230200
$M_z$ (g/mol)	472900	431100	430800	405000	422200
$M_w/M_n$	2,8	2,5	2,4	2,4	2,4

Grundsätzlich muss zu den Untersuchungen der Schichten aus der Scheckkarte mittels SEC gesagt werden, dass durch die Probenvorbereitung mit Hilfe der Mikrotomschnitte nur wenig Material für die Ermittlung der Molmassenverteilung verfügbar war. Aus diesem Grund waren nur Messungen mit einer verhältnismäßig niedrigen, einheitlichen Konzentration der Polymerlösung möglich. Die Genauigkeit der Messungen im hohen und tiefen Molmassenbereich und folglich der zahlen-gemittelte Molmassenwert  $M_n$  und der zentrifugale Molmassenwert  $M_z$  sind daher mit gewissen Messwertstreuungen behaftet.

Die gewichtsgemittelte Molmasse  $M_w$ , der zentrifugale Molmassenmittelwert  $M_z$  und die zahlengemittelte Molmasse  $M_n$  sind bei den Verarbeitungsbedingungen von 1600 bar und 150 cm<sup>3</sup>/s am höchsten. Der Umstand, dass die Verarbeitung bei 1600 bar und 90 cm<sup>3</sup>/s tiefere Molmassenmittelwerte lieferte als bei jenen mit 1450 bar und 90 cm<sup>3</sup>/s, lässt darauf schließen, dass der Druck einen negativen (bedingt durch die Temperaturerhöhung) Einfluss auf den Materialabbau hat. Die Kompressionsgeschwindigkeit hingegen wirkt sich positiv auf die Molmassenmittelwerte aus. Weiters führt zunehmende Verweilzeit im Plastifizieraggregat zu einem größeren Materialabbau. Unterschiede im Abbau zwischen Mittel-, Ober- und Außenschicht zeigen keine eindeutige Tendenz, einzig die Außenschicht weist durchgängig höhere Molmassenwerte und damit geringeren Abbau auf.

#### **5.2.4 Probenvorbereitung des Batteriegehäuses für die SEC**

Die Probenentnahme bei dem Batteriegehäuse war deutlich einfacher als bei der Scheckkarte. Da dieses Bauteil nur eine Dicke von 0,17 mm besitzt, war eine Untersuchung der Mittel-, Ober- und Außenschicht nicht möglich, weshalb eine Verteilung über die gesamte Dicke der Probe untersucht wurde (Abb. 111).

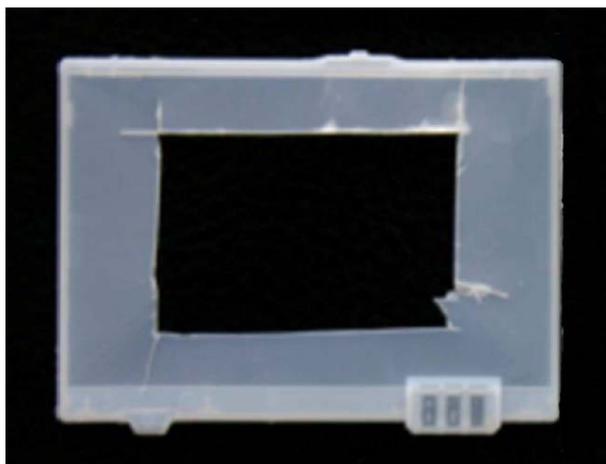


Abb. 111: Batteriegehäuse mit Entnahmestelle für die SEC-Messungen

#### 5.2.4.1 Messplan für Polypropylen PP HG 313 MO

In Tabelle 44 ist der Messplan für die SEC-Analysen von Batteriegehäuse-Formteilen aus dem Werkstoff Polypropylen PP HG 313 MO aufgelistet. Diese Formteile wurden mit einem Vorkompressionsdruck von 1100 bar, einer Kompressionsgeschwindigkeit von 60 cm<sup>3</sup>/s und einer Massetemperatur von 230 °C hergestellt. Um den Einfluss der Verweilzeit des Polymers im Plastifizieraggregat zu analysieren, wurde das Granulat mit dem ersten, fünften, zehnten, fünfzehnten und zwanzigsten Teil verglichen.

Tabelle 44: Messplan für die Messung des Batteriegehäuses aus Polypropylen

Vorkompressionsdruck (bar)	Kompressionsgeschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	Kavität	Formteilnummer
1100	60	1	1
			5
			10
			15
			20

#### 5.2.4.2 Versuchsergebnisse von Polypropylen PP HG 313 MO

Die Abbildung 112 zeigt die Kurvenverläufe für den Werkstoff Polypropylen PP HG 313 MO, welcher bei einem Vorkompressionsdruck von 1100 bar und einer Kompressionsgeschwindigkeit von 60 cm<sup>3</sup>/s verarbeitet wurde. Die Massetemperatur

bei der Verarbeitung betrug  $230^{\circ}\text{C}$  und die Werkzeugtemperatur  $50^{\circ}\text{C}$ . Die Messungen wurden für den ersten, fünften, zehnten, fünfzehnten und zwanzigsten Teil der Messserie durchgeführt. Die Kurven zeigen deutlich, dass erhöhte Verweilzeiten des Granulats im Plastifizieraggregat eine Abnahme des zentrifugalen Molmassenwerts  $M_z$  verursachen, was eine Folge des Abbaus der langen Molekülketten im hohen Molmassenbereich ist. Tabelle 45 macht deutlich, dass besonders die Werte von  $M_z$ ,  $M_w$  und der abnehmende Polydispersitätsparameter die Degradation mit Erhöhung der Schusszahl zeigen. Der zentrifugale Molmassenmittelwert fällt dabei vom Granulat zum zwanzigsten Formteil um 44 % ab.

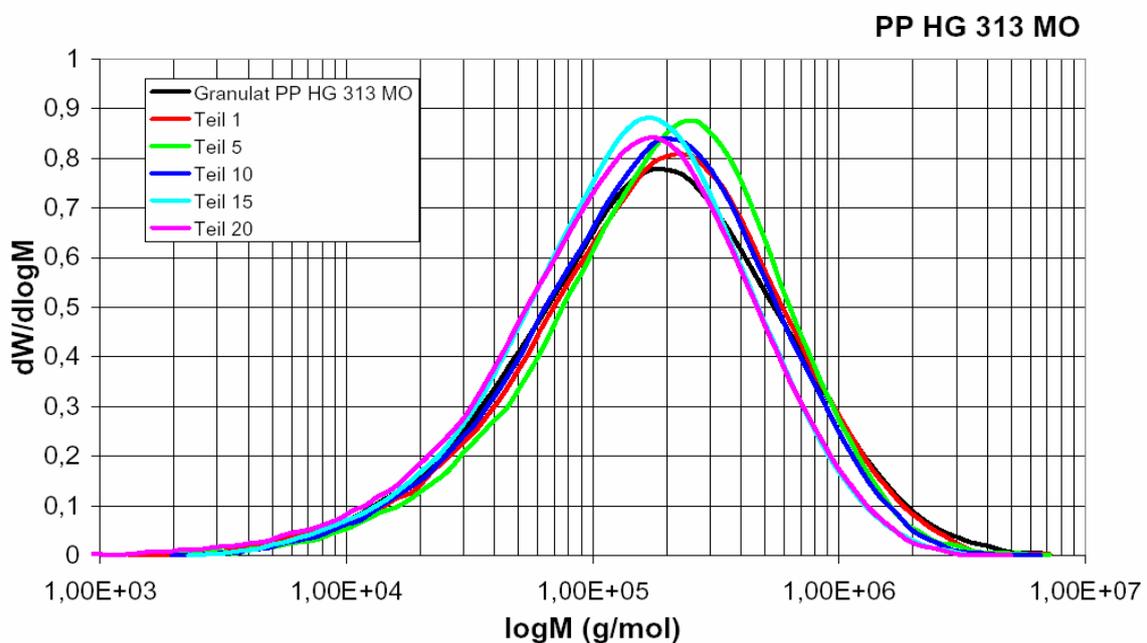


Abb. 112: Gemessene SEC-Kurven; Granulat, Teil 1, Teil 5, Teil 10, Teil 15 und Teil 20; Vorkompressionsdruck 1100 bar, Kompressionsgeschwindigkeit  $60 \text{ cm}^3/\text{s}$ , Masstemperatur  $230^{\circ}\text{C}$ ; Polypropylen PP HG 313 MO

Tabelle 45: Zusammenfassung der Ergebnisse der SEC-Untersuchung für Polypropylen PP HG 313 MO

Bezeichnung	Granulat	Teil 1	Teil 5	Teil 10	Teil 15	Teil 20
$M_n$ (g/mol)	76600	77100	86000	80300	73000	58100
$M_w$ (g/mol)	356500	328000	323400	295000	245800	241500
$M_z$ (g/mol)	1026600	874100	802100	722800	588700	579400
$M_w/M_n$	4,4	4,3	3,8	3,7	3,4	4,2

### 5.2.4.3 Messplan für Polystyrol PS 495F

In Tabelle 46 ist der Messplan für die SEC-Analysen von Batteriegehäuse-Formteilen aus dem Werkstoff Polystyrol PS 495F aufgelistet. Diese Formteile wurden mit einem Vorkompressionsdruck von 1800 bar, einer Kompressionsgeschwindigkeit von 60 cm<sup>3</sup>/s und einer Massetemperatur von 250 °C hergestellt. Um den Einfluss der Verweilzeit des Polymers im Plastifizieraggregat zu analysieren, wurde das Granulat mit dem ersten, fünften, zehnten, fünfzehnten und zwanzigsten Teil verglichen.

Tabelle 46: Messplan für die SEC-Messung des Batteriegehäuses aus PS 495F

Vorkompressionsdruck (bar)	Kompressionsgeschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	Kavität	Formteilnummer
1800	60	1	1
			5
			10
			15
			20

### 5.2.4.4 Versuchsergebnisse von Polystyrol PS 495F

Die Abbildung 113 zeigt die Kurvenverläufe für den Werkstoff Polystyrol PS 495F, welcher bei einem Vorkompressionsdruck von 1800 bar und einer Kompressionsgeschwindigkeit von 60 cm<sup>3</sup>/s verarbeitet wurde. Die Massetemperatur bei der Verarbeitung betrug 250°C und die Werkzeugtemperatur 60 °C. Die Messungen wurden für den ersten, fünften, zehnten, fünfzehnten und zwanzigsten Teil der Messserie durchgeführt. Tabelle 47 stellt die berechneten Mittelwerte der Molmassen und den Polydispersitätsparameter für die Polystyrolproben gegenüber und macht deutlich, dass nur ein geringfügiger molekularer Abbau mit Erhöhung der Schusszahl auftritt. Der zentrifugale Molmassenmittelwert  $M_z$ , welcher den hohen Molmassenbereich charakterisiert, zeigt den Grad des Abbaus am besten. Er fällt vom Granulat zum zwanzigsten Formteil um 16 % ab.

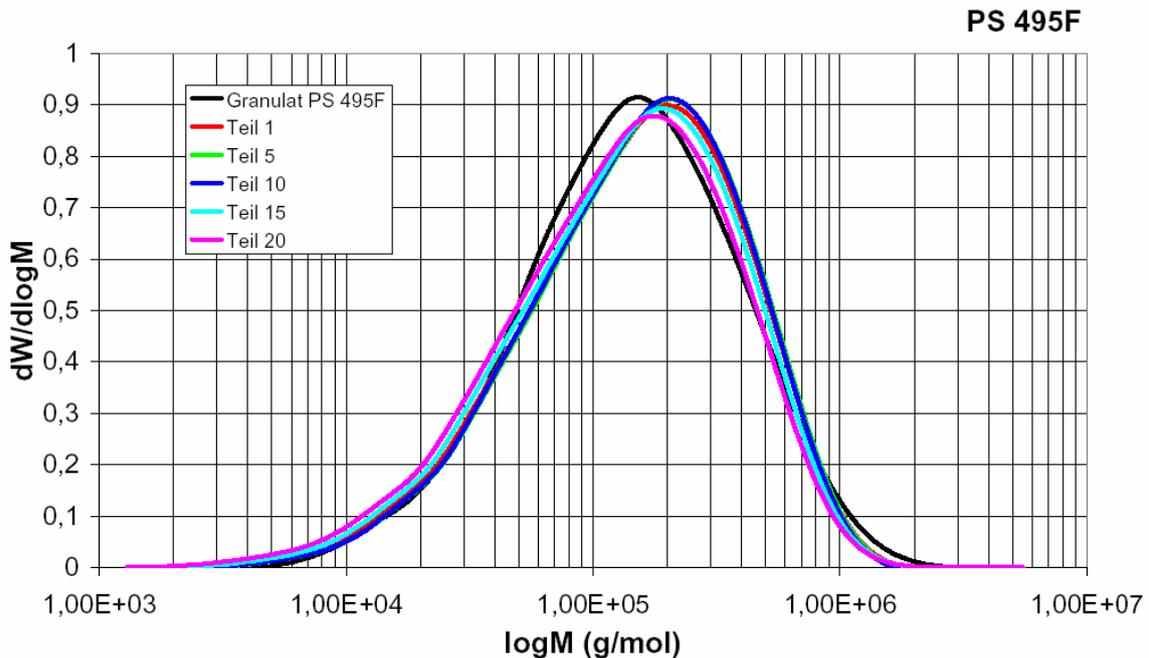


Abb. 113: Gemessene SEC-Kurven; Granulat, Teil 1, Teil 5, Teil 10, Teil 15 und Teil 20; Vorkompressionsdruck 1800 bar, Kompressionsgeschwindigkeit  $60 \text{ cm}^3/\text{s}$ , Massetemperatur  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Polystyrol PS 495F

Tabelle 47: Zusammenfassung der Ergebnisse der SEC-Untersuchung für Polystyrol PS 495F

Bezeichnung	Granulat	Teil 1	Teil 5	Teil 10	Teil 15	Teil 20
$M_n$ (g/mol)	81200	77100	80500	79800	71200	63300
$M_w$ (g/mol)	221900	223700	226500	223300	212600	200700
$M_z$ (g/mol)	478600	426700	422800	414900	411200	399900
$M_w/M_n$	2,7	4,3	3,8	2,8	3,0	3,2

Abschließend kann zu den Untersuchungen des Batteriegehäuses mittels SEC gesagt werden, dass ein Abbau des Materials mit zunehmender Verweilzeit im Plastifizieraggregat festgestellt werden konnte. Um Aussagen über mögliche Qualitätseinbußen treffen zu können, müssen die gemessenen Werte für den Molmassenabbau mit mechanischen Kennwerten wie zum Beispiel Zugfestigkeit, Reißdehnung und Schlagzähigkeit korreliert werden.

## 6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In der vorliegenden Arbeit wurden an vier verschiedenen Polymeren (Polypropylen PP HG 313 MO, Polystyrol PS 495F, Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol Bayblend T65 und Polycarbonat PC Makrolon 2405) experimentelle Untersuchungen zum optimalen Verfahrensablauf der noch jungen Expansionsspritztechnik durchgeführt. Ergänzend hierzu wurde der verarbeitungsbedingte Materialabbau systematisch untersucht. Vorab fanden Stoffdatenmessungen mit einem pvT-Gerät statt, um Daten wie zum Beispiel Dichte und spezifisches Volumen  $v_{\text{spez}}(T,p)$  der Polymere exakt zu messen. Diese Resultate wurden in ein Berechnungsprogramm (Xmeltsoft V.1.0) eingegeben, um Einstellungswerte für die wesentlichen Prozessparameter (Vorkompressionsdruck, Enddruck, Kompressionsvolumen) für die nachfolgenden Experimente zu erlangen und eine Verifizierung der Ergebnisse dieses Berechnungsprogramms vorzunehmen. Die Versuche erfolgten an einem Modellbauteil (Scheckkarte 85 mm x 54 mm x 0,5 mm) und einem Praxisbauteil (Batteriegehäuse 52 mm x 38 mm x 0,17 mm) auf einer Spritzgießmaschine des Typs VC 940/130 (Engel Austria GmbH). Eine ganz wesentliche Aufgabe war es, an Granulat sowie an den gespritzten Formteilen fließwegabhängige sowie in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche Molmassenverteilungen mittels SEC zu bestimmen, um Rückschlüsse auf verarbeitungsbedingten thermo-oxidativen und mechanischen Abbau der Spritzgießteile zu erhalten.

Die pvT-Messungen im Temperaturbereich von 40 °C bis 280 °C im auf- und absteigenden Druckmodus zeigten, dass keine nennenswerte Unterschiede zwischen der isobaren und der isothermen Messweise bestehen. Da die Messwerte der isobaren Untersuchung besser mit dem Menges Modell approximiert werden konnten, wurden diese in das Berechnungsprogramm eingegeben.

Die Expansionsspritzgießversuche mit dem Formteil „Scheckkarte“ zeigten, dass nur Polystyrol PS 495F zur Erzeugung des gewünschten Bauteils, mit den gewählten Einstellparametern, geeignet war. PC/ABS Bayblend T65 und Polycarbonat wiesen zu hohe Fließwiderstände auf, wodurch eine Füllung unmöglich war. Mit Hilfe von Füllstudien und Messungen von Temperatur und Druck im Schneckenorraum konnten wertvolle Ergebnisse für das Expansionsspritzgießen gesammelt werden.

Aufbauend auf diese Resultate wurde mit den Materialien Polypropylen und Polystyrol das Praxisbauteil „Batteriegehäuse“ erzeugt. Mittels Faktorenversuchsplänen konnten die signifikantesten Einstellparameter (es sind dies der Vorkompressionsdruck für Polypropylen und die Massetemperatur für Polystyrol) identifiziert werden und es stellte sich heraus, dass für diese Art der Verarbeitung die Werkzeugtemperatur nur eine untergeordnete Rolle spielt. Weiters konnte demonstriert werden, dass die berechneten Werte für die Einstellparameter Füllzeit und Vorkompressionsdruck gut mit der Realität übereinstimmen.

Die Auswertung der Untersuchungen zum verarbeitungsbedingten Materialabbau ergab, dass sich die Größenausschluss-Chromatographie (engl.: Size Exclusion Chromatography SEC) besser zur Analyse der Abbaumechanismen als die Differential Scanning Calorimetry (DSC) eignet. Die Betrachtung der Glasübergangsbereiche mittels DSC erlaubte keine Rückschlüsse auf den Degradationszustand der untersuchten Proben. Allein der Vergleich der Schmelzeenthalpie und die Form der Kurve beim Batteriegehäuse des teilkristallinen Werkstoffs Polypropylen wiesen auf möglichen Materialabbau hin. Zusätzlich war zu beachten, dass bei den Untersuchungen mittels DSC ein Durchschnittswert über die Formteildicke geprüft wurde, was ebenfalls die Sichtbarkeit der Abbaueffekte minderte. Grundsätzlich muss angemerkt werden, dass die Analyse mittels DSC nicht ausreichend empfindlich ist, um den Abbau dieser Bauteile detektieren zu können.

Die Untersuchungen der SEC lieferten hingegen aussagekräftigere Ergebnisse. Am Modellbauteil wurden angussnah sowie angussfern mittels Mikrotom je 30 µm dicke Schichten von der Oberfläche (eingefrorene Randschicht) der unmittelbar darunter liegenden Deckschicht (hochgescherte Schicht) und einer Schicht aus der Formteilmittelparte (Mittelschicht) herausgeschnitten und im Hinblick auf die Molmassenverteilung gemessen, sowie mit der Verteilungskurve für das Granulat verglichen. Es konnte festgestellt werden, dass nur ein geringer Unterschied zwischen dem Molmassenabbau der Mittel- und der Oberschicht der Scheckkarte besteht. Die Außenschicht weist hingegen weniger Abbau auf, was mit der geringeren Scherung dieser Schicht erklärt werden kann. Weiters ist der Materialabbau angussfern deutlich höher als angussnah, was auf die stärkere mechanische Belastung in Bereichen längerer Fließwege zurückzuführen ist. Die Schädigungswirkung längerer

Verweilzeiten im Plastifizieraggregat konnte ebenfalls mit der SEC erkannt werden. Besonders die Bauteile des Batteriegehäuses aus Polypropylen zeigen eine deutliche Abnahme des gewichtsgemittelten Molmassenwertes  $M_w$  und des zentrifugalen Molmassenmittelwerts  $M_z$ . Die Verweilzeitstudie für die Scheckkarte zeigte deutlich geringere Abbautendenzen, da die Schmelze im Gegensatz zum Batteriegehäuse (zwanzig Teile) nur für die Dauer von fünf Spritzzyklen im Plastifizieraggregat verweilte.

Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse kann festgestellt werden, dass die abbau-relevanten Molmassenmittelwerte abnehmen. Um eine Bewertung dieser Messdaten in Hinblick auf Qualitätseinbußen durchführen zu können, ist die Kenntnis der mechanischen Kennzahlen wie zum Beispiel Zugfestigkeit, Reißdehnung und Schlagzähigkeit notwendig. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen deutlich, dass weiterführende Untersuchungen nötig sind, um den Verarbeitungseinfluss dieser innovativen Technik auf die mechanischen Eigenschaften der produzierten Formteile aufzuklären.

## 7 Literatur

- [1] Kudlik, N.: Neue Möglichkeit im Dünnwandspritzguss, Nestal News, 2008
- [2] Pokorny, P.: Neue Wege beim Dünnwandspritzgießen: Wenn die Schmelze “explodiert“, Plastverarbeiter 53, 2002
- [3] Domininghaus, H., Elsner, P., Eyerer, P., Hirth, T.: Kunststoffe – Eigenschaften und Anwendungen, 7. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2008
- [4] Oberbach, K.: Saechtling – Kunststoff Taschenbuch, 28. Auflage, Carl Hanser Verlag, München Wien, 2001
- [5] Ehrenstein, G., Riedel, G., Trawiel, P.: Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2003
- [6] Menges, G.: Werkstoffkunde der Kunststoffe, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München Wien, 1985
- [7] Kipperer, M.: Stoffdatenmessung an drei für das Expansionsspritzgießen geeigneten Materialien, Bachelorarbeit am Institut für Kunststoffverarbeitung, Montanuniversität Leoben, 2008
- [8] Bedienungsanleitung SWO Polymertechnik GmbH (PVT100), 1995
- [9] PS 495F, Datenblatt: URL: <http://www.basf.com/plastics>, heruntergeladen 2008
- [10] Bayblend T65, Datenblatt: URL:[http://plastics.bayer.com/plastics/emeal/n/product/bablend/product\\_datasheets/Bayblend\\_T65\\_ISO/gradeId-9087/data-sheethtml.jsp](http://plastics.bayer.com/plastics/emeal/n/product/bablend/product_datasheets/Bayblend_T65_ISO/gradeId-9087/data-sheethtml.jsp), heruntergeladen 2010

- [11] Makrolon 2405, Datenblatt: URL: [http://plastics.bayer.com/plastics/emeal/en/product/bayblend/product\\_datasheets/Makrolon\\_2405\\_ISO/gradeId-9643/datasheethtml.jsp](http://plastics.bayer.com/plastics/emeal/en/product/bayblend/product_datasheets/Makrolon_2405_ISO/gradeId-9643/datasheethtml.jsp), heruntergeladen 2010
- [12] Rajganesh, J.: Grundlagen des Expansionsspritzgießens und dessen Simulation, Dissertation in Arbeit, Montanuniversität Leoben, 2010
- [13] Steinbichler, G., Lampl, A., Pöttler, A.: Rekordverdächtig dünn, Kunststoffe, 2004
- [14] Lampl, A.: Expansionsspritzgießen, eine Variante der Spritzgießtechnik, Österr. Kunststoff-Zeitschrift 37, 2006
- [15] Rajganesh, J.: Expansion injection moulding, WerWasWo.Forschung@MUL, Montanuniversität Leoben, 2009
- [16] Rajganesh, J., Friesenbichler, W., Langecker, G. R., Steinbichler, G.: Physical model for the expansion injection moulding process and degradation effects on the injection moulded parts due to extreme processing conditions, 25<sup>th</sup> Annual Meeting of PPS, GS-IX:OP4, Goa, 2009
- [17] Rajganesh, J.: Grundlagen des Expansionsspritzgießens und dessen Simulation, Unveröffentlichter Projektzwischenbericht an die FFG, Montanuniversität Leoben, 2009
- [18] Steinbichler, G.: Methoden und Verfahren zur Optimierung der Bauteilentwicklung für die Spritzgießfertigung, Dissertation an der Universität Erlangen-Nürnberg, 2008
- [19] Dietz, W., White, J.: Ein einfaches Modell zur Berechnung des Druckverlustes während des Werkzeugfüllvorganges und der eingefrorenen Orientierung beim Spritzgießen amorpher Kunststoffe, Rheologica Acta 17, 1978

- [20] Dietz, W., White, J., Clark, E. S.: Orientation development and relaxation in injection moulding of amorphous polymers, *Polymer Eng. & Sci.* 19, 1979
- [21] Engel VC 940/130 Spritzgießmaschine, URL: [http://www.engelglobal.com/engelweb/global/de/media/de\\_prod\\_dl\\_e-motion\\_low.pdf](http://www.engelglobal.com/engelweb/global/de/media/de_prod_dl_e-motion_low.pdf), heruntergeladen 2009
- [22] Eigl, F.A., Langecker, G.R.: Unterlagen zur Übungen II: Spritzgießen II – Prozessablauf, Prozessoptimierung, Institut für Kunststoffverarbeitung, Leoben, 2005
- [23] PP HG 313 MO, Dattenblatt: URL: <http://www.borealisgroup.com/datasheets/10015499>, heruntergeladen 2007
- [24] Frick, A., Stern, C.: DSC-Prüfung in der Anwendung, Carl Hanser Verlag, München Wien, 2006
- [25] Tieke, B.: Makromolekulare Chemie: Eine Einführung, 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005
- [26] Aust, N.: Vorlesungsunterlagen zu Chemie der Kunststoffe I (Makromolekulare Chemie), Institut für Chemie der Kunststoffe, Leoben, 2008
- [27] Benoît, H., Rempp, P., Grubisic, Z., *Journal of Polymer Science B, Polym. Lett. Ed.* 5, 753, 1967
- [28] Stehli, G.: Das Mikrotom und die Mikrotomtechnik; Eine Einführung in die Praxis der Mikrotomie, Franckh'sche Verlagshandel, Stuttgart, 1921
- [29] Podhajny, R.: Corona Treatment of Polymeric Films, *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 1980

## 8 Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	SI-Einheit
$A_k$	Kompressionsarbeit	J
$a$	Konstante	-
$a_{\text{eff}}$	Effektive Wärmeleitfähigkeit	W/m · K
$a_t$	Temperaturverschiebungsfaktor	-
$b$	Konstante	-
$b^*$	Spezifisches Eigenvolumen der Makromoleküle	m <sup>3</sup> /kg
$c_{v,p}$	Spezifische Wärmekapazität	J/kg · K
$f$	Frequenz	Hz
$H$	Enthalpie	J
$K_i$	Koeffizienten des Mengesansatzes	-
$k$	Düsenleitwert	-
$l$	Länge	m
$M$	Molmasse	g/mol
$M_n$	Zahlengemittelte Molmassenmittelwert	g/mol
$M_w$	Gewichtsgemittelte Molmassenmittelwert	g/mol
$M_z$	Zentrifugaler Molmassenmittelwert	g/mol
$m$	Masse	kg
$m_0$	Aufdosierte Schmelzemenge	kg
$\dot{m}_s$	Massestrom vom Spritzaggregat	kg/s
$\dot{m}_w$	Massestrom im Werkzeug	kg/s
$n$	Fließexponent	-
$p$	Isotroper Druck	Pa
$p_E$	Enddruck	Pa
$p_k$	Kompressionsdruck	Pa
$p_{\text{St}}$	Staudruck	Pa
$p^*$	Kohesionsdruck der Moleküle	Pa
$Q$	Wärme	J
$R$	Universelle Gaskonstante	J/mol · K
$r$	Radius	m
$s$	Wanddicke	m

T	Temperatur	K
T <sub>G</sub>	Glasübergangstemperatur	K
T <sub>K</sub>	Kristallitschmelztemperatur	K
T <sub>M</sub>	Massetemperatur	K
T <sub>NO</sub>	No-Flow Temperatur	K
T <sub>W</sub>	Werkzeugtemperatur	K
t	Zeit	s
t <sub>f</sub>	Füllzeit	s
t <sub>k</sub>	Kontaktzeit	s
t <sub>R</sub>	Retardationszeit	s
U	Spannung	V
V	Volumen	m <sup>3</sup>
V <sub>e</sub>	Eluationsvolumen	m <sup>3</sup>
$\dot{V}$	Volumenfließrate	m <sup>3</sup> /s
v	Spezifisches Volumen	m <sup>3</sup> /kg
W	Molmasse eines Monomerbausteins	g/mol
X	Fließrichtung	-
z	Schusszahl	-
α <sub>i</sub>	Volumenausdehnungskoeffizient	1/K
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	1/s
δ	Eingefrorenen Randschicht	m
η	Viskosität	m <sup>2</sup> /s
κ <sub>i</sub>	Isotherme Kompressibilität	1/Pa
ρ	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
φ	Konsistenz	1/Pa <sup>1/n</sup> · s