

Zeitschrift Kunststofftechnik

Journal of Plastics Technology

archivierte, peer-rezensierte Internetzeitschrift des Wissenschaftlichen Arbeitskreises Kunststofftechnik (WAK)
archival, peer-reviewed online Journal of the Scientific Alliance of Polymer Technology
www.kunststofftech.com; www.plasticseng.com

eingereicht/handed in: 16.06.2010
angenommen/accepted: 22.09.2010

Prof. Dr.-Ing. Dietmar Drummer, Dipl.-Ing. Andreas Seefried
Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Untersuchung der Thermoformbarkeit von elektronenstrahlvernetztem Polyamid 12

Teilkristalline Kunststoffe besitzen durch ihr schmales Temperaturfenster im Übergang von viskoelastischem zu viskosem Materialverhalten einen gegenüber amorphen Kunststoffen deutlich geringeren Arbeitsbereich beim Thermoformen von Folien. Dem gegenüber stehen exzellente Eigenschaften in der Anwendung wie Zähigkeit und Medienbeständigkeit. In diesem Beitrag wird die Modifikation von teilkristallinem Polyamid 12 durch Vernetzung mit energiereicher Strahlung in Bezug auf die Eignung für den Vakuumthermoformprozess dargestellt. Mittels experimenteller Untersuchungen im Thermoformen sowie thermomechanischer und dehnreologischer Untersuchungen wird das Potential vernetzter teilkristalliner Thermoplaste für das Thermoformen aufgezeigt.

Investigation of Thermoformability of E-Beam Cross Linked Polyamide 12

Semi crystalline thermoplastics exhibit a smaller processing range for thermoforming films compared to amorphous thermoplastics, due to their narrow temperature window for the transition from viscoelastic to viscous material behaviour. On the other hand they offer excellent properties for applications like ductility or chemical resistance. Within this article modification of semi crystalline polyamide 12 by radiation cross linking with respect to its suitability for vacuum thermoforming is shown. Experimental thermoforming processing studies, thermo-mechanical and elongational viscosity measurements were performed in order to point out the potential of cross linked semi crystalline thermoplastics for thermoforming.

Untersuchung der Thermoformbarkeit von elektronenstrahlvernetztem Polyamid 12

D. Drummer, A. Seefried

1 EINLEITUNG

Thermoformen stellt neben Spritzgießen, Extrusion und Blasformen eines der wichtigsten Kunststoffverarbeitungsverfahren dar. Beim Thermoformen wird ein vorgeheiztes flächiges Halbzeug durch mechanische und/oder pneumatische Kräfte zu einem dreidimensionalen Formteil verformt. Hierbei kommen mit wenigen Ausnahmen nur einseitige Werkzeuge zum Einsatz, weshalb die lokalen Formteilmwanddicken nicht direkt durch die Werkzeuggeometrie vorgegeben werden können. Die Homogenität der Wanddickenverteilung stellt daher ein maßgebliches Qualitätskriterium für thermogeformte Bauteile dar.

Für das Thermoformen steht eine Vielzahl von Verfahrensvarianten zur Verfügung die sich beispielsweise in der Art der Kraftaufbringung, wie. z.B. Vakuum- oder Druckluftformen, der Werkzeuggeometrie, wie Positiv- und Negativformen, oder durch Zusatzoperationen, wie Vorstreichschritte mit Stempeln zum Erreichen homogenerer Wanddickenverteilungen, unterscheiden [1][2].

Eine in der Praxis sehr gängige Verfahrensvariante des Thermoformens stellt das Vakuumthermoformen dar, bei dem das vorgeheizte Halbzeug durch das Anlegen eines Vakuums über eine Positiv- beziehungsweise in eine Negativform gezogen wird.

2 STAND DER TECHNIK

Beim Vakuumformen sind die für diesen Prozess zur Verfügung stehenden Kräfte durch den anliegenden Vakuum-Unterdruck begrenzt. Dies bedingt spezielle Anforderungen an die Thermoformbarkeit thermoplastischer Halbzeuge für diesen Prozess [1].

2.1 Thermoformbarkeit

Im Vakuumthermoformprozess, der in Bild 1 schematisch dargestellt ist, wird das zu erwärmende Halbzeug zunächst eingespannt und anschließend, zumeist durch ober- und unterhalb des Halbzeuges angebrachte Infrarotstrahler auf die Umformtemperatur erwärmt. Während der Erwärmungsphase kommt es aufgrund der thermischen Ausdehnung des Halbzeuges und der Einwirkung der

Schwerkraft auf den erweichenden Kunststoff zum Durchhang in der Einspannung. Bei starkem Durchhang kann es zu Kontakt des Halbzeuges mit der Unterheizung der Thermoformanlage und damit zu dessen Zerstörung kommen.

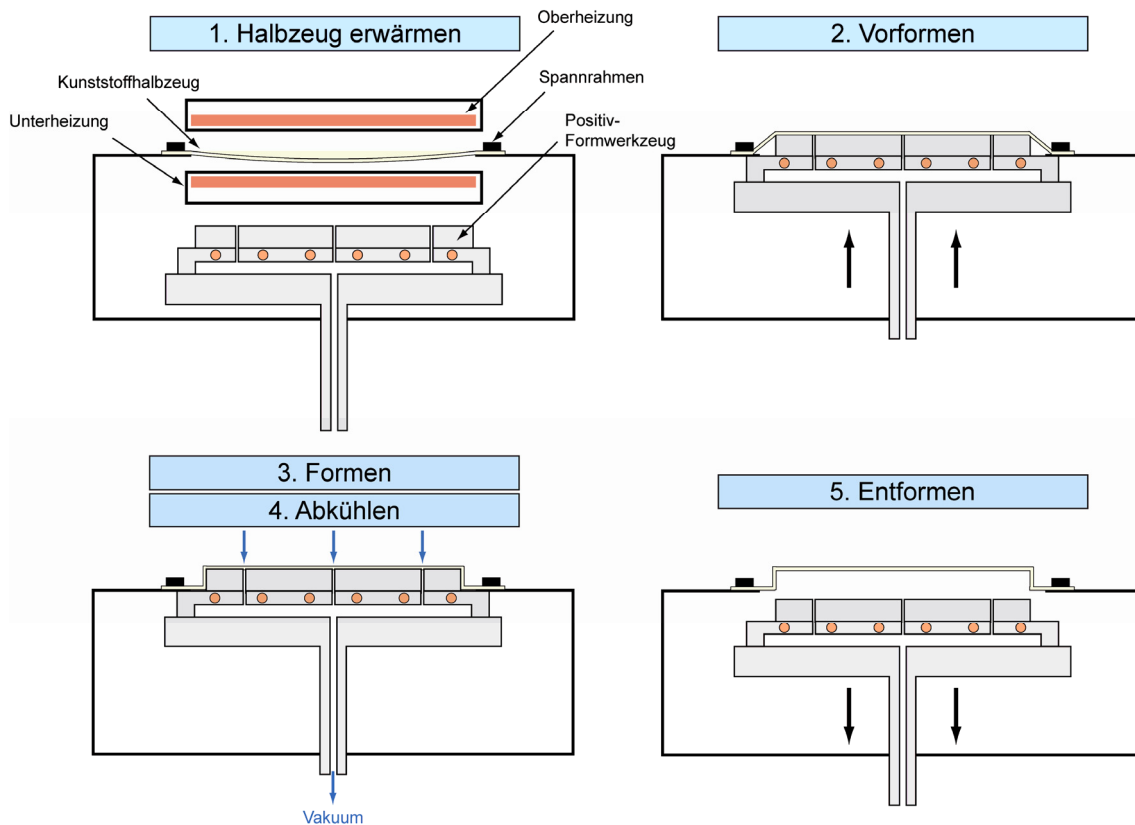


Bild 1: Schematischer Prozessablauf des Vakuumthermoformens

Um zu starkem Durchhang während des Erwärmens zu verhindern, muss die Steifigkeit des Kunststoffhalbzeuges ausreichend hoch sein. Hylton [3] gibt an, dass die optimale Steifigkeit beim Erwärmen bei etwa 10^6 Pa liegt. Die temperaturabhängige Steifigkeit ist nach Cormont [4] einer der Hauptgründe, weshalb teilkristalline Thermoplaste schlechter thermoformbar sind als amorphe. Im Gegensatz zu amorphen Thermoplasten weisen teilkristalline einen sehr steilen Abfall der Steifigkeit im Bereich der Kristallitschmelztemperatur auf. Unterhalb des Schmelzbereichs ist die Viskosität der teilkristallinen Thermoplaste in der Regel zu hoch für das Vakuumthermoformen, wogegen oberhalb der Schmelztemperatur ihre Steifigkeit zu stark abfällt und das Halbzeug zerstört wird. Daher ist der Verarbeitungsbereich teilkristalliner Thermoplaste im Thermoformen in der Regel kleiner als für amorphe Thermoplaste.

Weiterhin wird die Thermoformbarkeit eines polymeren Halbzeuges durch die Dehnviskosität bestimmt. Takahashi et al. [5] und Münstedt et al. [6] ermittelten für thermoformbares Polypropylen ebenso wie Yamaguchi und Ken-ichi [7] für modifiziertes Polyethylen uniaxiale Dehnviskositäten von 10^5 - 10^7 Pas. Die

Messtemperaturen entsprachen dabei den Umformtemperaturen begleitend durchgeführter Thermoformversuche. Nach Hylton [3] liegt die ideale Dehnviskosität für das Thermoformen im Bereich von 10^7 Pas.

Neben der Größenordnung der Dehnviskosität ist zusätzlich dehnverfestigendes Materialverhalten bedeutend für die Thermoformbarkeit. Wie Münstedt et al. [6] durch den Vergleich eines dehnverfestigenden und eines linearen, nicht dehnverfestigenden Polypropylens im Thermoformen aufzeigen konnten, werden mit einem dehnverfestigenden Halbzeug homogenere Waddickenverteilungen im Formteil erzielt. Bisherige Studien zur Dehnverfestigung beschäftigten sich hauptsächlich mit Polystyrol und Polyolefinen. Dehnverfestigendes Materialverhalten ist zunächst vom Molekulargewicht des Polymers abhängig. Ramsey et al. [8] fanden für annähernd monodisperse Polystyrol-Typen mit unterschiedlichem Molekulargewicht signifikant stärker ausgeprägte Dehnverfestigung für hochmolekulares Polystyrol. Neben dem mittleren Molekulargewicht hat die Breite der Molekulargewichtsverteilung einen Einfluss auf die Dehnverfestigung. Münstedt und Laun [9] zeigten für Polyethylene, dass eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung sowie das Vorhandensein hochmolekularer Anteile zu dehnverfestigendem Verhalten führen. Weiterhin wirken sich Verzweigungen im molekularen Aufbau der Polymere günstig auf die Dehnverfestigung aus, weshalb HD-PE weniger dehnverfestigt als LD-PE [9].

2.2 Strahlenvernetzung

Ein möglicher Ansatz zur Modifizierung von Kunststoffen, um den Anforderungen des Vakuumthermoformens gerecht zu werden, ist die Vernetzung der Halbzeuge durch energiereiche Strahlung. Bei den ersten grundlegenden Untersuchungen zur Strahlenvernetzung von Thermoplasten von Charlesby [10] stand Polyethylen im Mittelpunkt, welches von sich aus inhärent strahlenvernetzbar ist. Für die Strahlenvernetzung von technischen Thermoplasten wie z.B. Polyamiden werden Vernetzungsmittel eingesetzt, um die notwendige Bestrahlungsdosis auf ein wirtschaftlich interessantes Maß zu reduzieren oder die Vernetzung überhaupt möglich zu machen, wie z.B. von Bernstein [11] oder Brocka [12][13] gezeigt wurde.

Bei der Strahlenvernetzung führt die Rekombination strahleninduzierter Radikale zu Kettenverzweigungen und anschließend zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks amorph angeordneter Makromoleküle, wobei gleichzeitig Abbauvorgänge stattfinden. Das Netzwerk bewirkt vor allem eine deutliche Erhöhung der kurzzeitigen Temperaturbeständigkeit, indem es ein gummielastisches Verhalten oberhalb der Kristallitschmelztemperatur induziert. Demnach sollte die Vernetzung zu einer erhöhten Steifigkeit des Kunststoffes während der Aufheizphase des Thermoformprozesses führen und zu starkem Durchhang in der Einspannung verhindern. Weiterhin bieten die durch Bestrahlung erzeugten Verzweigungen und Vernetzungspunkte das Potential, das dehnverfestigende Verhalten eines Polymers zu erhöhen. Dies zeigen von Chum [14]

durchgeführte temperierte Zugversuche an bestrahlten Polyethylenen, die stärkere Dehnverfestigung im vernetzten Zustand aufweisen. Die grundsätzliche Thermoformbarkeit von strahlenvernetztem Polyethylen demonstrierten Pausch und Wunsch [15] mittel Stempelumformung unterhalb der Kristallitschmelztemperatur.

3 MOTIVATION

Dem kleineren Verarbeitungsbereich teilkristalliner Thermoplaste im Thermoformen im Vergleich zu amorphen Thermoplasten stehen die herausragenden Vorteile technischer teilkristalliner Thermoplaste für spezielle Anwendungen gegenüber. Als Beispiel hierfür kann das im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen verwendete PA12 dienen, das sich neben einer für Polyamide sehr geringen Wasseraufnahme, durch sehr gute elektrische Eigenschaften, hohe Spannungsrissbeständigkeit, ausgezeichnete Schlagzähigkeit sowie gute Beständigkeit gegen Fette, Öle, Kraftstoffe oder Alkalien auszeichnet [16]. Damit ergeben sich für diesen Werkstoff potentielle Vorteile z.B. für elektronische Anwendungen im Kraftfahrzeug, bei dem es zu Kontakt mit unterschiedlichen Medien kommen kann.

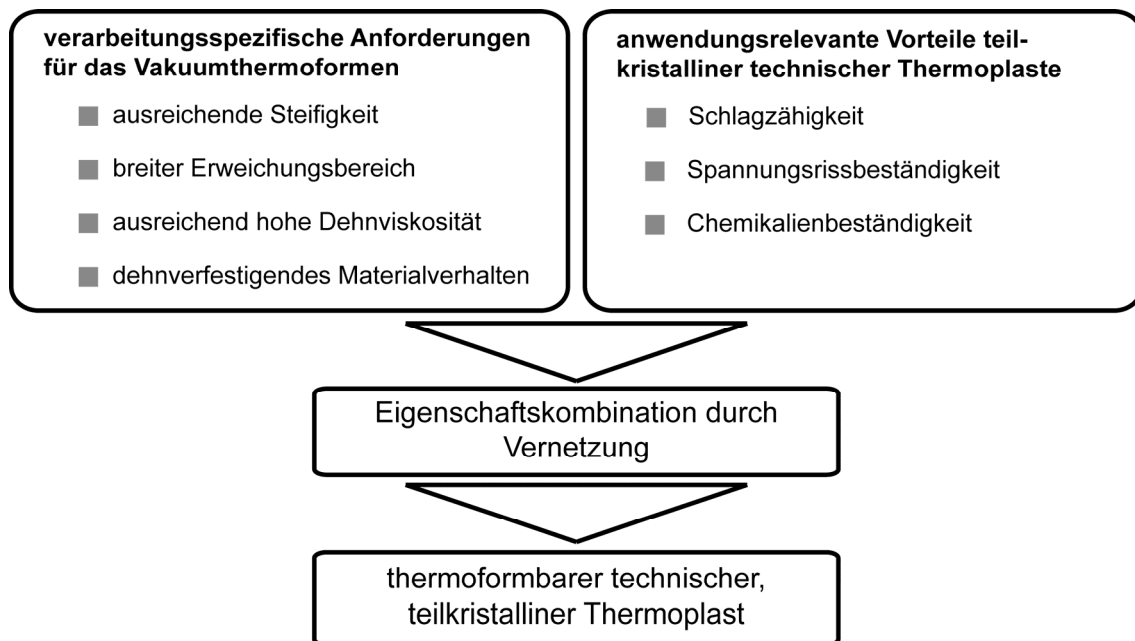


Bild 2: Kombination verarbeitungs- und anwendungsrelevanter Eigenschaften für das Vakuumthermoformen technischer Bauteile aus technischen teilkristallinen Thermoplasten

Die Modifikation technischer teilkristalliner Thermoplaste, wie. z.B. Polyamide, durch energiereiche Strahlung birgt das Potential, die oben genannten Eigenschaften für das Vakuumformen verfügbar zu machen, Bild 2. Dadurch können neue technische Anwendungen für Vakuumthermoformbauteile erschlossen werden.

4 EXPERIMENTELLES

4.1 Versuchsplanung

In diesem Beitrag soll das Potential der Elektronenstrahlvernetzung zur Verbesserung der Thermoformbarkeit teilkristalliner technischer Thermoplaste diskutiert werden. Hierzu wird ein teilkristallines Polyamid 12 (PA12) für Thermoformversuche sowie thermomechanische und rheologische Untersuchungen herangezogen.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die durchgeführten Untersuchungen. Die Verarbeitung des Kunststoffgranulates zu flächigen Halbzeugen erfolgte mittels Folienextrusion. Die Halbzeuge wurden durch Elektronenbestrahlung mit unterschiedlichen Dosen vernetzt. Untersucht wurden unbestrahlte und bestrahlte Folien im Vakuumthermoformprozess. Die Dicke der Folien betrug 0,6 mm, die Bestrahlungsdosis 66 kGy. Mit dem Ziel die Steifigkeit der Folien während der Aufheizphase des Thermoformens näherungsweise zu bestimmen, wurden die thermomechanischen Eigenschaften dieser Halbzeuge im Platte/Platte-Rheometer charakterisiert.

Werkstoff	PA12				
	0	15	33	66	
Bestrahlungsdosis [kGy]	0	15	33	66	
Foliendicke [mm]	0,6	0,3	0,3	0,3	0,6
Durchgeführte Untersuchungen					
Verarbeitungsanalyse	X				X
Platte/Platte-Rheometrie	X				X
Uniaxiale Dehnrheometrie	X	X	X	X	

Tabelle 1: Versuchsplan; X: durchgeführte Untersuchung

Dehnrheologische Untersuchungen zur Charakterisierung des Werkstoffverhaltens während der Formungsphase wurden an Halbzeugen mit den Bestrah-

lungsdosen 0, 15, 33 und 66 kGy durchgeführt. Um die Dehnviskosität bestrahlter Halbzeuge ermitteln zu können, mussten Folien von 0,3 mm Dicke verwendet werden, da dickere Folien während der Messungen aus den Einspannungen rutschten.

4.2 Werkstoffe und Verfahren

4.2.1 Verwendete Werkstoffe

Für die Halbzeugherstellung wurde ein kommerziell erhältliches strahlenvernetzbares PA12 der Firma Plastic Technology Service, Adelshofen verwendet. Der Werkstoff hat einen Anteil von 3,0 Gew.-% des Vernetzungsmittels Tri-allyl-iso-cyanurat (TAIC). Durch diese Additivierung ist laut Herstellerangaben eine optimale Vernetzung ab einer Bestrahlungsdosis von 50 kGy zu erreichen. Tabelle 2 gibt einen Überblick über das Eigenschaftsspektrum des Werkstoffes nach Herstellerangaben. Der Werkstoff wird bislang üblicherweise im Spritzguss verarbeitet, eignet sich durch seine thermomechanischen und viskosen Eigenschaften aber auch sehr gut für die Extrusion von Folien.

Eigenschaft	Einheit	Norm	Wert unbestrahlt	Wert, bestrahlt 66 kGy
PHYSIKALISCH				
Dichte	g/cm ³	ISO 1183	1,02	1,01
MECHANISCH				
Streckspannung	MPa	ISO 527-1/-2	46	51
Zug-Modul	MPa	ISO 527-1/-2	1304	1528
Reißdehnung	%	ISO 527-1/-2	180	350

Tabelle 2: Eigenschaftsspektrum des verwendeten PA12 nach Herstellerangaben

4.2.2 Probekörperherstellung

4.2.2.1 Folienextrusion

Die Herstellung folienförmiger Halbzeuge erfolgte im Flachfolienextrusionsverfahren mit Chill-Roll. Die Parameter der Folienextrusion sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die verwendete Flachfolienanlage bestand aus einem Einschnecken-extruder Collin E30M der Firma Dr. Collin, Ebersberg, mit einem Schneckendurchmesser von 30 mm und einem L/D-Verhältnis von 25,

einer Breitschlitzdüse von 250 mm Breite und einer Chill-Roll-Anlage Collin CR136/350. Es wurden Folien von 0,3 mm und 0,6 mm Dicke mit Abzugsgeschwindigkeiten von 2,4 m/min beziehungsweise 1,3 m/min hergestellt.

Temperatur Zone 1 (nahe Einzug)	[°C]	235
Temperatur Zone 2	[°C]	245
Temperatur Zone 3	[°C]	250
Temperatur Zone 4	[°C]	250
Düsentemperatur	[°C]	250
Chill-Roll Temperatur	[°C]	90
Schneckendrehzahl	[min ⁻¹]	75

Tabelle 3: Verarbeitungsparameter der Folienextrusion

4.2.2.2 Elektronenbestrahlung

Die Elektronenbestrahlung der extrudierten Folien wurde von der Firma Beta Gamma Service (BGS), Saal a.d. Donau, mit einem 5 MeV-Elektronenbeschleuniger durchgeführt. Als Bestrahlungsdosen wurden 15 kGy, 33 kGy und 66 kGy eingesetzt. Die Bestrahlungsdosis von 66 kGy wurde in zwei Einzelschritten zu je 33 kGy aufgebracht, um die thermische Belastung der Folienhalbzeuge gering zu halten.

4.3 Prüfmethoden

4.3.1 Gelwertanalyse

Die Bestimmung des Vernetzungsgrades erfolgte durch Gelwertanalysen. In Anlehnung an DIN 16892 wurden Abschnitte bestrahlter Folien sechs Stunden lang in dem Lösungsmittel für Polyamid - konzentrierte Ameisensäure - gekocht, die Lösung über ein Sieb mit der Maschenweite 0,12 mm und Drahtstärke 0,09 mm abgossen und die im Sieb verbliebene Masse getrocknet. Der Gelwert wurde als Quotient aus der nach dem Kochen und Trocknen zurückbleibenden Masse und der Ausgangsmasse der Probe bestimmt.

4.3.2 Verarbeitungsanalyse

Zur Beurteilung der grundsätzlichen Thermoformbarkeit von vernetztem und unernetztem PA12 wurden Thermoformversuche auf einer Vakuumthermoformanlage Berg Mini M3 der Firma Berg, Berlin, durchgeführt. Als Halbzeuge

für die Thermoformversuche wurden unbestrahlte sowie mit 66 kGy bestrahlte Folien verwendet. Die Dicke der Halbzeuge betrug 0,6 mm. Die Geometrie der verwendeten modularen Positivwerkzeuge ist in Bild 3 dargestellt. Die Einsätze aus sandgestrahltem Aluminium weisen eine mittlere Rauhtiefe R_z von 14 μm auf. Die Oberflächenverstreckverhältnisse (Oberfläche des Formteils im Verhältnis zur Oberfläche des eingespannten Halbzeuggereiches) der zylindrischen abgerundeten Einsätze von 1,3 bis 3,0 decken dabei einen weiten Bereich von Ziehverhältnissen ab. Die Werkzeugtemperatur lag, in Anlehnung an Angaben aus der Fachliteratur [17], bei allen durchgeführten Thermoformversuchen bei 70 °C.

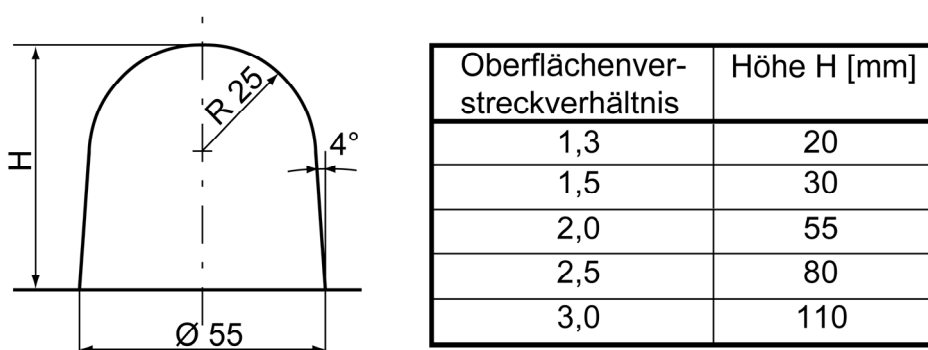


Bild 3: Thermoformwerkzeuggeometrien und zugehörige Oberflächenverstreckverhältnisse

Die Erwärmung erfolgte durch Quarzstrahler ober- und unterhalb des Halbzeuges. Die Halbzeugtemperatur wurde mit Thermoelementen auf der Ober- und Unterseite in Kombination mit einem Pyrometer bestimmt. Vor dem Thermoformen wurden die PA12-Folien für 16 Stunden bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Der Restfeuchtegehalt der Folien lag damit unter 0,15 Gew.-%.

Um die Dehnungsverteilung der Formteile bestimmen zu können, wurde ein Raster mit 10 mm Linienabstand auf die Halbzeuge aufgebracht. Aus dem Linienabstand in radialer Richtung nach dem Thermoformen wurden die lokalen Dehnungen in radialer Richtung rechnerisch ermittelt.

4.3.3 Analyse der Halbzeugeigenschaften

4.3.3.1 Thermomechanische Halbzeugeigenschaften

Die Steifigkeit der Proben während der Aufheizphase des Thermoformens wurde näherungsweise mit einem Rheometer AR2000 der Firma TA Instruments charakterisiert. Hierzu wurden in einem Platte/Platte-Aufbau Temperaturrampen mit einer Heizrate von 3 K/min unter oszillierender Scherbelastung bei einer Frequenz von 1 Hz und einer Deformation von 0,2 % durchgeführt. Die Auswer-

tung der Messungen erfolgte anhand der hierüber ermittelten Speicher- und Verlustmodulkurven.

4.3.3.2 Dehnrheologische Halbzeugeigenschaften

Die uniaxiale Dehnaviskosität der Halbzeuge oberhalb der Kristallitschmelztemperatur wurde mit einem ARES-EVF ermittelt. Das ARES-EVF ist ein Rheometereinsatz der Firma TA Instruments, der die Messung der uniaxialen Dehnaviskosität nach dem Prinzip der rotierenden Klemmen nach Meissner [18] erlaubt. Im Gegensatz zum originalen Aufbau des Meissner-Rheometers wird die Probe hier auf zwei Zylinder aufgewickelt [19], Bild 4.

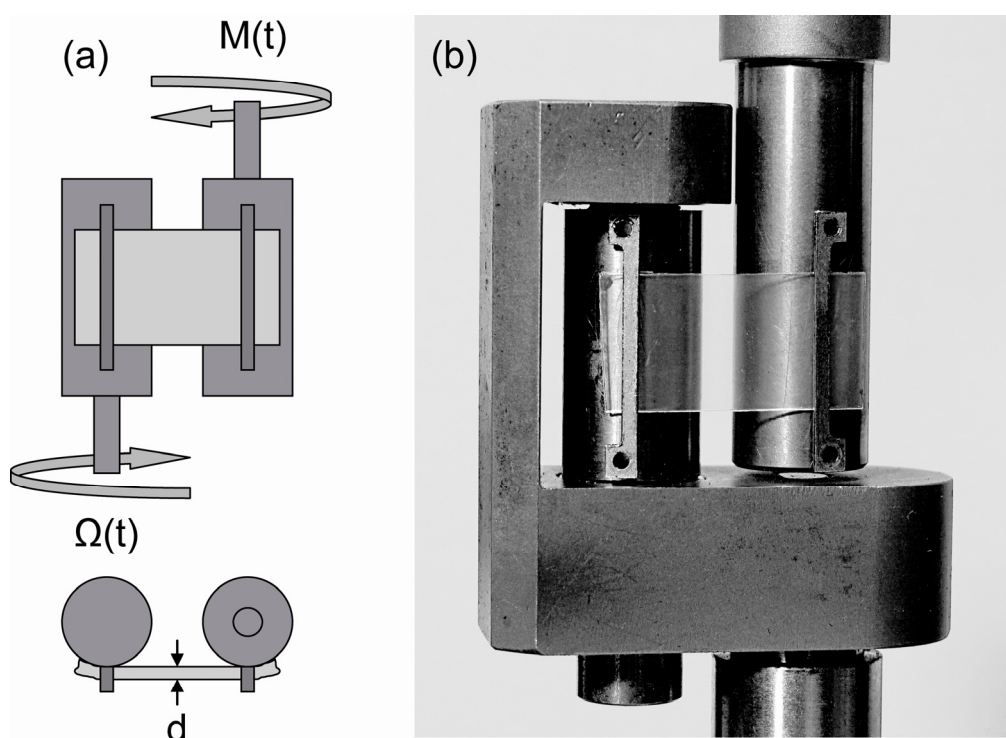


Bild 4: Prüfaufbau zur Ermittlung der uniaxialen Dehnaviskosität

- (a) schematische Darstellung; vorgegebene Winkelgeschwindigkeit $\Omega(t)$, gemessenes Drehmoment $M(t)$, Probendicke d
 (b) Fotografie des Prüfaufbaus mit eingespannter Probe

Proben von 20 mm Länge und 10 mm Breite wurden aus extrudierten Folien herausgeschnitten, wobei die Längsrichtung der Proben stets mit der Extrusionsrichtung der Folien übereinstimmt. Die Messung der uniaxialen Dehnaviskosität erfolgte demnach in den hier durchgeführten Untersuchungen stets in Extrusionsrichtung. Die mittlere Dicke der Proben betrug 0,543 mm für unbestrahltes und 0,307 mm für bestrahltes PA12. Aufgrund der hohen Dehnaviskosität von bestrahltem PA12 im Bereich der Messtemperaturen wurden

dünnere Folien verwendet, um zu verhindern, dass die Proben im Rheometer aus den Einspannungen rutschen.

Um die thermische Ausdehnung beim Aufheizen der Proben auf die Messtemperatur bei den dehnrheologischen Messungen zu berücksichtigen, wurden deren Dichten bestimmt. Die Dichten bei Raumtemperatur wurden mit einem Gaspyknometer Accu Pyc 1330 der Firma Micrometrics nach DIN EN ISO 1183-3 gemessen. Bei erhöhten Temperaturen wurden die Dichten aus pvT-Daten, die bei 200 bar und 400 bar mit einem pvT 100 der Firma SWO Polymertechnik ermittelt wurden, extrapoliert. Die Dichten unbestrahlter sowie mit verschiedenen Dosen bestrahlter Proben bei unterschiedlichen Temperaturen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Temperatur [°C]	Dichte [g cm ⁻³]			
	0 kGy	15 kGy	33 kGy	66 kGy
23	1,020	1,025	1,024	1,025
180	0,844	0,849	0,858	0,861
200	0,832	0,838	0,846	0,850
220	0,819	0,825	0,834	0,838
240	0,807	0,813	0,822	0,825
260	0,794	0,801	0,810	0,814

Tabelle 4: Dichte von PA12 für verschiedene Bestrahlungsdosen und Temperaturen

Die dehnrheologischen Messungen wurden auf einem ARES-LS2 der Firma TA Instruments unter Luftatmosphäre bei Messtemperaturen im Bereich von 180 °C bis 260 °C mit Henckydehnraten von 0,1 s⁻¹ bis 10 s⁻¹ durchgeführt. Die Aufheizzeit betrug bei diesen Messungen stets 360 s. Zur Auswertung der Messungen wurden Mittelwerte aus mindestens zwei reproduzierbaren Einzelmessungen gebildet, die im Folgenden dargestellt sind. Die Auswertung der Messungen erfolgte anhand transienter Dehnaviskositäten, der Spannungs-Dehnungskurven sowie des Drehmomentverlaufs.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1 Auswirkung energiereicher Strahlung auf den Gelwert

Die durch Elektronenbestrahlung der Folien erzielten Gelwerte für 15 kGy, 33 kGy und 66 kGy betragen 47 %, 58 % beziehungsweise 53 %. Demnach wurden durch die Bestrahlung Vernetzungsreaktionen zwischen den Makromolekülketten der Folien hervorgerufen. Dass der Gelwert für eine Bestrahlungsdosis von 66 kGy niedriger ausfällt als bei einer Dosis von 33 kGy, kann sowohl auf strahleninduzierten Abbau als auch auf die Ungenauigkeit des Messverfahrens, insbesondere durch das Abgießen über das Sieb, zurückzuführen sein.

5.2 Einfluss der Vernetzung auf den Thermoformprozess

Das aus experimentellen Prozessstudien des Thermoformens ermittelte Verarbeitungstemperaturfenster, in dem eine vollständige Abformung der Werkzeuggeometrien mit strahlenvernetzten Halbzeugen möglich ist, zeigt Bild 5. Als Bewertungskriterium wurde für die Untergrenze der Thermoformtemperatur eine scharfe Abformung der Werkzeuggeometrie, für die Obergrenze der Beginn von Rissbildung im Bauteil festgelegt.

Die Untergrenze steigt mit dem Verstreckverhältnis an, wogegen die Obergrenze mit zunehmendem Oberflächenverstreckverhältnis absinkt. Bei Verwendung des Werkzeugeinsatzes mit einem Ziehverhältnis von 3,0 kam es stets zum Reißen des Halbzeuges. Das Verarbeitungstemperaturfenster bestrahlter PA12-Halbzeuge ist mit 40 °C bis 100 °C je nach Verstreckverhältnis sehr breit, was auf einen sehr robusten Thermoformprozess bei der Verwendung vernetzter Halbzeuge hindeutet.

Im Gegensatz hierzu konnte für unvernetzte Kunststofffolien keine scharfe Abformung der Werkzeugkonturen erreicht werden. Unbestrahlte Halbzeuge konnten nicht bis zur Kristallitschmelztemperatur T_m erhitzt werden, da die Folie durch zu großen Durchhang in der Thermoformanlage zerstört wird. Unterhalb der Kristallitschmelztemperatur sind die Folien aufgrund des durch den Atmosphärendruck begrenzten Umformdruckes nicht thermoformbar.

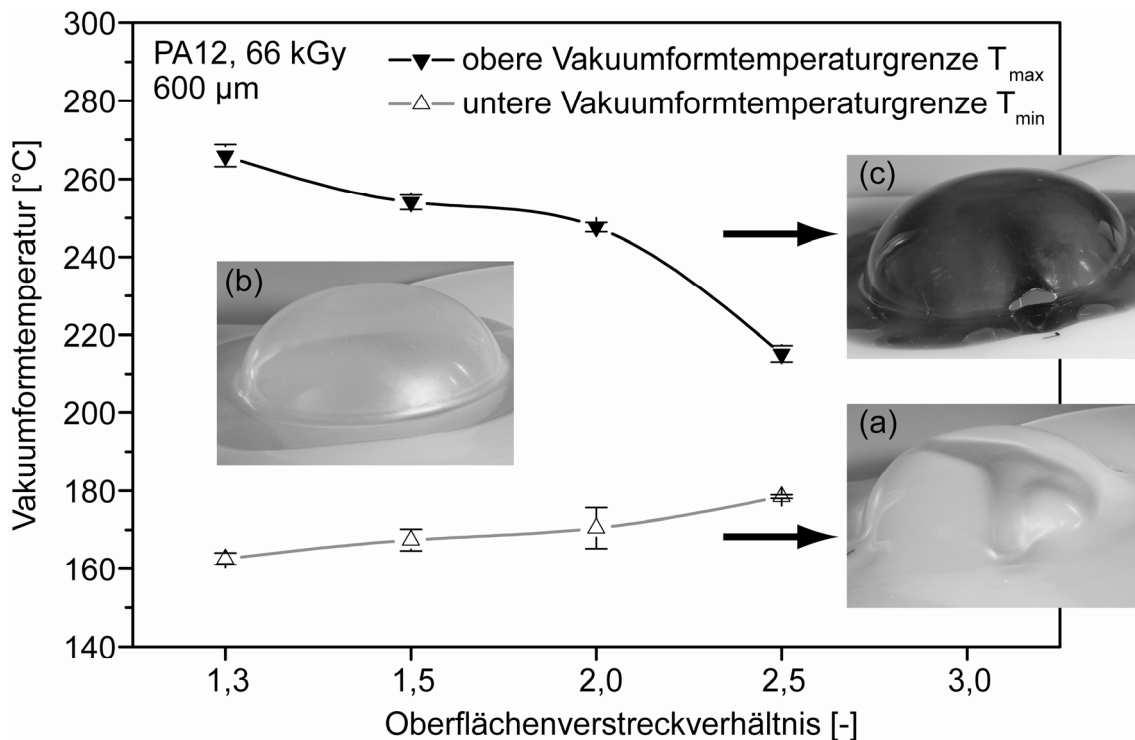


Bild 5: Verarbeitungstemperaturfenster für das Thermoformen von strahlenvernetztem PA12 mit unterschiedlichen Oberflächenverstreckverhältnissen

- (a) unvollständige Ausformung
- (b) vollständig ausgeformtes Teil
- (c) Rissbildung im Halbzeug

Der Einfluss der Vakuumformtemperatur innerhalb des Verarbeitungstemperaturfensters strahlenvernetzter PA12-Halbzeuge auf die resultierenden Dehnungen im Formteil ist für ein Oberflächenverstreckverhältnis von 1,5 in Bild 6 dargestellt. Wie die Messungen zeigen, besteht kein signifikanter Einfluss der Temperatur auf die Dehnungsverteilung im Formteil.

Für Werkzeugeinsätze mit unterschiedlichen Oberflächenverstreckverhältnissen zeigt Bild 7 die erzielten Dehnungen in thermogeformten Teilen. Wie zu erwarten, sind sowohl die mittleren als auch die maximalen Dehnungen für Werkzeugeinsätze mit größeren Verstreckverhältnissen höher. Hieraus erklärt sich der Verlauf der unteren Vakuumformtemperaturgrenze des Verarbeitungstemperaturfensters in Bild 5. Um höhere Verstreckverhältnisse bei gegebenem Atmosphärendruck im Vakuumthermoformen zu erreichen, muss die Verformbarkeit des Halbzeuges durch Erhöhung der Temperatur gesteigert werden.

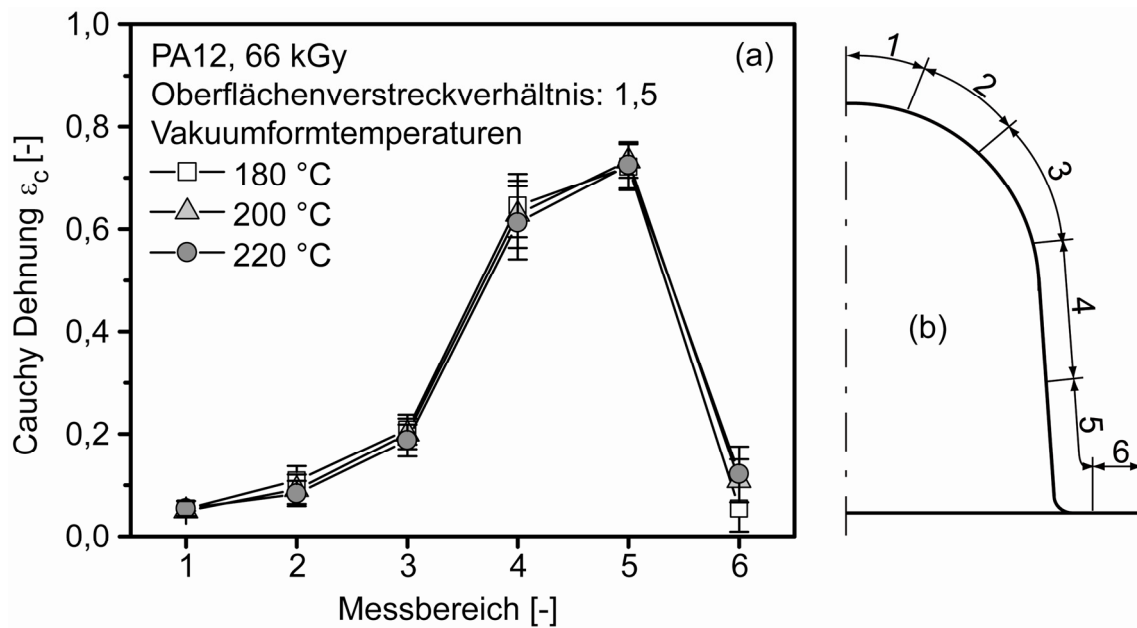


Bild 6: Einfluss der Vakuumformtemperatur auf die Dehnungsverteilung in thermogeformten Bauteilen aus strahlenvernetztem PA12

- (a) Cauchy Dehnungen einer 600 μm dicken PA12-Folie nach dem Thermoformen
- (b) Messbereiche der Dehnungen in den Formteilen

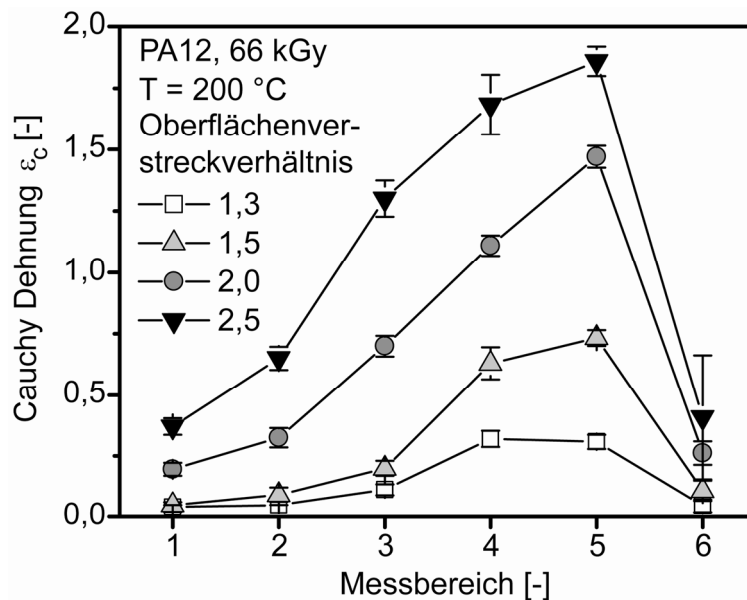


Bild 7: Dehnungsverteilungen in thermogeformten Bauteilen aus strahlenvernetztem PA12 für Thermoformwerkzeuge mit unterschiedlichen Oberflächenverstreckverhältnissen

5.3 Thermomechanische Halbzeugeigenschaften

Die Speicher- und Verlustmoduli von unvernetztem sowie von mit 66 kGy vernetztem PA12 wurden von unterhalb bis etwa 100 °C oberhalb des Kristallitschmelzbereiches von PA12 bestimmt, Bild 8. Durch die kovalenten Bindungen zwischen den Makromolekülen weist strahlenvernetztes PA12 oberhalb der Kristallitschmelztemperatur einen deutlich höheren Speichermodul auf als das unvernetzte. Die vernetzte Schmelze verhält sich gummi-elastisch und besitzt einen beinahe konstanten Speichermodul bis zu einer Temperatur von ca. 250 °C. Unter Annahme von inkompressiblen Materialverhalten kann aus dem in Bild 8 dargestellten Schubmodul der E-Modul berechnet werden. Oberhalb des Schmelzbereiches ergibt sich für vernetztes PA12 ein E-Modul von ca. $3 \cdot 10^5$ Pa, was nahe am idealen E-Modul für das Vakuumformen nach Hylton [3] von 10^6 Pa liegt. Der niedrige Speichermodul von unter 10^3 Pa von unvernetztem PA12 kann als Ursache für den starken Durchhang der Folie in der Einspannung beim Aufheizen gesehen werden.

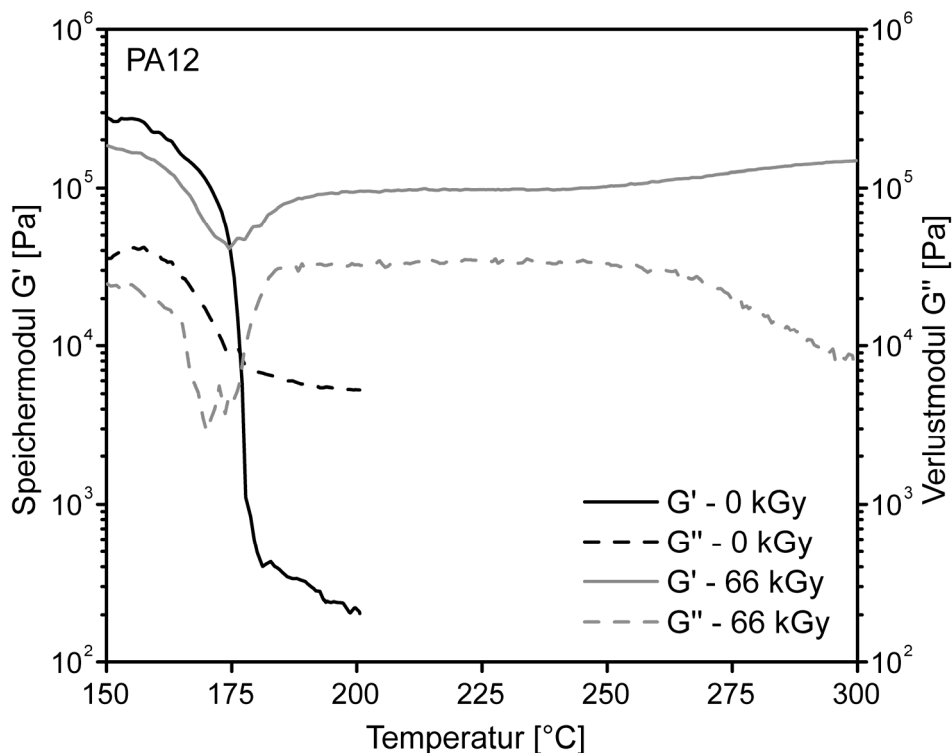


Bild 8: Temperaturabhängiger Speicher- und Verlustmodul von unvernetztem und strahlenvernetztem PA12

5.4 Dehnrheologische Halbzeugeigenschaften

5.4.1 Reproduzierbarkeit und Korrektur der Dehnaviskositätsmessungen

Exemplarisch für die durchgeführten dehnrheologischen Messungen ist in Bild 9 ein typischer Datensatz der Dehnaviskosität einer strahlenvernetzten Folie dargestellt. Der Vergleich zweier Einzelmessungen zeigt die sehr gute Reproduzierbarkeit der Versuche. Weiterhin wird aus dem Verlauf der uniaxialen Dehnaviskosität deutlich, dass Dehnverfestigung in Form eines stetigen Anstiegs der Kurve und dem Fehlen eines stationären Plateaus auftritt.

Darüber hinaus wurde ein linearer Verlauf der Viskositätskurven bei großen Dehnungen festgestellt. In Bild 9 ist zudem der Verlauf des im Rheometer gemessenen Drehmomentes dargestellt. Vom Beginn des linearen Verlaufs der Viskosität an kommt es zu keiner Änderung im Drehmoment mehr. Es wird vermutet, dass es sich bei diesem Effekt um ein Messartefakt handelt, das auf dem Verstrecken von Material außerhalb des Messbereiches zwischen den Walzen des ARES-EVF in Folge starker Dehnverfestigung beruht. Demnach kommt es im Messbereich ab Beginn des linearen Kurvenverlaufes zu keinem weiteren Anstieg der Spannung bis zum Bruch der Probe. Daher wurde der lineare Bereich der Viskositätsverläufe aus den im Folgenden gezeigten Messdaten entfernt.

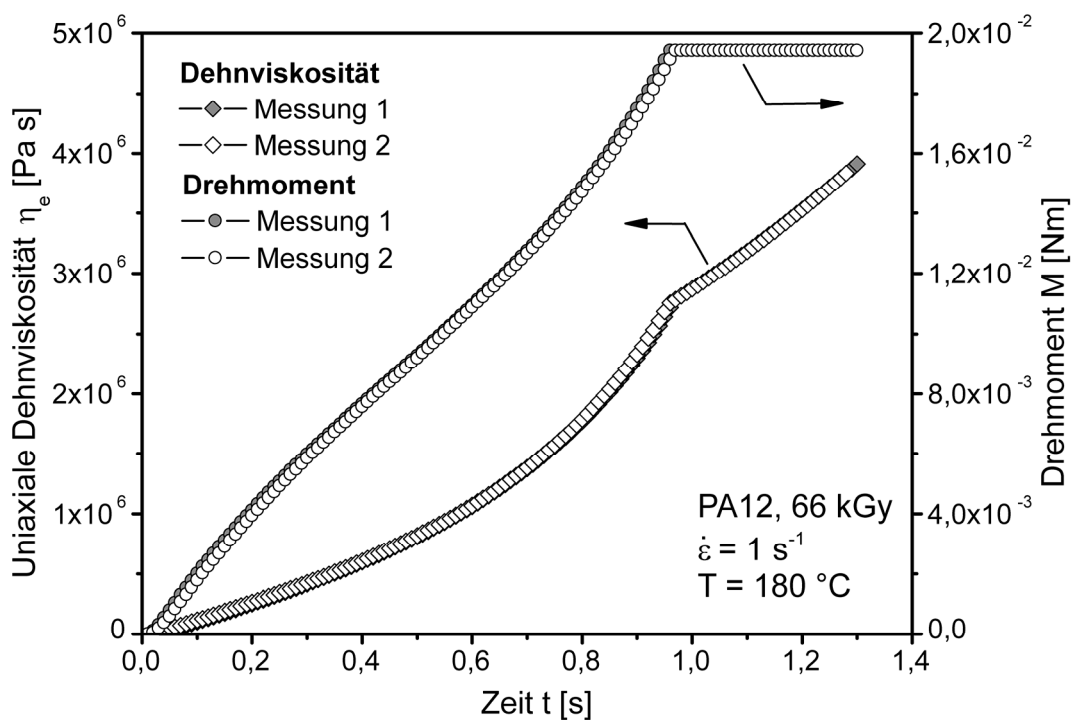


Bild 9: Reproduzierbarkeit und Messartefakt der Dehnaviskositätsmessungen

5.4.2 Einfluss der Temperatur auf die Dehnviskosität

Die Dehnviskosität von Polymerschmelzen zeigt im Allgemeinen eine starke Temperaturabhängigkeit. Für mit 66 kGy strahlenvernetztes PA12 besteht nur ein geringer Einfluss der Messtemperatur auf die uniaxiale Dehnviskosität, Bild 10. Die Viskosität nimmt leicht mit steigender Temperatur ab. Die geringe Temperaturabhängigkeit liefert die Erklärung für die Unabhängigkeit der Dehnungsverteilung in Thermoformteilen mit unterschiedlicher Vakuumformtemperatur, Bild 6. Weiterhin weist dies darauf hin, dass das Dehnverhalten der vernetzten Schmelze vom Verstrecken des polymeren Netzwerks und nicht von Kettenverschlaufungen oder dem Abgleiten von Makromolekülen aneinander dominiert wird.

Weiterhin tritt eine Abnahme der Bruchdehnung mit steigender Messtemperatur auf. Während bei Messungen im Bereich von 180 °C bis 220 °C keine Auswirkung der Temperatur auf die erreichbaren Dehnungen auftritt, kommt es bei Temperaturen oberhalb 220 °C zu einer deutlichen Abnahme der Bruchdehnung. Dies kann auf thermische und thermooxidative Abbauprozesse bei erhöhten Temperaturen zurückgeführt werden. Zudem erklärt der Rückgang der Bruchdehnung den Verlauf der oberen Umformtemperaturgrenze in Bild 5. Die bei höheren Oberflächenverstreckverhältnissen notwendigen Dehnungen können bei hohen Vakuumformtemperaturen aufgrund der geringeren Bruchdehnung nicht erreicht werden.

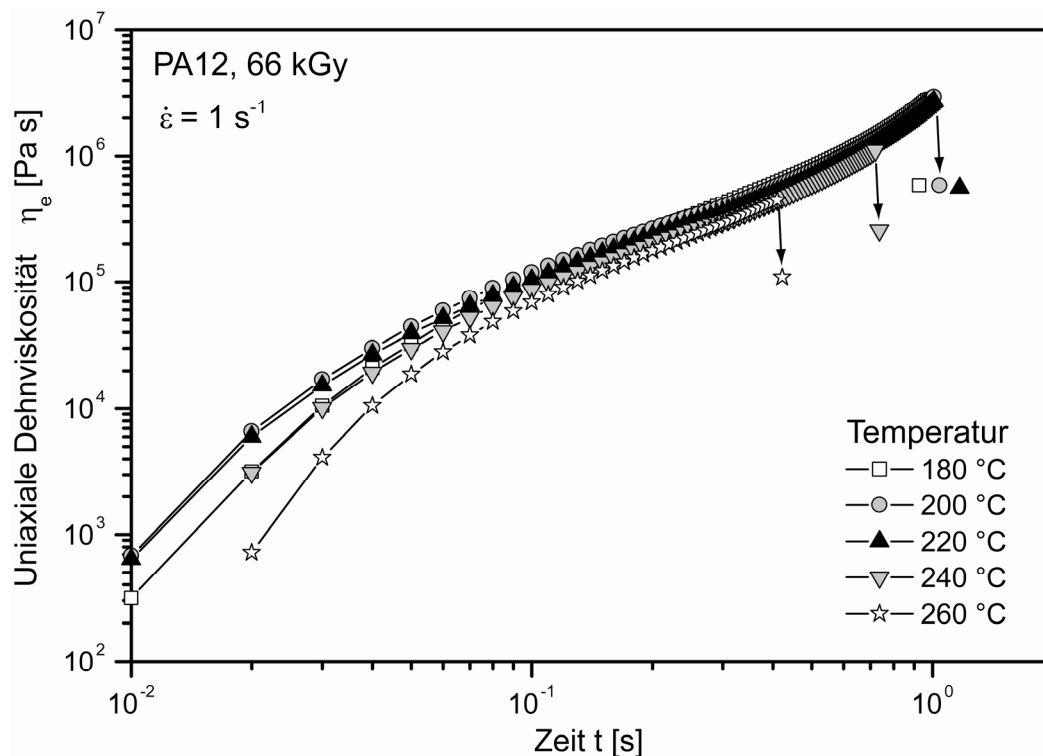


Bild 10: Transiente uniaxiale Dehnviskosität von strahlenvernetztem PA12 für unterschiedliche Temperaturen; Pfeile zeigen Bruch der Proben an

5.4.3 Einfluss der Dehnrates auf die Dehnviskosität

Anhand der Dehnviskositätskurven für unterschiedliche Dehnraten wird deutlich, dass sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Deformationsgeschwindigkeiten Dehnverfestigung auftritt, Bild 11. Betrachtet man den Spannungs-Dehnungsverlauf anstelle der transienten Viskosität, so erweist sich das Dehnverhalten als dehnratenunabhängig, Bild 12.

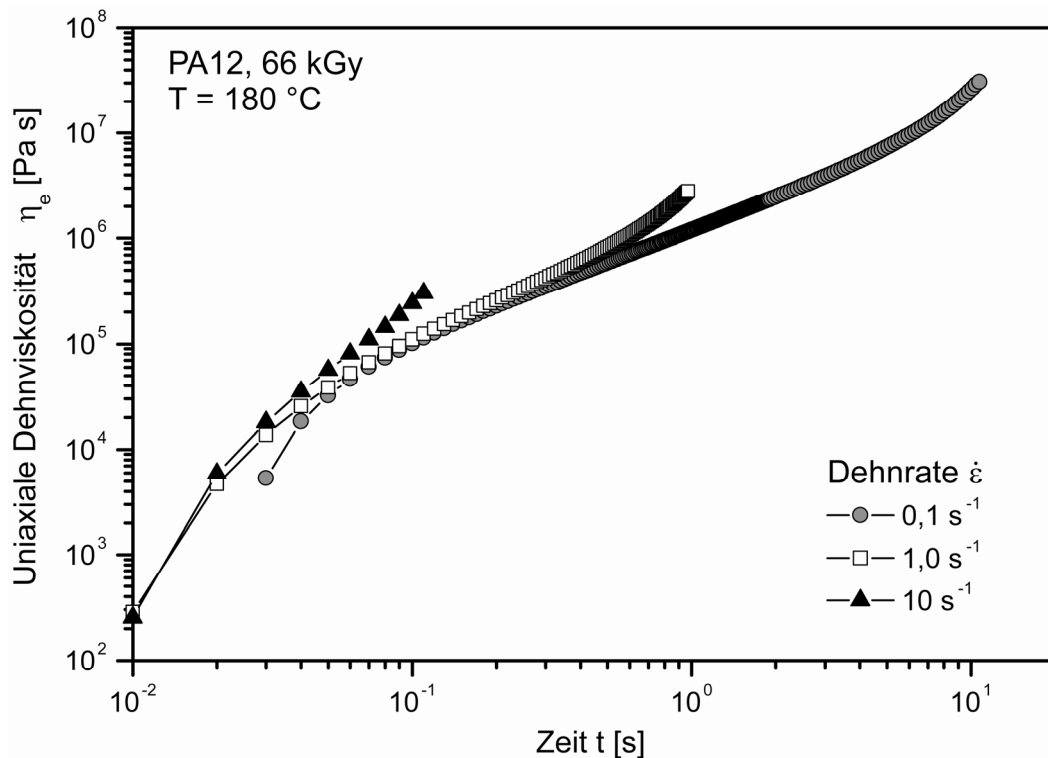


Bild 11: *Transiente uniaxiale Dehnviskosität von strahlenvernetztem PA12 für unterschiedliche Henckydehnraten*

Die Aufwärtskrümmung der Spannungs-Dehnungskurven entspricht dem Dehnverhalten von Elastomeren, wie es von Treloar [20] beschrieben wird. Dies kann durch die starke Ähnlichkeit von vulkanisiertem Gummi und einer vernetzten thermoplastischen Schmelze erklärt werden. Wie Gummi besteht eine vernetzte Schmelze aus einem weitmaschigen dreidimensionalen Netzwerk mit schwachen sekundären Kräften. Eine mögliche Erklärung für die beobachtete Dehnverfestigung ist daher die Annäherung an die begrenzte Dehnbarkeit des molekularen Netzwerks bei großen Dehnungen, wie es bereits für vulkanisierten Gummi beschrieben wurde [20].

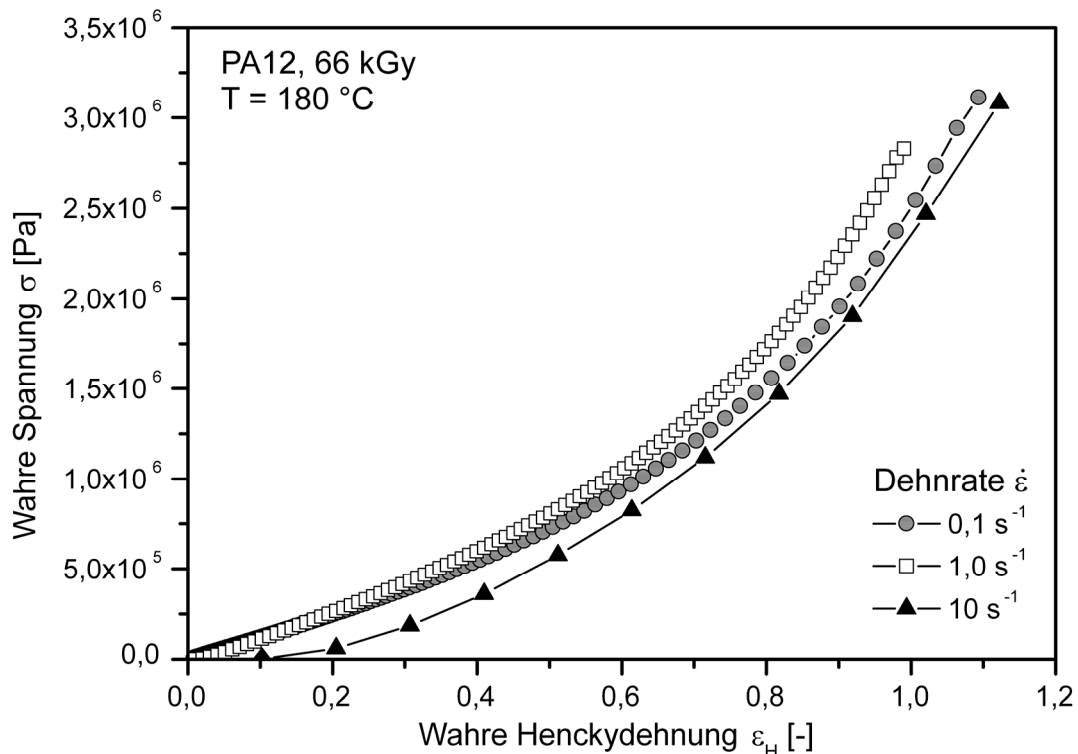


Bild 12: *Wahrer Spannungs-Dehnungs-Verlauf von strahlenvernetztem PA12 für unterschiedliche Henckydehnraten*

5.4.4 Einfluss der Bestrahlungsdosis auf die Dehnviskosität

Die Dehnviskosität von unvernetzten sowie von mit unterschiedlichen Dosen bestrahlten PA12-Folien ist in Bild 13 dargestellt. Unbestrahltes PA12 weist eine Dehnviskosität von 10^3 bis 10^4 Pas auf, welche für das Thermoformen als sehr niedrig angesehen werden muss. In Folge der Deformationsbehinderung durch die Vernetzung liegen die Viskositäten bestrahlter Proben zwei bis drei Größenordnungen höher.

Mit steigender Bestrahlungsdosis nimmt die Bruchdehnung der Proben signifikant ab. Eine Dosis von 66 kGy führt im Vergleich zu 33 kGy zu einer geringeren Bruchdehnung, obwohl Gelwerte von 58 % für 33 kGy und 53 % für 66 kGy gemessen wurden, die ein Maß für die Menge miteinander vernetzter Makromoleküle darstellen. Wie bereits erwähnt, kann die Gelwertanalyse jedoch insbesondere durch das Abgießen über das Sieb mit Ungenauigkeiten verbunden sein. Die Dehnviskositätsmessungen weisen darauf hin, dass die höhere Bestrahlungsdosis möglicherweise die Netzwerkdicke beeinflusst, was zu stärkerer Dehnverfestigung und reduzierter Dehnbarkeit der Proben führen kann.

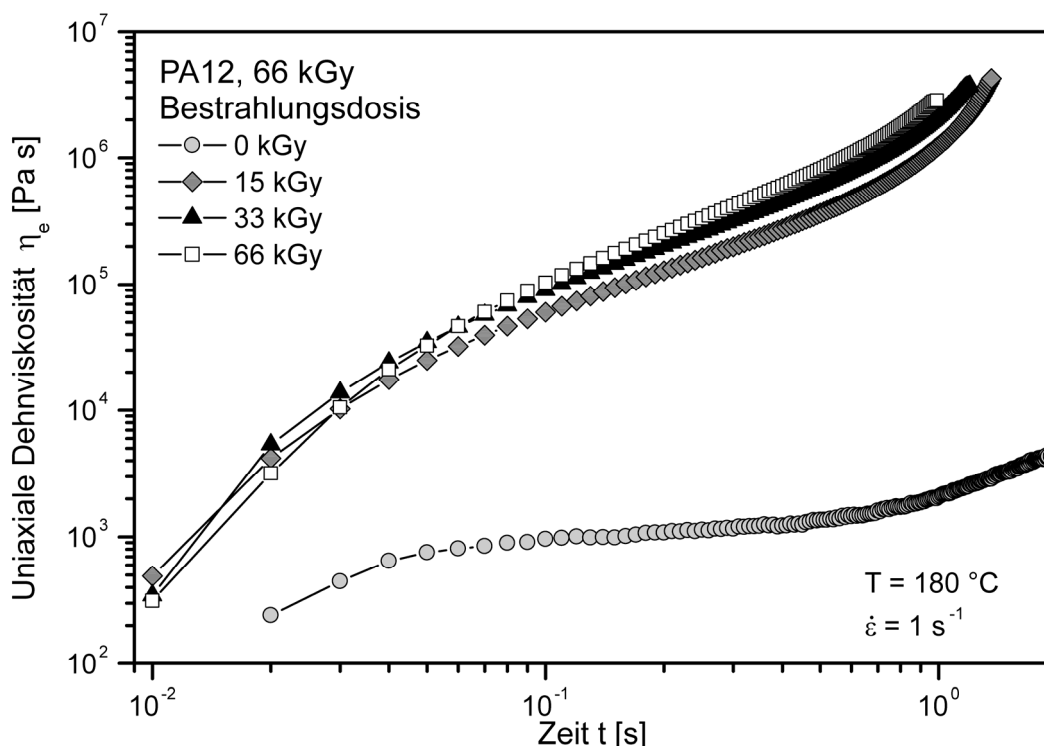


Bild 13: Transiente uniaxiale Dehnviskosität von unvernetztem und strahlenvernetztem PA12 mit unterschiedlichen Bestrahlungsdosen

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen erzielten Ergebnisse zeigen, dass das Thermoformen von strahlenvernetztem PA12 grundsätzlich möglich ist und gegenüber unvernetztem PA12 zu einer signifikanten Erweiterung des Prozessfensters führt. Die Bestrahlung verbessert die Verarbeitbarkeit des Polymers und gewährleistet einen außerordentlich robusten Thermoformprozess. Die Möglichkeit der Modifikation teilkristalliner technischer Thermoplaste wie PA12 durch Behandlung mit energiereicher Strahlung birgt das Potential in sich, neue, optimierte Werkstoffe für das Thermoformen technischer Formteile wie z.B. Motorabdeckungen, Schallschutzkomponenten, Strukturbauteile, Werkstückträger oder Gehäuse verfügbar zu machen.

Die hervorragende Thermoformbarkeit des bestrahlten Kunststoffes kann auf die vernetzungsbedingt erhöhte Steifigkeit während der Aufheizphase und den Dehnviskositätsverlauf beim Verstrecken des Halbzeuges zurückgeführt werden. Die Vernetzung führt zu einer deutlichen Erhöhung des Speichermoduls oberhalb der Kristallitschmelztemperatur, was das Aufheizen des Halbzeuges ohne starken Durchhang ermöglicht.

Die Dehnviskosität von mit 66 kGy vernetztem PA12 zeigt nur eine geringe Temperaturabhängigkeit, allerdings führen höhere thermische Belastungen zu

einem durch Abbau bedingten Rückgang der Bruchdehnung. Daher können mit erhöhten Vakuumformtemperaturen oberhalb von 220 °C nur geringere Verstreckverhältnisse erzielt werden. Der geringe Temperatureinfluss verdeutlicht das große Potential vernetzter Thermoplaste für einen robusten Thermoformprozess. Innerhalb des Dehnratenbereichs von $0,1 \text{ s}^{-1}$ bis 10 s^{-1} konnte kein signifikanter Einfluss der Dehnrates auf den Spannungs-Dehnungsverlauf vernetzter Proben ermittelt werden.

Niedrigere Bestrahlungsdosen führen zu Beginn der Dehnung zu niedrigeren Viskositäten, allerdings werden bei einer Messtemperatur von 180 °C mit den unterschiedlichen Dosen vergleichbare Viskositäten bei großen Dehnungen erreicht. Weiterhin führen geringere Bestrahlungsdosen zu höheren Bruchdehnungen, womit noch höhere Verstreckverhältnisse erzielt werden könnten. Die Verwendung geringer Bestrahlungsdosen ist von besonderem Interesse für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, da geringere Bestrahlungskosten anfallen und zusätzlich das Material recyclingfähig werden könnte, wenn die Dosis niedrig genug liegt.

7 DANKSAGUNGEN

Die Autoren danken dem Bayerischen Staatsministerium für Wirtschaft, Infrastruktur, Verkehr und Technologie für die Förderung der Arbeiten im Rahmen des Forschungsprojektes NW0707-0008 „Entwicklung strahlenvernetzter Flexfolien in Hybridgehäusen“ im Programm „Neue Werkstoffe in Bayern“ in Kooperation mit der Firma Jacob Plastics / Gassmann Kunststofftechnik. Weiterhin geht der Dank an die Firmen BGS, Saal a.d. Donau, und TA Instruments für die Unterstützung der Arbeiten.

Literatur

- [1] Throne, J.L.
Beine, J. Thermoformen, Werkstoffe – Verfahren – Anwendung
Carl Hanser Verlag, München, 1999
- [2] Gruenwald, G. Thermoforming – A Plastics Processing Guide
Technomic Publishing AG, Basel, 1998
- [3] Hylton, D. Laboratory Techniques for Predicting Material Thermoformability: A Review
Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers, 1991, S. 580 -583
- [4] Cormont, J.J.M. Differences between Amorphous and Crystalline Plastics with Respect to Thermoforming
Advances in Polymer Technology 5 (2003), S. 209 -218
- [5] Takahashi, M.
Isaki, T.
Takigawa, T.
Masuda, T. Measurement of biaxial and uniaxial extensional flow behavior of polymer melts at constant strain rates
Journal of Rheology, 37 (1993), S. 827 -846
- [6] Münstedt, H.
Kurzbeck, S.
Stange, J. Importance of Elongational Properties of Polymer Melts for Film Blowing and Thermoforming
Polymer Engineering and Science 46 (2006), S. 1190 -1195
- [7] Yamaguchi, M.
Ken-ichi, S. Enhanced Strain Hardening in Elongational Viscosity for HDPE/Crosslinked HDPE Blend. II. Processability of Thermoforming
Journal of Applied Polymer Science 86 (2002), S. 79 -83
- [8] Ramsey, R.
Hahnfeld, J.
Pike, W.
et al. The Effects of Branching, Molecular Weight and Molecular Topology on the Uniaxial Elongational Viscoelastic Properties of Atactic Polystyrene
Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers, 1996, S. 1124 - 1128

- [9] Münstedt, H.
Laun, H.M. Elongational properties and molecular structure of polyethylene melts
Rheologica Acta 20 (1981), S. 211 -221
- [10] Charlesby, A. Atomic Radiation and Polymers
Pergamon, Oxford, 1960
- [11] Bernstein, B.S.
O dian, G.
Orban, G.
Tirelli, S. Radiation Crosslinking of Nylon 66 and Poly(vinyl Alcohol)
Journal of Polymer Science: Part A 3 (1965),
S. 3405 -3412
- [12] Brocka, Z. Cross-Linking of Thermoplastics to Improve the Thermo-Mechanical Properties
Proceedings: 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society, 2005, S. 1657 - 1661
- [13] Brocka, Z. Werkstoff- und Einsatzpotential strahlenvernetzter Thermoplaste
Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2008
- [14] Chum, S.P. Effects of Vinyl Chain-Ends on the Melt Viscoelastic Properties of Radiation Crosslinked Polyethylene
Journal of Plastic Film and Sheeting 8 (1992),
S. 37 - 47
- [15] Pausch, R.
Wunsch, K. Thermoformung mit Strahlenvernetzung
Kunststoffe 91 (2001), S. 53 - 55
- [16] Becker, G.W.
Braun, D. Kunststoff Handbuch 3/4 Polyamide
Carl Hanser Verlag, München, 1998
- [17] Schwarzmann, P. Thermoformen in der Praxis
Carl Hanser Verlag, München, 1997
- [18] Meissner, J.
Hostettler, J. A new elongational rheometer for polymer melts and other highly viscoelastic liquids
Rheologica Acta 33 (1994), S. 1 - 21

- [19] Franck, A. Dehnviskosität von Polyolefinen und Polystyrol
Anwenderseminar Anwendungen der Thermischen
Analyse und Rheologie zur Charakterisierung von
Hochleistungswerkstoffen, Würzburger Tage 1998,
S. 101 - 110
- [20] Treloar, L.R.G. The Physics of Rubber Elasticity
Clarendon, Oxford, 1967

Stichworte:

Thermoformen, Thermoformbarkeit, Strahlenvernetzung, Polyamid, Dehnviskosität

Keywords:

Thermoforming, Thermoformability, radiation cross linking, polyamide, elongational viscosity

Autor/author:

Prof. Dr.-Ing. Dietmar Drummer
Dipl.-Ing. Andreas Seefried

Lehrstuhl für Kunststofftechnik
Universität Erlangen-Nürnberg
Am Weichselgarten 9
91058 Erlangen

E-Mail-Adresse: seefried@lkt.uni-erlangen.de
Webseite: www.lkt.uni-erlangen.de
Tel.: +49(0)9131/85297-18
Fax: +49(0)9131/85297-09

Herausgeber/Editor:

Europa/Europe
Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Gottfried W. Ehrenstein, verantwortlich
Lehrstuhl für Kunststofftechnik
Universität Erlangen-Nürnberg
Am Weichselgarten 9
91058 Erlangen
Deutschland
Phone: +49/(0)9131/85 - 29703
Fax.: +49/(0)9131/85 - 29709
E-Mail-Adresse: ehrenstein@lkt.uni-erlangen.de

Amerika/The Americas
Prof. Prof. h.c. Dr. Tim A. Osswald,
responsible
Polymer Engineering Center, Director
University of Wisconsin-Madison
1513 University Avenue
Madison, WI 53706
USA
Phone: +1/608 263 9538
Fax.: +1/608 265 2316
E-Mail-Adresse: osswald@engr.wisc.edu

Verlag/Publisher:

Carl-Hanser-Verlag
Jürgen Harth
Ltg. Online-Services & E-Commerce,
Fachbuchanzeigen und Elektronische Lizenzen
Kolbergerstrasse 22
81679 Muenchen
Tel.: 089/99 830 - 300
Fax: 089/99 830 - 156
E-mail-Adresse: harth@hanser.de

Beirat/Editorial Board:

Professoren des Wissenschaftlichen
Arbeitskreises Kunststofftechnik/
Professors of the Scientific Alliance
of Polymer Technology